

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України «КПІ»
Хіміко-технологічний факультет НТУУ «КПІ»

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ В ХІМІЇ, ТЕХНОЛОГІЯХ І СИСТЕМАХ СТАЛОГО РОЗВИТКУ

Київ 13-15 травня 2014 року

ЗБІРНИК НАУКОВИХ СТАТЕЙ

Четвертої міжнародної
науково-практичної конференції



Київ – 2014

УДК 004.94(082)
ББК 32.97я43
К63

Друкується за рішенням Вченої Ради Національного технічного університета України «Київський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України

Відповідальні за випуск
Т.В. Бойко
Ю.О. Безносик

Редакційна колегія

Кандидат технічних наук, доцент Бойко Т.В.
Кандидат технічних наук, доцент Безносик Ю.О.
Кандидат технічних наук, доцент Бугаєва Л.М.

Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2014: Збірник наукових статей Четвертої міжнар. наук.-практ. конф. – Київ: НТУУ «КПІ», 2014 – 326 с.

ISBN 978-617-696-221-2

Збірник містить наукові статті Четвертої міжнародної науково-практичної конференції «Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2014» за такими основними напрямками: комп'ютерна підтримка виробничих процесів, комп'ютерне моделювання хіміко-технологічних та біохімічних процесів і систем, комп'ютерне моделювання в хімії та комп'ютерні методи синтезу нових речовин, комп'ютерне моделювання природоохоронних процесів, сталий розвиток регіонів, комп'ютерно-інформаційні технології в багаторівневій вищій освіті.

Доповіді рецензовані і редактовані Програмним комітетом конференції КМХТ-2014.

ISBN 978-617-696-221-2

© Автори тез доповідей, 2014
© Національний технічний університет України
«КПІ», укладання, оформлення, 2014

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ В ХІМІЇ, ТЕХНОЛОГІЯХ І СИСТЕМАХ СТАЛОГО РОЗВИТКУ



Шановні колеги!

Дозвольте привітати учасників та гостей Четвертої міжнародної науково-практичної конференції «Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах сталого розвитку».

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 «КМХТ-2014», без сумніву сприятиме пошуку нових шляхів реформування та розвитку технологій. Сподіваюсь, 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.

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



Ректор НТУУ "КПІ",
Академік Національної академії наук України,
Заслужений діяч науки і техніки України,
доктор технічних наук, професор

ЗГУРОВСЬКИЙ Михайло Захарович



Шановні колеги!

Дозвольте привітати учасників та гостей Четвертої науково-практичної конференції
*«Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах сталого розвитку -
КХМТ-2014»*

Сучасні світові тенденції в галузі моделювання, дослідження та аналізу прикладних задач та інформаційних потоків, що виникають у різних сферах науки і техніки, передбачають розроблення нових нетрадиційних підходів з використанням сучасних інформаційних технологій. Розв'язуючи проблеми інформаційного суспільства, було б наївним покладати надію лише на потужність комп'ютерів та інші засоби інформатики. Постійне вдосконалення математичного моделювання та його впровадження у сучасні інформаційно-моделюючі системи — методологічний імператив. Лише його виконання дає можливість отримати таку необхідну високотехнологічну, конкурентоспроможну та різноманітну матеріальну й інтелектуальну продукцію. В цьому сенсі проведення таких професійних заходів як конференція «КХМТ-2014» сприятиме як пошуку нових шляхів розвитку технологій так і реформуванню існуючих. Ми сподіваємося, що представлені на конференції наукові і практичні роботи у галузі комп'ютерного моделювання технологічних, виробничих та природоохоронних процесів сприятимуть переходу до екотехнологій та сталого розвитку держави.

Бажаємо плідної спільної роботи, впевненості та успіхів у професійній діяльності.



В.о. завідувача кафедри кібернетики хіміко-технологічних процесів НТУУ «КПІ», доцент,
кандидат технічних наук

БОЙКО Тетяна Владиславівна

**КАФЕДРИ КІБЕРНЕТИКИ
ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ – 40 РОКІВ**

Квітка О. О.

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут», м. Київ, Україна
alkvi@ukr.net**

Кафедру кібернетики хіміко-технологічних процесів (КХТП) на хіміко-технологічному факультеті Київського політехнічного інституту офіційно було створено 10 січня 1974 року за наказом міністра вищої і середньої спеціальної освіти УРСР. Заснування кафедри стало підсумком майже дев'яти років плідної та напруженої праці невеликого колективу ентузіастів під керівництвом Алли Григорівни Бондар, що набирає сил на кафедрі технології неорганічних речовин та мінеральних добрид, яку очолював професор Олександр Сергійович Плигунов, ректор Київського політехнічного інституту.

А починалося все з того, що в 1965 році професор О.С. Плигунов, оцінюючи потребу народного господарства в спеціалістах нового профілю та перспективу її зростання, запровадив в КПІ підготовку фахівців за новою спеціальністю 0834 «Основні процеси хімічних виробництв та хімічна кібернетика». КПІ став другим ВНЗ в СРСР, де почалось навчання фахівців з цієї спеціальності. В 1967 році складний процес організації спеціальності та становлення майбутньої кафедри очолила А.Г.Бондар. Разом з молодими випускниками КПІ О.Т.Поповичем та І.О.Потяженком вона слухає лекції в Московському хіміко-технологічному інституті ім. Д.І.Менделєєва (МХТІ), запрошує читати лекції першим студентам спеціальності передових фахівців з МХТІ, шукає однодумців.

Перший випуск інженерів відбувся в 1971, а до 1974 року вже було випущено 4 групи фахівців спеціальності.

До першого складу кафедри, яку очолила Алла Григорівна Бондар, увійшли: доценти О.В.Сахненко, Г.О.Статюха, старші викладачі Р.Б.Медведєв, І.О. Потяженко, О.Т.Попович, асистенти О.В.Клименко, Ю.О.Безносик, Р.М. Колеснікова.

Маючи великий організаційний досвід та колосальну енергію, А.Г.Бондар зуміла в найкоротший строк згуртувати однодумців, які вчили студентів і вчилися самі. Результатом педагогічної діяльності кафедри стали курси лекцій, які викладались для студентів всіх спеціальностей ХТФ, – "Обчислювальна техніка в інженерних розрахунках" та "Математичне моделювання в хімічній технології".



O. С. Плигунов

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ В ХІМІЇ, ТЕХНОЛОГІЯХ І СИСТЕМАХ СТАЛОГО РОЗВИТКУ

Останній став настільки необхідним, що був підготовлений А.Г.Бондар як підручник (вийшов у 1973, а у 1974 р. нагороджений срібною медаллю ВДНГ СРСР). Завдяки методичній досконалості, доступності і простоті математичного фундаменту, цей підручник і досі користується попитом у студентів. Незабаром виходять підручники: "Планування експерименту в хімічній технології" (А.Г.Бондар, Г.О.Статюха, 1976), "Планування експерименту при оптимізації процесів хімічної технології" (А.Г.Бондар, Г.О.Статюха, І.О.Потяженко, 1980).

На кафедрі інтенсивно виконуються науково-дослідні роботи. В 1976 р. було створено галузеву науково-дослідницьку лабораторію (ГНДЛ) "Проектування типового програмного забезпечення" Мінхімпрому СРСР. Збільшення обсягу фінансування кафедри дозволило не тільки виконувати замови промисловості, але й суттєво нарощувати науковий потенціал кафедри, безперервно поповнювати її новими обчислювальними машинами та іншим обладнанням.

Співробітники ГНДЛ, більшість яких були випускниками кафедри, виконували найважливіші народногосподарські роботи, серед яких створення АСУ ТП виробництва аміаку з коксового газу на Новолипецькому металургійному заводі, варіант типового програмного забезпечення для керування технологічними об'єктами низькотемпературного розподілення газових сумішей; система керування процесом виробництва багатокомпонентного матеріалу в апаратах киплячого шару, де було вперше використаний для таких процесів апарат нечітких множин, бази знань та алгоритми управління на їх основі; підсистема автоматизованого проектування ЕКОЛОГІЯ у рамках САПР "ХІМПРОМ", за допомогою якої були спроектовані технологічні системи очистки стічних вод для хімічних підприємств. Остання розробка була відмічена дипломом МВ ССО УРСР за кращу наукову роботу (1981) та медаллю ВДНГ України (1989). Результати цих робіт відображені в монографіях «Системне проектування хіміко-технологічних комплексів» (1983) та «АСКТП в металургії» (1987) за участю Г.О.Статюхи та Р.Б.Медведєва, "Автоматизированное проектирование химико-технологических систем" (Г.А.Статюха, 1989 р.; в 1991 р. отримав премію КПІ).

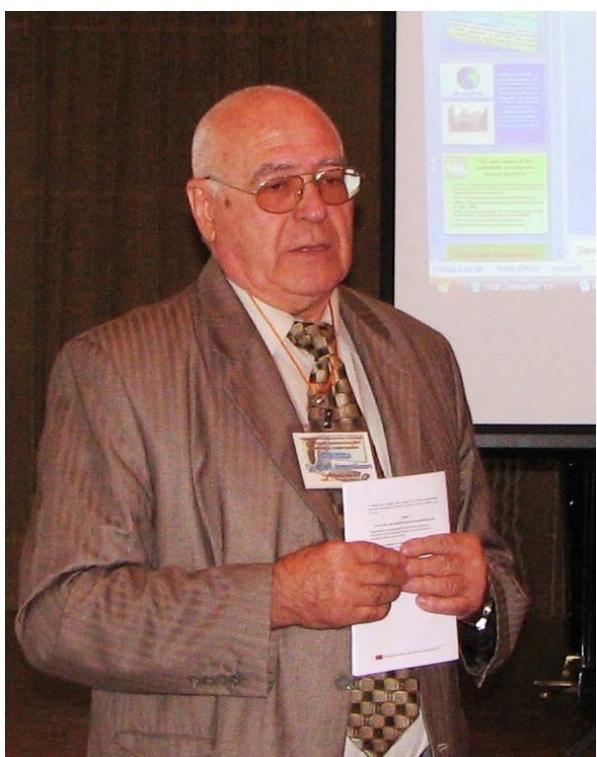
У 1981 році пішла з життя А.Г.Бондар і завідувачем кафедри призначається доцент Геннадій Олексійович Статюха. Він продовжив справу, розпочату А.Г.Бондар в організаційному, навчальному та науковому напрямках.



А.Г.Бондар

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ В ХІМІЇ, ТЕХНОЛОГІЯХ І СИСТЕМАХ СТАЛОГО РОЗВИТКУ

Науковий та навчальний досвід кафедри сприяв широкому залученню студентів до науково-дослідницької роботи і, як наслідок, – підвищенню якості їх фахової підготовки. Викладачами кафедри були підготовлені курси лекцій: "Методи кібернетики та системний аналіз" (доц. С.В.Брановицька, доц. Р.М.Колеснікова); "Математичне моделювання, розрахунок та оптимізація процесів хімічних виробництв" (доц. О.С.Корольов, ст. викл. О.Т.Попович); "Програмно-інформаційне забезпечення персональних ЕОМ" (доц. О.О.Квітка, доц. А.І.Ткачук); "Математичне моделювання та використання ЕОМ" (доц. О.О.Квітка, доц. А.І.Ткачук); "Автоматизація хімічних виробництв" (доц. С.Г.Бондаренко); "Автоматизація моделювання" (к.т.н. Є.М.Земляк); "Математичні моделі хіміко-технологічних процесів" (доц. О.С.Корольов, доц. Ю.О.Безносик, ст. викл. О.Т.Попович); "САПР в хімічній технології" (доц. Ю.О.Безносик); "Теорія та практика експерименту" (проф. Г.О.Статюха, доц. Р.М.Колеснікова); "Математичне матеріалознавство" (проф. Г.С.Яблонський та проф. Г.О.Статюха); "Управління ХТП" (проф. Р.Б.Медведев). Виходять підручники "Обчислювальна математика в хімії і хімічній технології" (С.В.Брановицька, Р.Б.Медведев, Ю.Я.Фіалков, 1986), який і досі є необхідним посібником для всіх студентів хіміків-технологів (перевидано в 2004 р. в новій редакції українською мовою); а також навчальний посібник "Автоматизированное моделирование непрерывных и периодических процессов и систем" (Е.М. Земляк, Г.А. Статюха, 1993).



Г.О.Статюха
На конференції КМХТ-2 (2012 р.)

З 1997 р. кафедра готує фахівців за спеціальністю "Хімічна інженерія та комп'ютерна хімія", а з 2000 року – за спеціальністю "Комп'ютерно-інтегровані процеси і виробництва".

І знову – розробка нових курсів лекцій, методичного забезпечення, постійна робота над підвищенням кваліфікації. Видано монографії "Інтелектуальні системи прийняття рішень при досліджені та проектуванні хіміко-технологічних процесів" (Г.О.Статюха, Ю.О.Безносик, Л.М.Бугаєва, 2004), "Аналіз сталого розвитку – глобальний і регіональний контексти" у 2-х частинах (наук. кер. М.З.Згурівський, Г.О.Статюха, І.М.Джигирей та ін., 2012); навчальні посібники "Аналіз та синтез хіміко-технологічних систем" (Л.М.Бугаєва, Ю.О.Безносик, Г.О.Статюха, 2006), "Рішення хіміко-технологічних задач із використанням програми Aspen Plus"

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ В ХІМІЇ, ТЕХНОЛОГІЯХ І СИСТЕМАХ СТАЛОГО РОЗВИТКУ

(Л.М.Бугаєва, Ю.О.Безносик, Г.О.Статюха 2007), "Планування оптимального експерименту" (Г.О.Статюха, Д.М.Складаний, О.С.Бондаренко, 2008), та "Керування хіміко-технологічними процесами" (Р.Б.Медведев, 2012), а також тексти лекцій "Інформаційні технології. 1:Основи інформатики" (Ю.О.Безносик, І.М.Джигирей, О.О.Квітка, Г.О.Статюха, 2007), Викладачами створюються електронні варіанти лекцій, методичних вказівок, які передаються студентам. У навчальних курсах використовуються програмні пакети, створені на кафедрі (MIORIT, STAR, STAU, STAT-SENS та інші.), а також пакети прикладних професійних та стандартних програм Windows, MathCad, MATLAB, GAMESS та ін.

Проф. Статюха Г.О. підготував та апробував на магістрах ПСА курс лекцій «Аналіз сталого розвитку суспільства» (2007р.). З 2008 року викладачі кафедри читають цей курс для магістрів всіх спеціальностей університету. Видано короткий термінологічний словник "Сталий розвиток" для магістрів усіх напрямів підготовки (М.З.Згурівський, Г.О.Статюха, І.М.Джигирей., НТУУ "КПІ", 2008) та курс лекцій "Основы устойчивого развития общества" (М.З.Згурівский, Г.А. Статюха, 2010).

Науковий та навчальний досвід кафедри зі сталого розвитку плідно використовується на міжнародному рівні. Так в 2008 році було створено Центрально-Східний Європейський Інститут Сталого Розвитку, метою роботи якого є впровадження навчальних та наукових розробок в життя таких країн як Росія, Польща, Білорусь, Україна. Директором цього Інституту призначено завідувача кафедри КХТП проф. Г.О. Статюху. Під керівництвом академіка М.З.Згурівського за участю фахівців КПІ, у тому числі і з кафедри КХТП, започатковано програму півторарічної підготовки магістрів зі сталого розвитку (ПСА).

Сьогодні кафедра кібернетики хіміко-технологічних процесів готує фахівців з напряму «Автоматизація і комп'ютерно-інтегровані технології», а також викладає загально-факультетські дисципліни: «Інформаційні технології», «Обчислювальна математика і програмування», «Комп'ютерна графіка» бакалаврського циклу підготовки та «Математичні методи оптимізації», «Математичне моделювання процесів і систем», «Основи наукових досліджень», «Математичне моделювання та застосування ЕОМ в хімічній технології» для магістрів загально університетської підготовки. З 2013 року підготований і почав викладатись новий курс (лекції та лабораторний практикум) «Автоматизовані системи управління технологічними процесами в хімічних виробництвах» (доц. С.Г.Бондаренко, ас. С.Л.Мердух) для спеціалістів ХТФ.

Рік тому, 17 грудня 2012 року пішов з життя Г.О.Статюха. Виконуючим обов'язки завідувача кафедри призначено доц. Т.В.Бойко.

За останній рік на кафедрі кібернетики ХТП було створено три нові спільні науково-навчальні лабораторії:

- Спільний Україно-Норвежський комп'ютерний клас дистанційного навчання на 8 комп'ютерів. Він призначений для проведення українськими викладачами on-line семінарів та консультацій як українським, так і норвезьким студентам, що навчаються в магістратурі університету м. Йовік (Норвегія) за спеціальністю "Стале виробництво" або вивчають дисципліну "Сталий розвиток". Класу присвоєно ім'я професора Г.О.Статюхи.
- Навчально-прикладний центр розробки стратегій керування хіміко-технологічними процесами – спільна лабораторія мікропроцесорної техніки кафедри кібернетики ХТП та фірми Honeywell Ukraine, яка

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ В ХІМІЇ, ТЕХНОЛОГІЯХ І СИСТЕМАХ СТАЛОГО РОЗВИТКУ

використовується у навчальному процесі для всіх студентів ХТФ та науково-дослідних роботах кафедри. В учебний процес впроваджено тренажерний комплекс для навчання студентів стратегіям керування сучасними хіміко-технологічними об'єктами.

- Спільна навчально-наукова лабораторія моніторингу екологічної сталості подвійного підпорядкування Світового центру даних з геоінформатики та сталого розвитку НТУУ "КПІ" та кафедри КХТП, для проведення фундаментальних та прикладних науково-дослідних робіт у галузі сталого розвитку. Лабораторія проводить навчальну та наукову роботу для вирішення актуальних наукових задач щодо оцінювання екологічної сталості та безпеки різномасштабних об'єктів, процесів, систем і територіальних утворень задля ефективного ухвалення рішень та керування.

З 2000 року кафедру поповнюють талановита молодь – її випускники. Захистили кандидатські дисертації О.В.Сангінова (2003), О.М.Жигір (2003), Д.М.Складанний (2003), А.М.Шахновський (2006), В.І.Бендюг (2006), І.М.Джигірей (2007), Н.Є.Теліцина (2009), С.О.Примиська (2011), А.О.Абрамова (2013).

Сьогодні на кафедрі працює 20 викладачів (1 професор, 13 доцентів, 3 старших викладачі, 3 асистенти).

Багаторічна успішна діяльність кафедри заклали основу унікальної наукової школи «Математичне і комп'ютерне моделювання хімічних і технологічних процесів та систем». Досягненням цієї школи є створення на базі системного підходу методології побудови математичних моделей технологічних систем різної природи, різного масштабу і для різних цілей. Академік В.В.Кафаров високо оцінив внесок наукової школи та кафедри в цілому в науку та освіту Росії та України.

Сфера сучасних наукових інтересів кафедри пов'язана з використанням методів моделювання та оптимізації технологій в хімічній та суміжних галузях промисловості за різними напрямками:

- *експериментально-статистичне моделювання* (проф. Г.О.Статюха, доц. Д.М.Складанний, ст. викл. Н.Є.Теліцина);
- *керування діючими промисловими системами* (проф. Р.Б.Медведев, доц. О.В.Сангінова, доц. С.Г.Бондаренко, ас. С.Л.Мердух);
- *підвищення якості продукції* (доц. Д.М.Складанний);
- *синтез оптимальних схем промислового водоспоживання та водоочищення* (доц. О.О.Квітка, доц. А.М.Шахновський, доц. І.М.Джигірей);
- *техногенна небезпечність промислових підприємств* (доц. Т.В.Бойко, доц. В.І.Бендюг, ст. викл. А.О.Абрамова, ас. Б.М.Комариста);
- *синтез складних технологічних систем* (доц. Ю.О.Безносик, доц. Л.М.Бугаєва, ст. викл. С.О.Примиська, ас. С.В.Плашихін);
- *математичне моделювання властивостей полімерів і полімерних систем* (доц. О.М.Жигір);
- *сталий розвиток суспільства* (проф. Г.О.Статюха, доц. І.М.Джигірей).

Кафедра є організатором Міжнародної науково-практичної конференції «Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах сталого розвитку», яка проводилася в 2008 р. (Черкаси), 2010 р. (Київ), 2012 р. (Рубіжне) і в якій брали участь вчені з України, Німеччини, Польщі, Росії, Угорщини, США, Норвегії.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ В ХІМІЇ, ТЕХНОЛОГІЯХ І СИСТЕМАХ СТАЛОГО РОЗВИТКУ

Кафедра підтримує тісне співробітництво з науковими школами Росії (РХТУ ім. Д.І.Менделєєва, Москва; СПбТУ, С-Петербург), Англії (UMIST, Манчестер), Німеччини (Університети Дортмунда і Дрездена), Польщі (Rzeszow Politechnica, Technical University of Wroclaw), США (University of Utah, Salt Lake City; University of Minnesota, Duluth; Washington University in St.Louis), Норвегії (Gjovik University), з інститутами НАН України (інститутом хімії поверхні, інститутом фізичної хімії, інститутом газу, інститутом хімії високомолекулярних сполук), а також з Південноукраїнською, Хмельницькою, Ровенською АЕС, ТОВ «Бетон-комплекс» (м. Київ), ЗАТ «Термінал М» (м. Київ), ТОВ HBO «Екософт» (м. Київ) та Honeywell Ukraine (м. Київ). Це дозволяє постійно знайомити студентів профільної спеціальності та аспірантів кафедри з досягненнями передової наукової та інженерної думки.

Залучення студентів до сучасної методології дослідження і проектування хімічних і технологічних систем, їхня особиста участь у розробці наукової тематики кафедри безумовно сприяє підвищенню якості їх освіти, полегшує входження в сучасний ринок з високими вимогами до спеціалістів та магістрів, підвищує їх кар'єрні можливості. Кафедрою випущено понад 800 фахівців, які успішно працюють на різних підприємствах технологічного профілю, в наукових установах, обчислювальних центрах, а в останній час – в комерційних та банківських структурах і не тільки в Україні, а й в багатьох країнах світу.

Кафедра пишається своїми випускниками такими, як: член-кореспондент НАН України д.х.н. С.М.Орлик (випуск 1976 р.) – зав. відділом інституту фізичної хімії НАНУ; д.т.н. Є.М.Земляк (1978) – провідний програміст (США); В.В.Конишев (1979) – директор Науково-виробничої фірми “Ірком-ЕКТ”; В.А.Барбаш (1980) – заступник проректора КПІ з наукової роботи; В.М.Червоній (1981) – народний депутат України 2 і 3 скликань, голова Рівненської обласної державної адміністрації (2004–2006); А.А.Плесконіс (1986) – один з керівників ТОВ “Кодак Україна”; Д.Г.Джангіров (1989) – відомий український журналіст, політолог; А.С.Прохоровський (1989) – директор торгівельно-виробничої фірми фірми “Интерон”; Г.В.Кублановський (1989) – генеральний директор компанії PROFIX, Д.Д.Морозов (1993) – технічний директор корпорації Парус та багатьма, багатьма іншими.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ В ХІМІЇ, ТЕХНОЛОГІЯХ І СИСТЕМАХ СТАЛОГО РОЗВИТКУ



Колектив кафедри кібернетики хіміко-технологічних процесів

40 років – не такий вже великий проміжок часу, порівнюючи з 115-річчям КПІ, але це – понад 800 підготованих фахівців (інженерів, спеціалістів, магістрів), велика кількість інженерних та наукових розробок, а для більшості викладачів кафедри це – все життя, присвячене своїй високій професії.

СЕКЦІЯ 1

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

СЕКЦИЯ 1

**КОМПЬЮТЕРНАЯ ПОДДЕРЖКА ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ
ПРОЦЕССОВ**

SECTION 1

COMPUTER SUPPORT OF PRODUCTION PROCESSES

УДК 66.011

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАК МЕТОД ПОВЫШЕНИЯ
ЭФФЕКТИВНОСТИ КОМПАУНДИРОВАНИЯ БЕНЗИНОВ**

Сахневич Б.В., Киргина М.В., Чеканцев Н.В., Иванчина Э.Д.

**КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЯК МЕТОД ПІДВИЩЕННЯ
ЕФЕКТИВНОСТІ КОМПАУНДУВАННЯ БЕНЗИНІВ**

Сахневич Б.В., Кіргина М.В., Чеканцев Н.В., Іванчина Е.Д.

**COMPUTER MODELING AS A METHOD OF INCREASING THE EFFICIENCY
OF GASOLINE BLENDING**

Sakhnevich B.V., Kirhhina M.V., Chekantsev N.V., Ivanchina E.D.

Национальный исследовательский

Томский политехнический университет, г. Томск, Российская Федерация

sugar92_bv@mail.ru

С использованием метода математического моделирования создан расширенный формализованный список из 110 компонентов, вносящих основной вклад в формирование октанового числа бензинов. В среде Borland «Delphi 7» разработан модуль автоматизированной обработки хроматограмм, позволяющий разрабатывать рецептуры смешения товарных бензинов и реагировать на изменение состава сырья.

Ключевые слова: Компаундирование, октановое число, бензин, данные хроматографического анализа, формализация, рецептура бензина, риформат, МТБЭ

З використанням методу математичного моделювання створений розширений формалізований список з 110 компонентів, що вносять основний внесок у формування октанового числа бензинів. У середовищі Borland «Delphi 7» розроблений модуль автоматизованої обробки хроматограм, що дозволяє розробляти рецептури змішання товарних бензинів і реагувати на зміну складу сировини.

Ключові слова: компаундування, октанове число, бензин, дані хроматографічного аналізу, формалізація, рецептура бензину, риформат, МТБЕ

The extended formalized set of 110 hydrocarbon components, key contributors in gasolines' octane number formation, was created with applying of mathematic modeling. The new module of automatic chromatographic analysis data was developed in Borland «Delphi 7» workspace. It provides to develop recipes of trade gasolines blending and helps to respond the changes of raw materials composition.

Keywords: compounding, octane number, chromatographic analysis data, formalization petrol recipes, reformat, MTBE

В условиях современной конкурентной экономики любое нефтеперерабатывающее предприятие ставит перед собой целью обеспечение внутреннего и внешнего рынка высококачественными моторными топливами при одновременном снижении издержек на их производство. При этом большое внимание

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

уделяется процессу компаундирования – процессу получения высокооктановых топлив путём смешения прямогонных фракций с компонентами вторичных процессов переработки нефти, а также с присадками и добавками.

Процесс компаундирования крайне сложен для оптимизации, что объясняется рядом факторов:

- наличием большого числа компонентов;
- отклонениями от аддитивности физико-химических свойств компонентов смесей;
- трудностью создания математических моделей, адекватных процессу в широком диапазоне изменения свойств компонентов;
- постоянным изменением состава сырья [1].

Использование метода математического моделирования на физико-химической основе, реализованного в виде компьютерной системы, позволит производить расчет наиболее целесообразных и экономически выгодных рецептур смешения компонентов для каждой партии бензина. Таким образом, задача повышения эффективности и оптимизации процесса компаундирования на любом предприятии является крайне актуальной как с точки зрения повышения качества продукции, так и с экономической точки зрения.

На кафедре Химической технологии топлива и химической кибернетики ТПУ предложен новый подход к расчету процесса приготовления товарных бензинов с использованием компьютерной моделирующей системы. Выявлено, что имеет место различие свойств индивидуальных компонентов в свободном состоянии и в смеси их с другими углеводородами, вследствие того, что атомы и молекулы взаимно влияют друг на друга, изменяя свои свойства. Проведенный анализ влияния межмолекулярных взаимодействий компонентов смеси на неаддитивность их свойств позволил учитывать особенности заводских технологий и состава перерабатываемого сырья [2, 3].

В модели процесса компаундирования учитывается неаддитивность физико-химических свойств углеводородных потоков в процессе их смешения, что приводит к изменению конечного октанового числа смеси:

$$O\chi_{cm} = \sum_{i=1}^n (O\chi_i \cdot C_i) + B; B = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=2}^n B_i B_j C_i C_j; B_i = \alpha \left(D_i / D_{max} \right)^n. \quad (1)$$

где $O\chi_{cm}$ – октановое число смешения бензинов; C_i – концентрация i -го компонента, отн. ед.; B_i , B_j – величины, характеризующие склонность i -й молекулы к межмолекулярному взаимодействию с j -й молекулой; α и n – кинетические параметры, определяющие интенсивность межмолекулярных взаимодействий в зависимости от дипольного момента D ; D_{max} – максимальный дипольный момент молекул углеводородов.

Однако неаддитивность при смешении проявляют не только углеводороды бензиновой фракции, но и добавки и присадки, вовлекаемые в процесс компаундирования, в силу их полярности. На основе механизма действия присадок, который заключается в разрушении пероксидов, была разработана математическая модель процесса компаундирования, учитывающая влияние антидетонационных присадок на прирост октанового числа базового бензина:

$$O\chi_i = O\chi_0 + \Pi \cdot \Delta O\chi_{max} \cdot (1 - e^{-K_{eff} \cdot C_{np}}); C_{np} = C_i / C_{max}. \quad (2)$$

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

где P – величина, характеризующая приемистость разного типа топлива к присадке; $K_{\text{эфф}}$ – коэффициент эффективности присадки; C_{np} – приведенная концентрация присадки, равная отношению концентрации присадки C_i к максимально допустимой концентрации присадки в бензине C_{max} .

На основе данной методики была разработана моделирующая система «Compounding», позволяющая рассчитать октановые числа товарных бензинов, полученных методом компаундирования.

Поскольку разработанная компьютерная моделирующая система предназначена для расчета процесса компаундирования различных нефтеперерабатывающих заводов, возникает объективная необходимость в формировании единой формы представления входной информации. Для этой цели в программе «Compounding» присутствует блок автоматизированной обработки хроматограмм, позволяющий автоматически систематизировать информацию о составах потоков, полученных после хроматографического анализа. В процессе систематизации происходит агрегирование компонентов, основным принципом которого является схожесть углеводородов по структуре и детонационной стойкости. Основой систематизации является список №1, содержащий 69 компонентов, распределение по группам которых представлено в табл. 1.

Таблица 1

Содержание блока автоматизированной обработки хроматограмм

Группы компонентов	Список №1	Список №2
н-парафины	8	10
и-парафины	36	39
Олефины	0	32
Нафтены	19	15
Ароматические соединения	9	14
ИТОГО	69	110

На основе данного списка происходит обработка данных хроматографического анализа, определение концентраций всех имеющихся углеводородов и дальнейший расчет октановых чисел потоков. Математическая модель данного процесса учитывает покомпонентный и групповой углеводородный состав и межмолекулярные взаимодействия компонентов смеси. Однако, как можно видеть в табл. 1, имеющийся список не содержит олефиновых углеводородов. Вместе с тем, олефины, молекулы которых также являются полярными, крайне склонны к межмолекулярным взаимодействиям, что приводит к отклонению от аддитивности октановых чисел смеси.

Важно отметить, что олефиновые углеводороды в значительных количествах содержатся в продуктах процессов глубокой переработки нефти, таких как каталитический крекинг и коксование, вовлечение которых в производство товарных бензинов растет с каждым годом. Например, содержание олефинов в бензинах каталитического крекинга может доходить до 40%, в свою очередь, бензины каталитического крекинга вовлекаются в процесс компаундирования в количестве порядка 20%.

Таким образом, олефины вносят существенный вклад в конечное октановое число бензина, которым нельзя пренебрегать. Учитывая это влияние, необходимым является расширение списка компонентов для формализованной обработки данных хроматографического анализа.

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

Процесс расширения списка компонентов для создания модуля автоматической обработки данных хроматографического анализа включал в себя следующие этапы:

Этап 1. Составление «глобального» списка.

На данном этапе был проведен анализ углеводородного состава потоков, вовлекаемых в процесс компаундирования на основе данных хроматографического анализа. В процессе исследования рассмотрены хроматограммы различных потоков, каждая из которых включала в себя список компонентов в порядке увеличения количества атомов углерода в молекулах.

Всего в анализ было включено 7 наиболее распространенных потоков, вовлекаемых в производство автомобильных бензинов: бензин каталитического риформинга с движущимся слоем катализатора (д/с); бензины каталитического крекинга №1 и №2; бензин каталитического риформинга с неподвижным слоем катализатора (н/с); алкилат; бензин газовый; изомеризат. Все вещества, встречающиеся в хроматограммах этих потоков, были сведены в общую таблицу.

Этап 2. Упорядочение списка.

Полученный «глобальный» список компонентов был упорядочен и формализован, исходя из групповой принадлежности углеводородов, в порядке увеличения числа атомов углерода. Концентрации компонентов, в различных потоках, были расположены по уменьшению.

Этап 3. Формализация компонентов.

На данном этапе работы был создан расширенный список компонентов, включающий в себя, помимо присутствовавших в нем ранее углеводородов также олефины.

Агрегирование компонентов осуществлялось на основе четырех критериев:

- групповая принадлежность углеводородов;
- близость концентраций;
- близость углеводородной структуры молекул;
- близость октановых чисел компонентов.

Имея в распоряжении список индивидуальных компонентов, число которых достигало двухсот, необходимо было формализовать их таким образом, чтобы список был минимально возможным по количеству компонентов, но вместе с тем позволяющим точно рассчитывать октановые числа потоков. Таким образом, был сформирован окончательный расширенный список компонентов, согласно которому будет происходить автоматизированная систематизация данных хроматографического анализа.

Список №2 включает в себя 110 компонентов, в том числе олефиновые углеводороды (табл. 1). На основе составленного набора компонентов был создан программный модуль автоматизированной обработки данных хроматографического анализа.

Основной блок программы разработан в среде Borland «Delphi 7», где имеется возможность разрабатывать удобный для пользователя интерфейс в короткие сроки, не теряя при этом его функциональности. При создании программного модуля применялись функциональные элементы String Grid, позволяющие хранить и обрабатывать информацию об углеводородах, входящих в состав потоков и их концентрациях, в виде таблиц.

С использованием разработанной моделирующей системы, дополненной блоком автоматизированной обработки хроматограмм, были разработаны рецептуры смешения бензинов марок Премиум-95 и Супер-98, соответствующие современным требованиям, предъявляемым к качеству бензинов классов Евро-3, Евро-4 и Евро-5 (табл. 2).

Таблица 2

Рецептуры смешения бензинов марок Премиум-95 и Супер-98

Потоки	Содержание потока, мас. %			
	Премиум-95		Супер-98	
	Евро-3	Евро-4	Евро-5	Евро-5
Риформат д/с №3	28	28	27	29
Алкилат №2	20	19	16	25
Бензин газовый	5	4	5	–
Бензин кат.крекинга №1	–	25	–	–
Бензин кат.крекинга №2	25	–	28	25
Изомеризат	22	20	20	15
МТБЭ	–	4	4	6
Характеристики бензина				
ОЧИ	95,9	95,2	95,9	98,2
Содержание бензола, мас. %	1	0,96	0,99	1,01
Содержание ароматики, мас. %	29,22	29,07	29,16	29,84
Содержание олефинов, мас. %	6,01	5,04	6,6	4,95

Основными критериями, согласно которым осуществлялась разработка рецептур смешения бензинов, являлись экологические требования, предъявляемые к различным маркам топлив, а также стоимость компонентов и наличие их на предприятии. Так, наиболее дорогостоящими являются продукты процессов алкилирования и изомеризации, однако они не содержат бензола, ароматических и олефиновых углеводородов, что делает их наилучшим сырьем для компаундирования.

При составлении рецептур бензинов вовлекалось как можно большее количество риформатов, вследствие их большого количества на предприятии, и наименьшее количество антидетонационных присадок, в частности, метилтретбутилового эфира (МТБЭ), в связи с высокой стоимостью и необходимостью экономии данного компонента.

Выводы

1. В ходе работы была создана методика агрегирования компонентов, входящих в состав бензинов, на основе групповой принадлежности углеводородов, близости углеводородной структуры молекул, а также октановых чисел и концентраций.
2. С использованием данной методики был составлен расширенный формализованный список, состоящий из 110 компонентов, вносящих основной вклад в формирование октанового числа бензинов. На основе списка был разработан модуль автоматизированной обработки данных хроматографического анализа, который в совокупности с программой «Compounding» позволяет точно рассчитывать детонационные характеристики бензина, реагировать на изменение состава сырья, а также варьировать рецептуры смешения и вырабатывать рекомендации по вовлечению в компаундирование различного по составу сырья.
3. Точность рецептур, разработанных использованием моделирующей системы, дополненной блоком автоматизированной обработки хроматограмм, обеспечивает экономию дорогостоящих компонентов бензинов, таких, как продукты установок изомеризации и алкилирования и антидетонационные присадки. В конечном итоге это позволит нефтеперерабатывающему предприятию иметь существенный

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

экономический эффект за счет уменьшения запаса по качеству товарных продуктов.

Література

1. *Лисицын Н.В., Гошкин В.П., Поздяев В.В., Кузичкин Н.В.* Методология построения системы оптимального компаундирования товарных нефтепродуктов // Химическая промышленность. – 2003. – № 8. – С. 15–20.
2. *Смышляева Ю.А., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Зыонг Ч.Т., Фан Ф.* Разработка базы данных по октановым числам для математической модели процесса компаундирования товарных бензинов// Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318, № 9. – С. 75–80.
3. *Киргина М.В., Иванчина Э.Д., Долганов И.М., Смышляева Ю.А., Кравцов А.В., Фан Ф.* Моделирование процесса приготовления товарных бензинов на основе учета реакционного взаимодействия углеводородов сырья с высокооктановыми добавками // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2012. – №4. – С. 3–8.

УДК 631.841

КІНЕТИКА НЕЙТРАЛІЗАЦІИ РАСТВОРОВ ПОЛУЧЕННЫХ АЗОТНОКИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКОЙ ОБЕДНЕННЫХ ФОСФОРІТОВ

Рищенко І.М., Савенков А.С., Белогур І.С., Свергунова В.А.

*Ніколенко Н.В., *Калашникова А. Н.

КІНЕТИКА НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ РОЗЧИНІВ ОТРИМАНИХ АЗОТНОКИСЛОТНОЇ ОБРОБКИ З ЗБІДНЕНИХ ФОСФОРІТОВ

Рищенко І.М., Савенков О.С., Белогур І.С., Свергунова В.А.

*Ніколенко М.В., *Калашникова А. М.

KINETICS OF NEUTRALIZATION NITRIC ACID SOLUTIONS DERIVED FROM PHOSPHATE-DEPLETED

Ryshchenko I.M., Savenkov O.S., Belohhur I.S., Sverhhunova V.A.

*Nikolenko M.V., *Kalashnikova A. M.

Национальный технический университет «ХПИ», г. Харьков, Украина

savenkov@kpi.kharkov.ua

*Украинский Днепропетровский химико-технологический университет,
г. Днепропетровск, Украина

n_nikolenko@ukr.net

Предложено при анализе переработки низкосортных руд и концентратов и анализе реакций, протекающих в таких многокомпонентных системах, учитывать ионное равновесие в нейтрализованных растворах. Проведены теоретические и экспериментальные

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

исследования, которые позволяют обосновать физико-химические основы технологии получения удобрений заданного состава.

Ключевые слова: фосфорит, азотная кислота, гидрат аммиака, нейтрализация, кинетика, растворение

Запропоновано при аналізі переробки низькосортних руд і концентратів вітчизняних родовищ і реакцій, що протікають в таких багатокомпонентних системах, враховувати іонну рівновагу в нейтралізованих розчинах. Приведені теоретичні та експериментальні дослідження, які дозволяють обґрунтувати фізико – хімічні основи технології і отримувати добрива заданого складу.

Ключові слова: фосфорит, азотна кислота, гідрат аміаку, нейтралізація, кінетика, розчинення.

Proposed at analalize processing of low-grade ores and concentrates of domestic deposits and reactions in such multicomponent systems, consider the ionic balance in the neutralized solution. Theoretical and experimental studies that can justify the physico-chemical fundamentals of fertilizer and receive a given composition.

Keywords: phosphorite, nitric acid, hydrate ammonia, neutralization, kinetics, dissolution.

Получение информации о кинетике химико-технологического процесса, является необходимым условием для последующего моделирования его в промышленном масштабе. Для определения показателей непрерывного процесса следует детально изучить закономерности отдельных стадий, чтобы получить математическое описание в виде системы уравнений, решение которой позволит предсказать характер его протекания. Особое значение это имеет при изучении гетерогенных процессов, скорость которых зависит не только от концентрации реагентов и температуры, но и от состояния агломератов вещества, в конденсированном состоянии.

Наиболее важной стадией технологии NP-удобрений является стадия нейтрализации маточного раствора, полученного путем разложения азотной кислотой низкосортного фосфорита [1-3].

Для экспериментов использовали Ново-Амвросиевский концентрат Донецкого месторождения следующего состава (% масс.): P_2O_5 10–13; CaO 28–32; SiO_2 28–30; CO_2 3–5; Fe_2O_3 3–5. Разложение проводили с помощью азотной кислоты.

В результате образуется азотнокислотный раствор, который состоит из (% масс.): HNO_3 4,5–5,0; H_3PO_4 8,0–9,0; $Ca(NO_3)_2$ 37,5–40,0; $Mg(NO_3)_2$ 2,0–3,0; $(Fe,Al)(NO_3)_3$ 3,3–4,0; $(K,Na)NO_3$ 0,05–1,0, а также шлам SiO_2 в пересчете на оксид 10–15% и в газовую фазу выделяется CO_2 , HF , NO_x 3–5%.

В интервале температур (40–60°C) степень извлечения P_2O_5 из концентрата составила 97–98%. Концентрация азотной кислоты для разложения сырья составляет 54–58% HNO_3 . При разложении сырья 56% азотной кислотой (норма 110–120% от стехиометрической) практически полностью извлекается P_2O_5 в течении 30 мин., при перемешивании реакционной массы 110–250 об/мин ($Re=5900-12600$) [4–5].

Для нейтрализации азотно-кислотного раствора использовали гидрат аммиака (~25%) и при $pH=3$ получен раствор жидких комплексных удобрений, содержащих N , P_2O_5 , CaO [6].

Для описания процесса нейтрализации азотнокислотного раствора проанализирована вероятность химических превращений в рассматриваемой системе.

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

Поскольку концентрация гидратированных молекул $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на порядок выше, чем ионов NH_4^+ и OH^- то реакцию нейтрализации можно представить в виде:



Вместе с тем, общепринято рассматривать реакцию нейтрализации в виде:



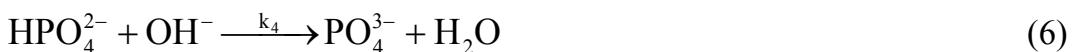
Очевидно, что перенос протона с частицы H_3O^+ на гидратированную молекулу аммиака или на ион OH^- должен характеризоваться различной скоростью. Дело в том, что неподеленная электронная пара атома азота в аммиаке уже занята протоном молекулы воды. Поэтому протон с H_3O^+ может перейти только на атом кислорода частицы $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Однако, если рядом будет находиться ион OH^- , то можно предположить, что вторая реакция будет реализована с большей вероятностью из-за различий в эффективных зарядах на атомах кислорода в молекуле воды и гидроксид-ионе. После снижения концентрации OH^- равновесие реакции диссоциации $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ сместится вправо и в растворе появятся новые ионы OH^- .

Таким образом, из возможных каналов протекания реакции нейтрализации реакцию между H_3O^+ и OH^- следует рассматривать в качестве базовой. Она должна протекать более быстро и скорость нейтрализации будет контролироваться скоростью диссоциации $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Интересно отметить, что реакцию нейтрализации молекул H_3PO_4 также можно рассматривать как перенос протона с молекулы кислоты на OH^- -ион. Также имеет смысл рассматривать процесс формирования гидроксокомплексов железа как процесс переноса протонов с молекулами воды их гидратной оболочки на рядом расположенные OH^- -ионы.

Таким образом, схему химических превращений в процессе нейтрализации растворов полученных азотнокислотной обработкой обедненных фосфоритов можно представить реакциями между OH^- -ионами и другими участниками процесса нейтрализации (H_3O^+ , Fe^{3+} , Ca^{2+} и H_3PO_4):

Схема химических превращений имеет следующие возможные маршруты реакций:

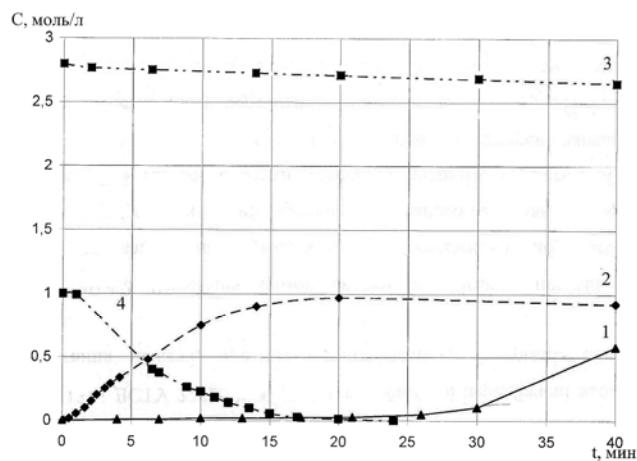


Результаты исследований многокомпонентной системы по изменению концентрации ионов (C) от времени (t) приведены в табл.1 и на рис. 1-3.

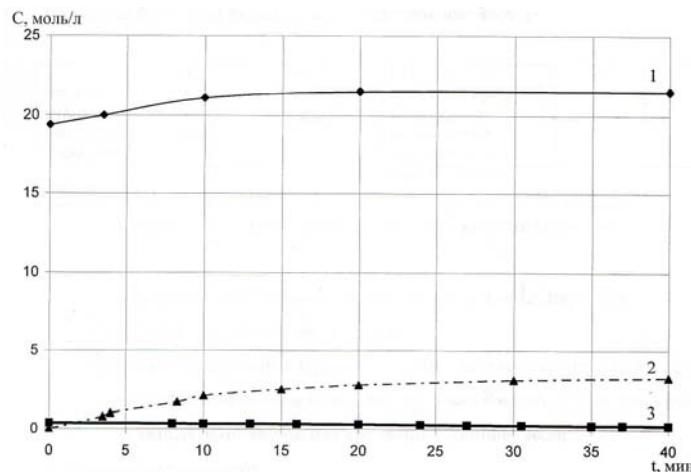
Таблица 1

Концентрации ионов и молекул в азотнокислом растворе в зависимости от времени нейтрализации при $T=70^{\circ}\text{C}$ и $\text{pH}=3$

Компонент	Время нейтрализации, мин								
	0	4	8	10	14	21	26	30	40
H_3O^{+}	0,11	0,08	0,07	0,06	0,05	0,03	0,02	0,015	0,01
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,35	2,0	1,7	1,3	0,9	0,4	0,38	0,36	0,3
NH_4^{+}	0	1,5	1,7	2	2,4	2,8	2,9	3,0	3,1
H_2O	19,4	20	20,5	21,1	21,2	21,5	21,5	21,5	21,5
OH^{-}	0,008	0,35	0,38	0,4	0,45	0,63	0,63	0,61	0,59
H_3PO_4	1	0,4	0,38	0,23	0,1	0,02	0	0	0
HPO_4^{2-}	0	0,35	0,55	0,75	0,9	0,97	0,95	0,93	0,92
PO_4^{3-}	0	0,28	0,43	0,68	0,87	0,93	0,94	0,95	0,96
Ca^{2+}	2,8	2,69	2,68	2,67	2,66	2,64	2,63	2,62	2,6
CaHPO_4	0	0,009	0,01	0,019	0,02	0,03	0,05	0,11	0,57
Fe^{3+}	0,36	0,36	0,35	0,34	0,33	0,30	0,26	0,25	0,21
FePO_4	0	1	1,7	2,1	2,5	2,8	3,0	3,1	3,25



(a)



(б)

Рис. 1. Изменение концентрации ионов и молекул в процессе нейтрализации:

(а) 1 – HPO_4^{2-} ; 2 – CaHPO_4 ; 3 – Ca^{2+} ; 4 – H_3PO_4 ;

(б) 1 – H_2O ; 2 – FeOH^{+} ; 3 – Fe^{2+}

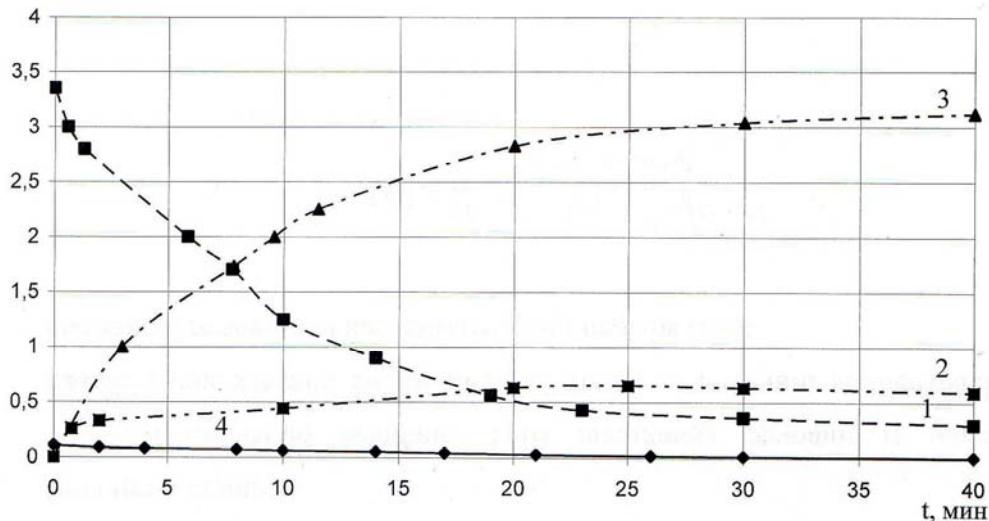


Рис. 2. Изменение концентрации ионов и молекул в процессе нейтрализации:
 1 – NH₃ · H₂O ; 2 – OH⁻ ; 3 – NH₄⁺ ; 4 – H₃O⁺

Кинетическая модель имеет следующий вид:

$$W(t, x) := \begin{cases} x_1 \cdot x_2 \cdot k_{01} - x_0 k_1 \\ x_0 \cdot k_1 - x_1 \cdot x_2 \cdot k_{01} \\ x_0 \cdot k_1 - 2 \cdot (x_2)^2 \cdot x_5 \cdot k_3 - 3 \cdot (x_2)^3 \cdot x_8 \cdot k_5 - x_1 \cdot x_2 \cdot k_{01} - x_2 \cdot x_3 \cdot k_2 - x_2 \cdot x_6 \cdot k_4 \\ - x_2 \cdot x_3 \cdot k_2 \\ 2 \cdot (x_2)^2 \cdot x_5 \cdot k_3 + 2 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot k_2 + x_2 \cdot x_6 \cdot k_4 \\ - (x_2)^2 \cdot x_5 \cdot k_3 \\ x_5 \cdot k_3 \cdot (x_2)^2 - x_6 \cdot k_4 \cdot x_2 - x_6 \cdot x_{11} \cdot k_7 \\ x_2 \cdot k_4 - x_7 \cdot x_8 \cdot k_6 \\ - x_8 \cdot k_5 \cdot (x_2)^3 - x_7 \cdot x_8 \cdot k_6 \\ (x_2)^3 \cdot x_8 \cdot k_5 \\ x_7 \cdot x_8 \cdot k_6 \\ - x_6 \cdot x_{11} \cdot k_7 \\ x_6 \cdot x_{11} \cdot k_7 \end{cases} \quad (10)$$

где W – скорость i-ой реакции при заданной температуре t ;

$x_0 \dots x_{12}$ – начальные концентрации ионов и молекул, моль/л: NH₃ · H₂O,

NH₄⁺, OH⁻, H₃O⁺, H₂O, H₃PO₄, HPO₄²⁻, PO₄³⁻, Fe³⁺, Fe(OH)₃, FePO₄, Ca²⁺, CaHPO₄;

$k_1 \dots k_7$ – константы скоростей реакций по маршрутам.

Для нахождения констант скоростей использовали полученные экспериментальные данные и математический пакет Mathcad.

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

Для построения кинетических моделей использовали константы диссоциации веществ имеющих место в процессе нейтрализации и которые представлены в таблицы 2.

Решением системы уравнений (10) были определены константы скоростей и изменение концентраций реагирующих веществ во времени за $\tau=30$ мин.

Таблица 2

№	Компонент	Кд при 70°C	Кд при 20°C
1	CaHPO ₄	1,0e-03	2,8e-08
2	H ₂ O	1,0e-01	1,5e-01
3	H ₃ PO ₄	1,0e+00	3,7e-03
4	(HPO ₄) ⁻	6,0e-07	8,0e-13
5	NH ₃	1,0e-01	1,7e-05
6	NH ₄	1,0e-02	5,6e-10
7	Fe ³⁺	6,7e-02	6,7e-03
8	FePO ₄	6,0e-05	6,2e-08

Сравнение кинетических параметров, полученных в результате расчета с полученными экспериментальными данными, свидетельствуют об адекватности созданной кинетической модели процесса. Выведенные модели адекватны экспериментальным данным и позволяют целенаправленно управлять процессом нейтрализации азотнокислотного раствора аммиаком.

Література

1. Исследование кинетики разложения Ново-Амвросиевского концентрата азотной кислотой / И.С. Белогур, А.С. Савенков, И.М. Рыщенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – №5. – С.61-62.
2. Богачев Б.Г. Определение кинетических параметров химико-технологического процесса // Химическая промышленность. – 1992. – №11. – С. 40-42.
3. Исследования кинетики выщелачивания фосфоритов азотной кислоты / Семенишин Е.М., Малеванный М.С., Хчяян Г.Х. // Химическая технология. – 1984. – №3. – С. 21-22.
4. Savenkov A.S., Ryshchenko I.M., Kapustenko P.A. Cleaner production of fertilizers with low grade phosphates decomposition by nitric acid // 20th Internetinal Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA – 2012, Praga, Chech. Repablik, august 2012. - Praga, 2012. - Р5 153.
5. Аммонизация продуктов азотно-кислотного разложения низкосортных фосфоритов. Физико-химические свойства растворов / Рыщенко И.М., Савенков А.С., Асеев Г.Г. // Хімічна промисловість України. – Київ: «ДІА». - №1. - 2011 – С. 40-45.
6. NP – удобрения. Моделирование взаимосвязей «свойства – состав» в технологии / Рыщенко И.М., Ведь М.В., Савенков А.С. // Хімічна промисловість України. – Київ: «ДІА». - №5. - 2011 – С. 30-36.

УДК 661.43+66.088

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В
ВОДНО-СОЛЕВЫХ ПЛАЗМОРЕАКТОРНЫХ СИСТЕМАХ**

Захаров Р.И., Николенко Н.В., Пивоваров А.А.

**КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ У ВОДНО-
СОЛЬОВИХ ПЛАЗМОРЕАКТОРНИХ СИСТЕМАХ**

Захаров Р.І., Ніколенко М.В., Пивоваров О.О.

**COMPUTER SIMULATION OF CHEMICAL REACTIONS IN AQUEOUS-SALT
PLASMA-REACTOR SYSTEMS**

Zakharov R.I., Nikolenko M.V., Pyvovarov A.A.

**ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г.
Днепропетровск, Украина,
r_zakharov88@mail.ru**

Методом компьютерного моделирования исследованы закономерности изменения состава водных растворов NaCl в процессе их обработки плазмой тлеющего разряда в газожидкостном плазмохимическом реакторе. В качестве оптимизирующего воздействия рассматривали продолжительность воздействия плазмы, концентрацию растворов и давление в реакторе. Рассчитаны кривые распределения содержания основных компонентов реакционной среды.

Ключевые слова: низкотемпературная плазма, хлорид натрия.

Методом комп'ютерного моделювання досліджено закономірності зміни складу водних розчинів NaCl в процесі їх обробки плазмою тліючого розряду в газорідинному плазмохімічному реакторі. В якості оптимізуючого впливу розглядали тривалість впливу плазми, концентрацію розчинів і тиск в реакторі. Розраховані криві розподілу змісту основних компонентів реакційного середовища.

Ключові слова: низькотемпературна плазма, хлорид натрію.

It was investigated by computer simulation the behavior of composition change of NaCl aqueous solutions in the course of processing a glow discharge plasma in a gas-liquid plasmochemical reactor. As optimizing exposure it was treated the length of the plasma exposure, the concentration of the solutions and the reactor pressure. It was estimated the curves distributions of the content of basic components of the reaction medium.

Keywords: low-temperature plasma, sodium chloride.

В последнее время большое внимание уделяется плазмохимическому способу воздействия на водные растворы, в котором используется контактная неравновесная низкотемпературная плазма (КНП) [1-3]. Достоверно установлено, что в процессе обработки воды разрядом КНП протекает сложный комплекс химических реакций с участием radicalных частиц и свободных электронов. Основными продуктами

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

таких взаимодействий в конечном итоге являются кислород, водород и пероксид водорода. Последний придает растворам окислительные и бактерицидные свойства, что используются в различных технологиях водоподготовки и очистки водных сред.

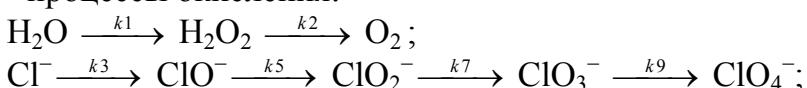
По нашему мнению, улучшить окислительные свойства плазмохимически «активированных» растворов возможно путем добавления к ним NaCl [4]. Научный и практический интерес исследования процесса плазмохимической обработки растворов NaCl определяется химическими свойствами хлора. Как известно, его соединения с кислородом отличаются относительно высокой окислительной способностью. Такие растворы востребованы, например, при отбеливании тканей и целлюлозы, обеззараживании и дезинфицировании поверхностей аппаратов пищевых производств и т.п. Проведенные нами лабораторные исследования процессов плазмохимического «активированния» растворов хлорида натрия показали, что составы синтезируемых смесей окислителей зависят от широкого ряда таких факторов как начальная концентрация растворов NaCl, время воздействия плазмы, кислотность растворов, плотность тока и давление.

Ранее нами была предложена математическая модель процесса синтеза окислителей способом плазменной обработки водных растворов хлорида натрия [5]. Модель учитывает скорости всех стадий химических превращений молекул воды и ионов хлора и их относительно стабильных продуктов окисления и восстановления. Константы скорости таких стадий плазмохимического процесса были определены на основании экспериментальных данных, полученных при обработке КНП растворов хлорида натрия с концентрацией 3 г/л. Представляет интерес изучить возможность применения этой модели в широких интервалах различных физических и химических параметров плазмохимического процесса.

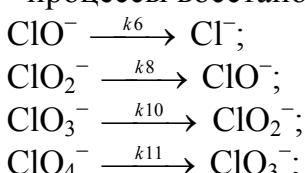
В настоящей работе проведены исследования на модели для таких параметров, как время воздействия плазмы, концентрация растворов хлорида натрия и давление в реакторе. Целью таких исследований являлось определение закономерностей влияния выше указанных параметров на состав окислителей, образуемых в водных растворах хлорида натрия в процессе их обработки контактной неравновесной низкотемпературной плазмой.

Математическую модель процесса синтеза окислителей способом плазменной обработки водных растворов хлорида натрия представили в виде системы дифференциальных уравнений (табл.), описывающих скорости следующих химических превращений:

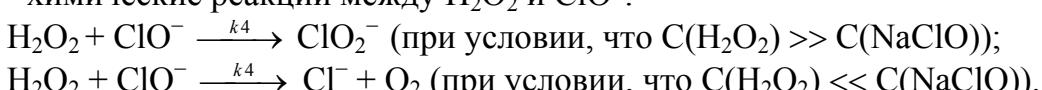
- процессы окисления:



- процессы восстановления:



- химические реакции между H₂O₂ и ClO⁻:



КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

С целью выяснения закономерностей влияния концентрации растворов NaCl на содержание генерируемых плазменным разрядом окислителей нами были проведены расчеты по представленным в таблице моделям. Использовали следующие значения констант скоростей рассматриваемых стадий химических превращений: $k_1 = 2 \times 10^{-5}$ мин⁻¹, $k_2 = 0,08$ мин⁻¹, $k_3 = 0,014$ мин⁻¹, $k_4 = 1 \times 10^5$ л × моль⁻¹ × мин⁻¹, $k_5 = 0,10$ мин⁻¹, $k_7 = 0,18$ мин⁻¹, $k_9 = 0,33$ мин⁻¹, $k_6 = k_8 = k_{10} = k_{11} = 0,01$ мин⁻¹. Эти константы были определены на основании экспериментальных данных для плазменной обработки слабощелочных 0,05 М растворов хлорида натрия (рН = 9÷11) при плотности тока 250 мА/см² и давлении в реакторе 45 кПа [5]. Решение системы дифференциальных уравнений проводили методом Рунге-Кутта с фиксированным шагом интегрирования.

На рис.1 и 2 представлены расчетные данные по содержанию окислительных агентов в жидкой фазе плазмохимического реактора в зависимости от времени воздействия плазмы и начальной концентрации хлорида натрия.

Таблица

Математическая модель плазмохимического процесса*

$(A - H_2O, B - H_2O_2, C - O_2, D - Cl^-_1, E - ClO^-_1, F - ClO_2^-_1, G - ClO_3^-_1, H - ClO_4^-_1)$

При условии: $C(H_2O_2) \gg C(NaClO)^{**}$	При условии: $C(H_2O_2) \ll C(NaClO)$
$\frac{d}{dt}C_A = -k_1C_A$	$\frac{d}{dt}C_A = -k_1C_A$
$\frac{d}{dt}C_B = k_1C_A - k_2C_B - k_4C_B C_E$	$\frac{d}{dt}C_B = k_2C_B$
$\frac{d}{dt}C_C = k_2C_B$	$\frac{d}{dt}C_C = k_2C_B + k_4C_B C_E$
$\frac{d}{dt}C_D = k_6C_E - k_3C_D$	$\frac{d}{dt}C_D = k_6C_E - k_3C_D + k_4C_B C_E$
$\frac{d}{dt}C_E = k_3C_D + k_8C_F - k_6C_E - k_5C_E - k_4C_B C_E$	$\frac{d}{dt}C_E = k_3C_D + k_8C_F - k_6C_E - k_5C_E - k_4C_B C_E$
$\frac{d}{dt}C_F = k_5C_E + k_{10}C_G - k_8C_F - k_7C_F + k_4C_B C_E$	$\frac{d}{dt}C_F = k_5C_E + k_{10}C_G - k_8C_F - k_7C_F$
$\frac{d}{dt}C_G = k_7C_F - k_9C_G - k_{10}C_G + k_{11}C_H$	$\frac{d}{dt}C_G = k_7C_F - k_9C_G - k_{10}C_G + k_{11}C_H$
$\frac{d}{dt}C_H = k_9C_G - k_{11}C_H$	$\frac{d}{dt}C_H = k_9C_G - k_{11}C_H$

* Границные условия модели: $C_A^0 = 55,6$ моль/л, $C_B^0 = C_C^0 = C_E^0 = C_F^0 = C_G^0 = C_H^0 = 0$, $C_D^0 = C(NaCl)$.

**) Экспериментально найдено, что условие $C(H_2O_2) \gg C(NaClO)$ выполняется при $C(NaCl) \leq 0,05$ моль/л, а условие $C(H_2O_2) \ll C(NaClO)$ реализуется, соответственно, при $C(NaCl) > 0,05$ моль/л).

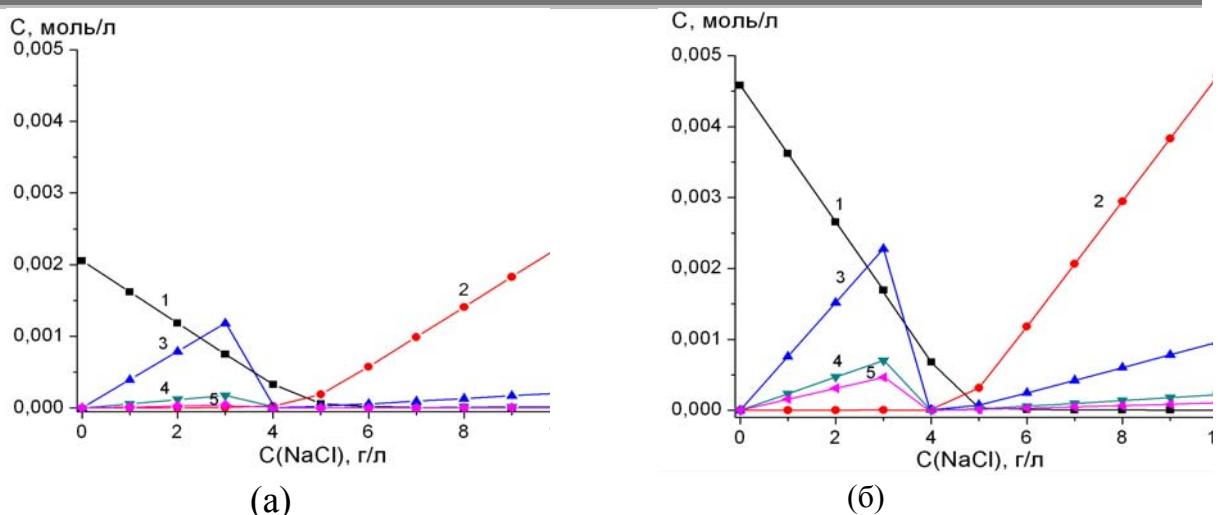


Рис.1. Залежності концентрацій H_2O_2 (1), ClO^- (2), ClO_2^- (3), ClO_3^- (4) і ClO_4^- (5) в оброблених плазмою розрівах від початкової концентрації хлориду натрія

Время обработки КНП: 2 мин (а) и 5 мин (б)
($\text{pH}=9\div 11$, $i=250 \text{ mA/cm}^2$, $P=45 \text{ кПа}$)

Установлено, что при увеличении концентрации NaCl до 4 г/л содержание пероксида водорода в растворе монотонно снижается практически до нуля. Концентрационные зависимости для хлоритов и хлоратов с ростом содержания NaCl проходят через максимум. При $\text{C}(\text{NaCl}) > 4$ г/л в растворе накапливаются преимущественно гипохлорит-ионы.

По нашему мнению, наблюдаемые закономерности хорошо объясняются различным соотношением количеств генерируемых плазмой гипохлорит-ионов и пероксида водорода. Например, при $\text{C}(\text{NaCl}) < 4$ г/л количество генерируемых плазмой пероксида водорода преобладает над количеством гипохлорит-ионов, что приводит к накоплению в растворе избытка H_2O_2 . И наоборот, при $\text{C}(\text{NaCl}) > 4$ г/л в избыточном количестве в растворе остаются гипохлорит-ионы. Данную гипотезу хорошо подтверждают данные рис.2. Адекватность проведенных расчетов динамики изменения концентрации окислителей в процессе воздействия КНП была подтверждена экспериментальными исследованиями составов растворов.

В приближении рассмотренной выше схемы химических превращений эти закономерности объясняются тем, что под действием разряда происходит непрерывное окисление хлорид-ионов до гипохлоритов, хлоритов, хлоратов и перхлоратов. При этом константы скоростей всех стадий окисления содержат концентрации ионизированных радикальных частиц: $\text{H}_2\text{O}^\cdot+$, OH^\cdot или какие-либо другие частицы с неспаренным числом электронов, способные инициировать процессы окисления [6, 7]. Очевидно, что с увеличением концентрации радикальных частиц на границе раздела раствор – газ в приповерхностном слое раствора возрастает вероятность реакций окисления хлорид-ионов. Другими словами, чем выше давление в реакторе, тем выше должна быть концентрация ионизированных молекул в газовой фазе и в растворе, и, соответственно, должна быть выше скорость процесса. Этот вывод хорошо подтверждается полученными экспериментальными данными. Также следует отметить, что длительная плазменная обработка растворов хлорида натрия КНП нецелесообразна в связи с быстрым уменьшением селективности процесса по наиболее ценному в отношении окислительной способности продукту.

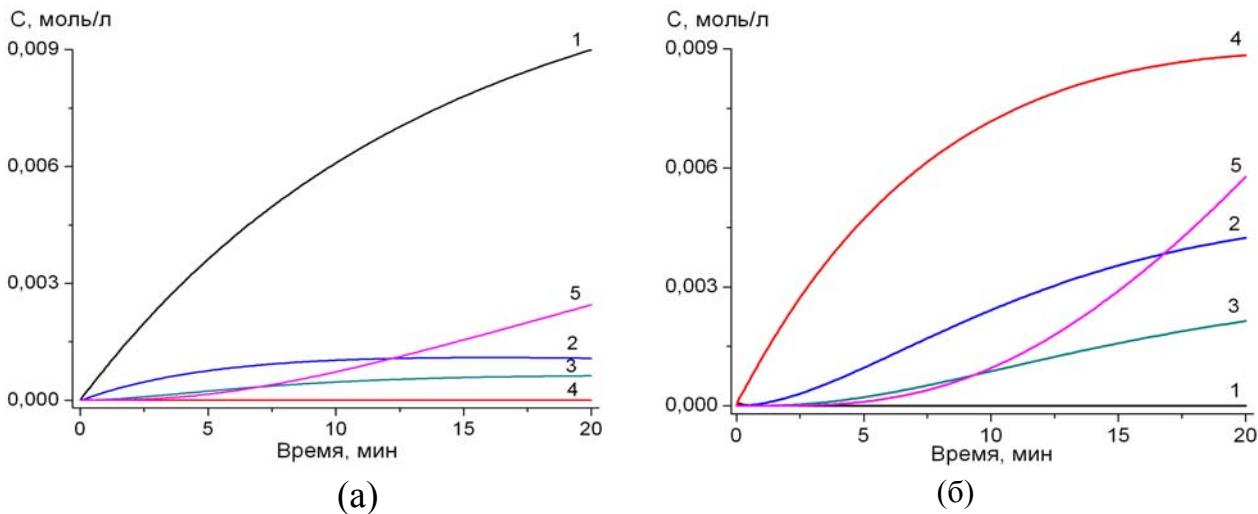


Рис.2. Динамика изменения концентраций H_2O_2 (1), ClO_2^- (2), ClO_3^- (3), ClO^- (4) и ClO_4^- (5) в растворе хлорида натрия с концентрацией 1,0 г/л (а) и 10 г/л (б) от времени его обработки КНП. ($\text{pH}=9 \div 11$, $i=250 \text{ mA/cm}^2$, $P=45 \text{ кПа}$)

Влияние давления в реакторе на селективность образования хлорита натрия и степени превращения хлорида натрия показано на рис. 3. Согласно полученным данным, при увеличении давления в реакторе величина степени превращения NaCl увеличивается, а селективность образования хлорит-ионов быстро снижается.

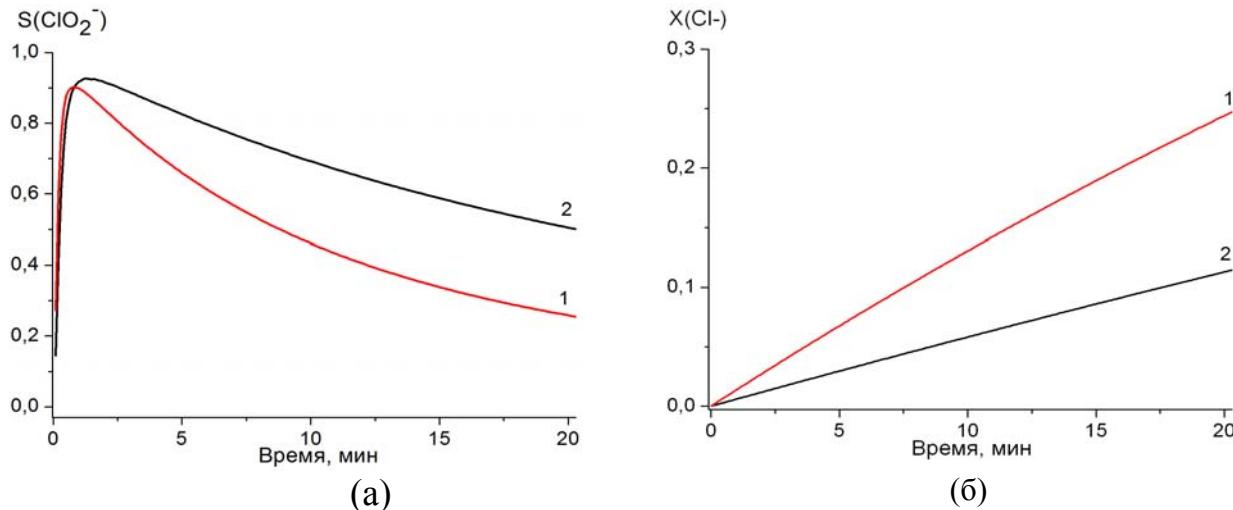


Рис.3. Селективность образования NaClO_2 (а) и степень превращения NaCl (б) при различном давлении в реакторе:
1- 45 кПа, 2- 19 кПа. ($\text{pH}=9 \div 11$, $I=250 \text{ mA/cm}^2$, $C(\text{NaCl}) = 3 \text{ г/л}$)

Таким образом, компьютерное моделирование плазмохимического процесса показало, что давление в газожидкостном реакторе является значимым фактором, влияющим на скорость химических процессов. Также установлено, что в 0,05 М растворах NaCl суммарная концентрация таких окислителей, как H_2O_2 и ClO_2^- относительно выше, чем при использовании растворов с большими или меньшими концентрациями хлорида натрия. Хлораты и перхлораты являются «балластом», снижающим эффективность синтеза окислителей плазмохимическим способом. В

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

относительно больших количествах возможно получать также гипохлориты, если подвергать плазменной обработке концентрированные растворы хлорида натрия. Однако, учитывая, что большая часть гипохлоритов при таком способе синтеза расходуется в реакции с пероксидом водорода, следует сделать вывод, что рассматриваемый способ синтеза окислителей наиболее перспективно использовать для получения смесей пероксида водорода и хлоритов.

Література

1. Захаров А.Г., Максимов А.И., Титова Ю.В. Физико-химические свойства плазменно-растворных систем и возможности их технологических применений. // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – № 3. – С. 260-278.
2. Пивоваров А.А., Тищенко А.П. Неравновесная плазма: процессы активации воды и водных растворов. – Днепропетровск.: Грек, 2006. – 225 с.
3. Кравченко О.В. Суміщені процеси отримання поліоксидів водню і рекуперації домішок з рідинних середовищ в нерівноважній низькотемпературній плазмі: Дис. д-ра. техн. наук: 05.17.01. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2011. – 301 с.
4. Пивоваров А.А., Николенко Н.В., Захаров Р.И. и др. Термодинамический анализ химических превращений в «активированных» плазмой водных растворах хлорида натрия // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 3. – С.127-133.
5. Николенко Н.В., Захаров Р.И., Калашикова А.Н., Пивоваров А.А. Кинетический анализ химических превращений в «активированных» плазмой водных растворах хлорида натрия// Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. № 5. – С 138-146.
6. Захаров Р.И., Пивоваров А.А., Николенко Н.В., Молева Г.В. Оптимизация условий обработки растворов хлорида натрия тлеющим разрядом: влияние давления в плазмохимическом реакторе на состав и свойства жидкой фазы // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 6. – С 104-108.
7. Николенко Н.В., Пивоваров А.А., Захаров Р.И., Калашикова А.Н. Химические превращения в водных растворах хлорида натрия под действием контактной низкотемпературной плазмы тлеющего разряда // Химия высоких энергий – 2013. – Т. 47, № 5. – С.394–399.

УДК 661.321 (075.8)

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ pH ОТ СООТНОШЕНИЯ СУЛЬФИДА И ГИДРОСУЛЬФИДА БАРИЯ В РАСТВОРЕ

Цейтлин М.А., Райко В.Ф.

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕлювання Залежності pH ВІД СПІВВІДНОШЕННЯ СУЛЬФІДУ ТА ГІДРОСУЛЬФІДУ БАРІЮ У РОЗЧИНІ

Цейтлін М.А., Райко В.Ф.

MATHEMATICAL MODELING OF pH DEPENDENCE ON BARIUM SULFIDE TO HYDROSULFIDE RATIO IN A SOLUTION

Tseitlin M.A., Raiko V.F.

**Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина
mzeit@mail.ru**

Рассмотрен расчет равновесного состава раствора в системе сульфид – гидросульфид бария – сероводород – вода. Предложена система уравнений, которая с высокой достоверностью описывает изменение pH в зависимости от отношения общих концентраций бария и серы в растворе, что, в частности, может быть использовано для расчета скорости абсорбции диоксида углерода.

Ключевые слова: равновесие, сульфид бария, гидросульфид бария, сероводород, система уравнений

Розглянуто розрахунок рівноважного складу розчину в системі сульфід – гідросульфід барію – сірководень – вода. Запропонована система рівнянь, яка з високою достовірністю описує зміну pH в залежності від відношення загальних концентрацій барію та сірки у розчині, що, зокрема, може бути використано при визначенні швидкості абсорбції діоксиду вуглецю.

Ключові слова: рівновага, сульфід барію, гідросульфід барію, сірководень, система рівнянь

The article considers calculating the equilibrium composition of the solution in the barium sulphide / barium hydrosulphide / hydrogen sulphide / water system. It proposes a system of equations that reliably describes the pH change as a function of the barium to sulphur total concentration ratio in the solution. These equations can be particularly useful in calculating the rate of absorption of carbon dioxide.

Keywords: balance, barium sulphide, barium hydrosulphide, hydrogen sulphide, system of equations

Одним из основных продуктов производства бариевых солей является углекислый барий, который находит применение в стекольной промышленности, в частности, в производстве стекла специальных сортов и является сырьем для получения многих других солей бария. По одной из технологий BaCO_3 получают путем карбонизации (обработки газом, содержащим диоксид углерода) раствора сульфида бария по реакции



Расчет оборудования для проведения этого процесса связан с определением параметров межфазного равновесия, в частности, равновесных давлений сероводорода и, в особенности, концентрации иона OH^- , так как эта величина определяет кинетику абсорбции диоксида углерода (см. например [1]). Поэтому для технологии производства карбоната бария практический интерес представляют методы, позволяющие рассчитывать ионный состав раствора в системе $\text{BaS} - \text{Ba}(\text{HS})_2 - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$. Разработка такого метода и была целью данной работы.

Механизм процесса карбонизации сложнее, чем можно представить, рассматривая реакцию (1). Согласно работе [2] сульфид бария в водном растворе подвергается гидролизу:



КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

В результате протекания реакции (2) в растворе возникает избыток ионов OH^- , который и определяет щелочную реакцию раствора сульфида бария. Ион бария, образовавшийся по реакции (2), реагирует с карбонат-ионом



Сама по себе реакция (3) протекает в ионной форме и ее скорость должна быть достаточно большой. Как следствие, концентрация растворенного BaCO_3 будет значительно меньше, чем сульфида бария. Поэтому влияние карбоната бария на состав карбонизуемого раствора должно быть незначительным.

Сульфид бария, являющийся солью сильного основания, в растворе практически полностью диссоциирован. Поэтому на начальных стадиях процесса карбонизации при мольном отношении $\text{Ba}^{2+} / \text{HS}^- > 0,5$ раствор имеет высокое значение pH вследствие протекания реакции (2). На последующих стадиях, при $\text{Ba}^{2+} / \text{HS}^- < 0,5$, иными словами, после того как сульфид бария полностью превращен в гидросульфид, следует ожидать быстрого падения pH раствора. Гидросульфид ион, образовавшийся по реакции (2), присоединяет протон по реакции:



Эта реакция протекает тем в большей степени, чем меньше pH раствора. Образовавшийся сероводород десорбируется из раствора. Таким образом, кинетика карбонизации на разных стадиях должна существенно различаться.

Расчет равновесного состава раствора в системе сульфид – гидросульфид бария – сероводород – вода представляет собой достаточно сложную задачу, что обусловлено содержанием большого числа частиц и молекул. При этом из всех компонентов раствора методами аналитической химии сравнительно легко могут быть определены только общие концентрации серы, бария и диоксида углерода. Обычно такие методы [3] основываются на данных о равновесии протекающих в растворе реакций и включают уравнения материального баланса ионов и условие электронейтральности раствора.

Будем в первом приближении считать, что равновесный раствор содержит следующие ионы и молекулы: H^+ , OH^- , H_2O , Ba^{2+} , HS^- , S^{2-} , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, H_2S , причем раствор близок по свойствам к идеальному.

Концентрацию воды обычно полагают постоянной и учитывают в ионном произведении воды. Для расчета концентраций остальных компонентов раствора по результатам определения общей концентрации бария – $[\text{Ba}_{\text{общ}}]$ и серы $[\text{S}_{\text{общ}}]$ необходимо иметь систему из семи уравнений. В качестве таковых воспользуемся уравнениями электролитической диссоциации, константы которых можно записать в виде следующей системы уравнений:

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = k_e, \quad (5)$$

$$[\text{H}^+] [\text{HS}^-] = k_{S1} [\text{H}_2\text{S}], \quad (6)$$

$$[\text{H}^+] [\text{S}^{2-}] = k_{S2} [\text{HS}^-], \quad (7)$$

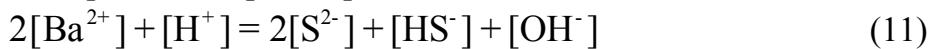
$$[\text{Ba}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = k_b [\text{BaOH}], \quad (8)$$

где: k_e , k_{S1} , k_{S2} , k_b – ионное произведение воды, константы диссоциации сероводорода по первой и второй ступени и гидроксида бария, соответственно. Для перечисленных выше компонентов раствора можно записать также следующие балансовые уравнения:

$$[\text{Ba}^{2+}] + [\text{BaS}] = [\text{Ba}_{\text{общ}}], \quad (9)$$



и уравнение электронейтральности раствора



Из всех перечисленных компонентов раствора сульфида бария практический интерес с точки зрения целей данной работы, как уже указывалось, представляют только концентрации иона гидроксида, как определяющего скорость абсорбции диоксида углерода, и недиссоциированного сероводорода. От концентрации последнего зависит равновесное давление H_2S над раствором. Для того чтобы найти решение системы уравнений (5) – (11) введем обозначения, упрощающие запись:

$$H^+ = \hat{e}, \quad OH^- = \hat{u}, \quad Ba^{2+} = \hat{a}_2, \quad HS^- = \tilde{n}_1, \quad S^{2-} = \tilde{n}_2, \quad Ba(OH)_2 = \hat{a}, \quad H_2S = \tilde{n},$$

$$[Ba_{\text{і ац}}] = \hat{a}_0, \quad (12)$$

и решим систему уравнений относительно концентрации иона водорода (κ) методом последовательных исключений. В итоге получим уравнение:

$$\frac{2\hat{a}_0 k_{b2} \hat{e}^2}{k_u^2 + k_{b2} \hat{e}^2} + \hat{e} = \frac{k_u}{\hat{e}} + \frac{\tilde{n}_0 (\hat{e} + 2k_{S2})}{\hat{e}^2 / k_{S1} + \hat{e} + k_{S2}} \quad (13)$$

Уравнение (13) можно незначительно упростить, исключив k_{S2} , так как $\kappa \gg k_{S2}$:

$$\frac{2\hat{a}_0 k_{b2} \hat{e}^2}{k_u^2 + k_{b2} \hat{e}^2} + \hat{e} = \frac{k_u}{\hat{e}} + \frac{\tilde{n}_0 \hat{e}}{\hat{e}^2 / k_{S1} + \hat{e}} \quad (14)$$

После приведения к общему знаменателю получим уравнение пятой степени относительно κ :

$$\kappa^5 k_{b2} + \kappa^4 k_{b2} (2\delta_0 + k_{S1}) + \kappa^3 [k_{b2} k_{S1} (2\delta_0 - c_0) + k_u (k_u - k_{b2})] + \kappa^2 k_{S1} k_u (k_u - k_{b2}) - \kappa k_u^2 (k_u + c_0 k_{S1}) - k_u^3 k_{S1} = 0 \quad (15)$$

Далее, учитывая, что $\delta_0 \gg k_{S1}$, а $k_u \ll k_{b2}$ упростим уравнение:

$$\kappa^5 k_{b2} + 2\kappa^4 k_{b2} \delta_0 + \kappa^3 k_{b2} [k_{S1} (2\delta_0 - c_0) - k_u] - \kappa^2 k_{S1} k_u k_{b2} - \kappa k_u^2 (k_u + c_0 k_{S1}) - k_u^3 k_{S1} = 0 \quad (16)$$

Аналитическое решение уравнения пятой степени неизвестно, поэтому для нахождения зависимости $\kappa = f(\delta_0, c_0)$ уравнение (12) решали численными методами на ЭВМ с использованием стандартного программного обеспечения. Физико-химические константы заимствованы из [5] и при 25 °C были приняты следующими: $k_{b2} = 0,23$, $k_{S1} = 6 \cdot 10^{-8}$, $k_u = 10^{-14}$. Здесь следует отметить, что приводимые в разных справочниках значения этих констант весьма разнятся между собой.

Результаты решения в графической форме представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что расчетное значение pH раствора сульфида бария зависит от его концентрации и составляет 12,9 – 13,4. Экспериментально найденное pH раствора ниже. Результаты непосредственного измерения pH растворов сульфида бария различной концентрации приведены в табл. 1. Как видно из приведенных в ней данных в интересующем нас диапазоне фактическое pH растворов ниже расчетных

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

значений и мало зависит от концентрации сульфида бария. Расхождение вызвано, допущениями о полной диссоциации сульфида бария в растворе, а также неточностью использованных констант.

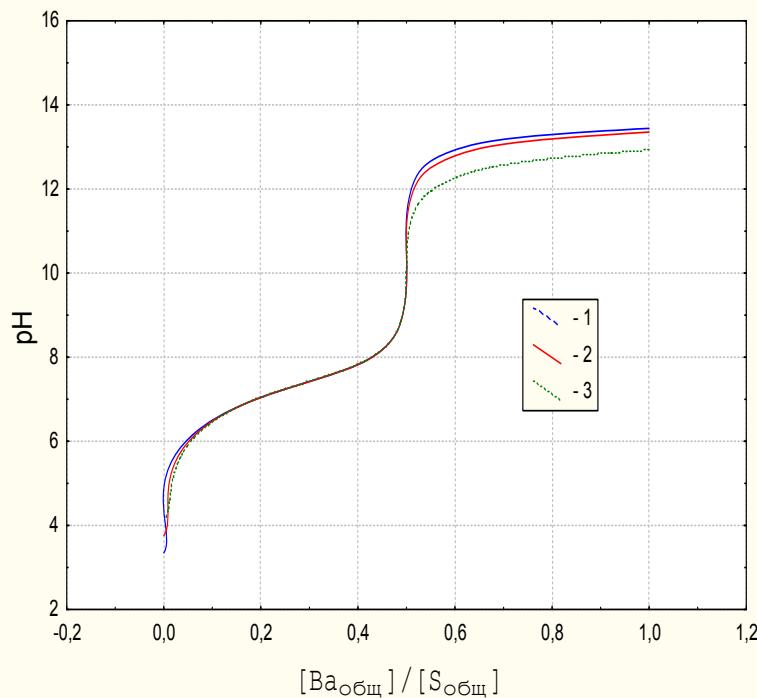


Рис. 1. Расчетная зависимость pH карбонизованного раствора сульфида бария от отношения $[Ba_{\text{общ}}]/[S_{\text{общ}}]$ при $[Ba_{\text{общ}}]$ равно:
1 – 1 моль/л, 2 – 0,5 моль/л, 3 – 0,1 моль/л

Таблица 1
Водородный показатель растворов сульфида бария различной концентрации при температуре 25 °C

	Концентрация сульфида бария, моль/л			
	0,86	0,48	0,16	0,08
pH	12,62	12,60	12,55	12,50

Как известно [5], ионы, несущие заряд больше 1 (а таков ион бария), как правило, образуют в растворе ионные пары и более сложные агрегаты. Иными словами вещества, диссоциирующие по первой ступени как сильные электролиты, при диссоциации по второй ступени ведут себя как слабые. Это позволяет объяснить незначительную в сравнении с расчетом зависимость pH раствора сульфида бария от концентрации. С уменьшением концентрации сульфида бария растет степень диссоциации по второй ступени. Этот процесс и обеспечивает буферность раствора.

Введение в расчет коэффициентов активности ионов привело бы к значительному усложнению решения системы уравнений (5) – (11). Поэтому, для приведения расчета в соответствие с экспериментом был подобран коэффициент k_{b2} таким образом, чтобы максимально приблизить расчетные значения pH к наблюдаемым. Значение этого коэффициента, обеспечивающее минимальное среднеквадратическое отклонение от данных, приведенных в табл. 1 оказалось следующим: $k_{b2} = 2,18 \cdot 10^{-3}$

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

Система уравнений (5) – (11), и ее совместное решение дает результаты достаточно близкие к экспериментальным данным. Результаты расчета могут быть использованы при исследовании массоотдачи в жидкости на первой стадии карбонизации при $[Ba_{общ}]/[S_{общ}] > 0,5$.

Для расчета концентрации водородного иона и связанных с ней скоростей абсорбции CO_2 и десорбции сероводорода, то есть при $[Ba_{общ}]/[S_{общ}] < 0,5$, процедура расчета по системе уравнений (5) – (11) представляется достаточно громоздкой. Упрощение может быть достигнуто, если ограничиться интервалом отношения $[Ba_{общ}]/[S_{общ}]$ от 0,46 до 0,54.

Выбор этого интервала был сделан по результатам предварительных лабораторных опытов. В них было найдено, что вследствие десорбции сероводорода, начинающейся при $[Ba_{общ}]/[S_{общ}] < 0,54$, это отношение уже не снижается ниже 0,46 вплоть до исчерпания всего иона бария.

Как показали расчеты, зависимость концентрации иона водорода от отношения $[Ba_{общ}]/[S_{общ}]$ при различных концентрациях $[Ba_{общ}]$ в интервале $[Ba_{общ}]/[S_{общ}]$ от 0,46 до 0,54 может быть аппроксимирована уравнением гиперболы:

$$\hat{e} = 10^{-11} \left(a_1 + \frac{a_2}{b_0 / c_0 - 0,5 + \sqrt{(b_0 / c_0 - 0,5)^2 + 2a_2 / a_3}} \right) \quad (17)$$

где a_1 , a_2 и a_3 – эмпирические коэффициенты.

Коэффициенты a_1 , a_2 и a_3 были найдены следующим образом. По системе уравнений (5) – (11), рассчитали значения κ для ряда значений $[Ba_{общ}]/[S_{общ}]$ и $[S_{общ}]$. Используя результаты расчета κ методом нелинейного оценивания с применением стандартного программного обеспечения определили значения искомых коэффициентов. Оказалось, что a_1 и a_2 зависят от концентрации $[S_{общ}]$. Эти зависимости аппроксимируются следующими уравнениями:

$$a_1 = 0,061 [S_{общ}]^{0,482} \quad (18)$$

$$a_2 = (16,4 + 10,38/[S_{общ}])/10^4 \quad (19)$$

Коэффициент $a_3 = 12600$ и не зависит от концентрации.

На рис.2 приведен график зависимости pH раствора от $[Ba_{общ}]/[S_{общ}]$ при нескольких значениях $[S_{общ}]$ (точки – расчет по системе (5) – (11), линии – график уравнения (13). Как видно из рис. 2 в интересующем нас интервале изменения величины $[Ba_{общ}]/[S_{общ}]$ уравнение (13) практически идеально совпадает с расчетом по системе уравнений (5) – (11).

Для проверки точности определения концентрации иона водорода по уравнению (17) результаты расчета были сопоставлены с экспериментально найденными значениями pH растворов с различными концентрациями $[Ba_{общ}]$ и $[S_{общ}]$. Оказалось, что среднеквадратическая ошибка расчета pH составляет 0,16, что для инженерных расчетов можно считать приемлемым. Тем более, что, как видно из графика на рис. 2, вблизи $[Ba_{общ}]/[S_{общ}] = 0,5$ даже незначительная ошибка в химическом анализе раствора приводит к значительному отклонению рассчитанного на основании этого анализа значения pH. Иными словами ошибка экспериментального определения pH в интересующем нас интервале достаточно велика.

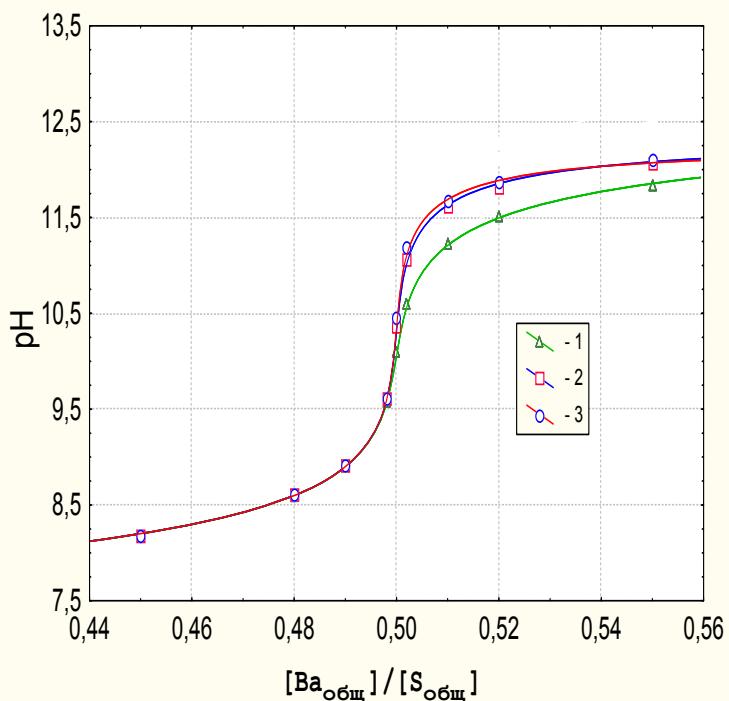


Рис. 2. Зависимость pH карбонизованного раствора сульфида бария от отношения при $[Ba_{общ}]/[S_{общ}]$ при $[S_{общ}]$ равно:
1 – 0,1 моль/л, 2 – 0,5 моль/л, 3 – 1 моль/л

Предложенная математическая модель позволяет вычислить значение pH раствора сульфида бария. Она может быть использована в расчетах массоотдачи в жидкой фазе на разных стадиях процесса карбонизации этого раствора.

Література

1. Данквертс П.В. Газо-жидкостные реакции.// Данквертс П.В. – М.: Химия, 1973. – 296 с.
2. Цейтлин М.А. Кинетика карбонизации раствора сульфида бария. // М.А. Цейтлин, Э.Б Гитис., С.И. Байбулатов, Е.В. Алексеева / Труды НИОХИМ. – Харьков: НИОХИМ, 2001.– Т.72.– С.148-151.
3. Шокин И.Н., Соловьев А.С. Статика процесса карбонизации аммонизированного рассола. – Журн. прикл. хим., 1953, т.26, №6, с.584 – 595.
4. Справочник химика: В 5 т./ Химия.– М., Л., 1965.– Т. 3. – 1008 с.
5. Робинсон Р. Растворы электролитов.// Р.Робинсон, Р.Стокс – М.: Химия, 1963.

УДК 631.841

**КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ТЕРМОДИНАМІКИ СТАДІЇ ЗНИЖЕННЯ
КАЛЬЦІЮ ІЗ АЗОТНО КИСЛОТНОЇ ВИТЯЖКИ В ФОСФОРОВМІСНИХ
ДОБРИВАХ**

Вецнер Ю.І., Савенков А.С., Білогур І.С., Борисович В.С., *Ніколенко Н.В.

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ СТАДИИ
СНИЖЕНИЯ КАЛЬЦИЯ ИЗ АЗОТНОКИСЛОТНОЙ ВЫТЯЖКИ В
ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ УДОБРЕНИЯХ**

Вецнер Ю.И., Савенков О.С., Белогур И.С., Борисович В.С., * Николенко Н.В.

**COMPUTER SIMULATION OF THERMODYNAMICS STAGE OF REDUCTION
OF CALCIUM FROM NITRIC ACID EXTRACTION OF PHOSPHATE
FERTILIZERS**

Vetsner Yu. I., Savenkov O.S., Bilohhur I.S., Borysovych V.S., * Nikolenko N.V.

Національний технічний університет «ХПІ», м. Харків, Україна
savenkov@kpi.kharkov.ua

*Український Дніпропетровський хіміко-технологічний університет,
м. Дніпропетровськ, Україна
n_nikolenko@ukr.net

Запропоновано переробляти низькоякісну фосфоровмісну сировину у комплексні добрива шляхом додавання до азотнокислотної витяжки карбаміду. Розглянутий термодинамічний та кінетичний аналіз цього процесу дає можливість відтворити механізм взаємодії карбаміду з продуктами азотнокислотного розкладання та встановити технологічні параметри для отримання добрив заданого складу.

Ключові слова: фосфорит, азотна кислота, карбамід, кінетика, термодинаміка

Предложено перерабатывать низкокачественное фосфорсодержащее сырье в комплексные удобрения путем введения в азотнокислотную вытяжку карбамида. Рассмотренный термодинамический и кинетический анализ данного процесса дает возможность воспроизвести механизм взаимодействия карбамида с продуктами азотнокислотного разложения и установить технологические параметры для получения удобрений заданного состава.

Ключевые слова: фосфорит, азотная кислота, карбамид, кинетика, термодинамика

Proposed process low-quality raw materials in the phosphorus compound fertilizers by introducing nitric acid solution urea. Consideration of the thermodynamic and kinetic analysis this process makes it possible to reproduce the interaction mechanism urea, nitric acid decomposition products and to establish process parameters for a given composition of fertilizers

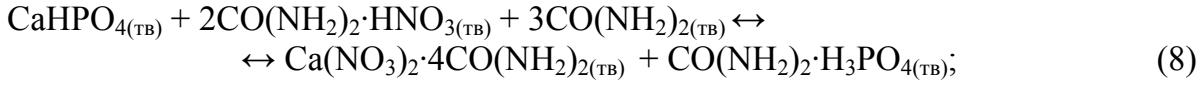
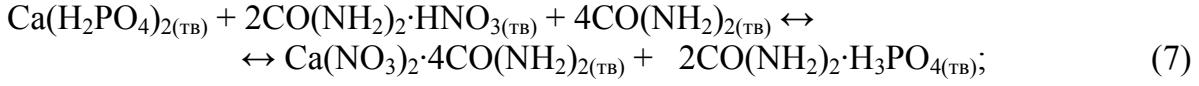
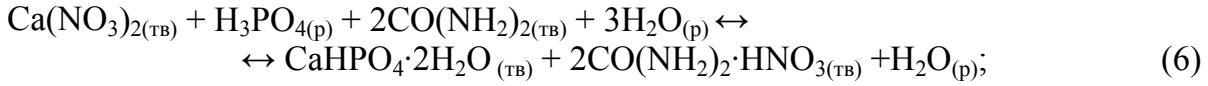
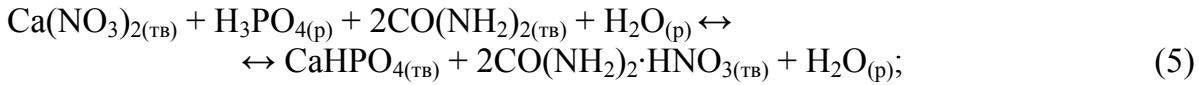
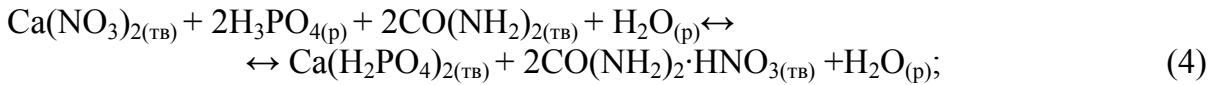
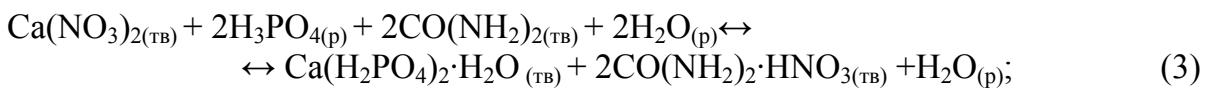
Keywords: phosphorite, nitric acid, urea, kinetics, thermodynamics

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

Переробкою низькоякісної фосфоромісної сировини України нітратною кислотою отримано азотокислотну витяжку (АКВ) наступного складу, % мас.: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 45-46; H_3PO_4 12-13; HNO_3 4-5, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 2,0-3,0; $(\text{Fe},\text{Al})(\text{NO}_3)_3$ 3,3-4,0; $(\text{K},\text{Na})\text{NO}_3$ 0,05-1,0, а також шлам SiO_2 в перерахунку на оксид 10-15% і в газову фазу виділяються CO_2 , HF , NO_x – 3-5%. У якості сировини використовували фосфорит-глауконітовий концентрат Ново-Амвросіївського родовища Донецької області. Технологічні параметри розкладання сировини: температура 40-60 °C, концентрація нітратної кислоти 54-58% і норма її витрати 110-120% від стехіометричної, час розкладання ~30 хв, перемішування реакційної маси склало 80-250 об/хв. [1].

Для отримання добрив з АКВ було використано карбамід у якості осаджувача $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, норма якого повинна бути в межах 25-30%. Для цього розглянуто терmodinamічний аналіз багатокомпонентної системи $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ -АКВ [2, 3].

Механізм взаємодії карбаміду з продуктами азотокислотного розкладання представлено рівняннями (1 – 8):



Для виявлення фазового складу продуктів реакцій в залежності від співвідношення компонентів, найбільш сприятливих умов для протікання реакцій і їх теплових ефектів проведені терmodинамічні розрахунки.

Терmodинамічну вірогідність протікання реакцій (1 – 8) можна визначити по значенням ізобарно-ізотермічного потенціалу – енергії Гіббса, негативне значення якого свідчить про можливість перебігання процесу. Відсутні в літературі значення ентропії та теплоємності речовин, що приймають участь у розглянутому процесі, були розраховані на базі даних, що відомі для функціональних груп з яких складається речовина [4]. Теплоємність була розрахована згідно з законом Джоуля-Коппа як сума теплоємностей речовин, що складають дане сполучення.

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

Термодинамічні величини, з урахуванням розрахованих, наведені в таблиці 1 та 2. З джерела [5] використовували відомі фізико-хімічні величини.

Таблиця 1

Термодинамічні величини

№ п/п	Речовина	Стан	ΔH^0_{298} , кДж/моль	ΔS^0_{298} , Дж/моль·К	C^0_{pT} , Дж/моль·К
1	HNO ₃	р	-173,00	156,16	109,87
2	H ₃ PO ₄	р	-1271,94	200,83	106,10
3	H ₂ O	р	-285,84	69,96	75,31
4	Ca(NO ₃) ₂	тв	-936,90	193,20	149,40
5	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	тв	-2131,20	339,00	450,64
6	CO(NH ₂) ₂	тв	-333,10	104,60	93,14
7	CaHPO ₄	тв	-1820,00	88,00	110,20
8	CaHPO ₄ ·2H ₂ O	тв	-2409,00	167,00	97,10
9	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	тв	-3114,50	189,50	260,20
10	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	тв	-3118,00	259,80	259,20
11	CO(NH ₂) ₂ ·H ₃ PO ₄	тв	-1782,60	492,04	199,24
12	CO(NH ₂) ₂ ·HNO ₃	тв	-569,86	446,81	203,01
13	Ca(NO ₃) ₂ ·4CO(NH ₂) ₂	тв	-2373,64	1347,65	521,96

Проведеними термодинамічними розрахунками показано, що протікання реакцій (1, 2 та 4 – 8) можливе, оскільки значення ізобарного потенціалу є негативним для усіх трьох температур перебігання процесу взаємодії карбаміду з продуктами азотокислотного розкладання. Для всіх реакцій з негативним значенням ізобарного потенціалу характерно те, що ймовірність їх перебігання зростає із підвищенням температури.

Таблиця 2

Енергія Гіббса утворення солей карбаміду

№ реакції	Значення G^0_T (кДж/моль) при температурі (К)		
	298	313	328
1	-119,20	-121,99	-124,78
2	-233,17	-235,97	-238,76
3	+91,84	+87,64	+83,42
4	-190,40	-194,63	-198,93
5	-197,44	-203,14	-208,88
6	-196,61	-201,33	-205,99
7	-602,62	-612,05	-624,33
8	-359,41	-367,56	-375,63

Результати розрахунків представлені в таблиці 3.

Таблиця 3

Залежність константи рівноваги реакцій від температури

№ реакції	$\ln K_p$		
	298	313	328
1	48,11	46,88	45,76
2	94,11	90,67	87,55
4	76,85	74,79	72,94
5	79,69	78,06	76,59
6	79,35	77,36	75,53
7	243,22	235,19	228,93
8	145,06	141,24	137,74

Розраховані значення константи рівноваги були використані для обчислення ступеню перетворення та пошуку технологічних режимів їх отримання.

В результаті дослідження розчинності кількох продуктів реакцій, а саме $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ та проведених розрахунків з урахуванням процесів гідролізу іонів кальцію та фосфат-іонів отримано її зміну від pH розчину. Розрахунки проводили за допомогою програми Matcad з використанням математичного моделювання. На рис. 1 і рис. 2 наведено графіки для логарифму розчинностей як функції від кислотності розчинів.

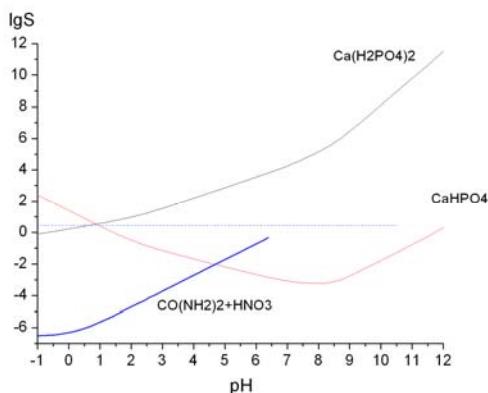


Рис. 1. Графік для логарифму розчинностей як функції від кислотності розчинів

Під лініями $\lg S - \text{pH}$ маємо умови існування розчинів досліджуваних сполук. Над цими лініями (включаючи і крапки самих ліній) – це термодинамічні параметри, при яких в системі є тверда фаза даної сполуки.

На рис. 2 горизонтальною пунктирною лінією показана концентрація насиченого розчину нітрату кальцію при температурі 50 °C. Вище цієї лінії розчин нітрату кальцію кристалізується.

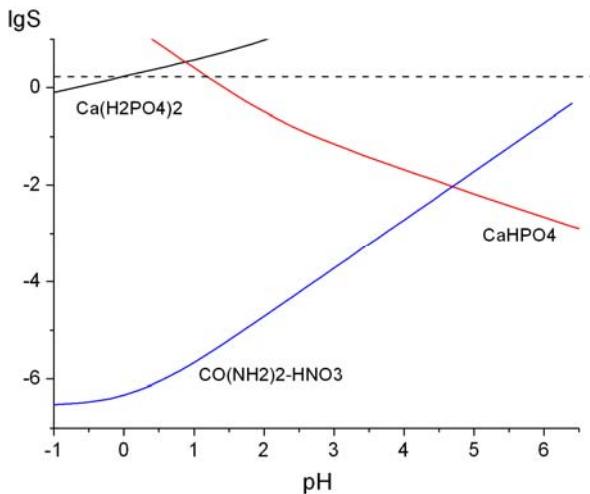


Рис. 2. Графік для логарифму розчинності як функції від кислотності розчинів

Розчинність $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ була обчислена по таким рівнянням:

$$\begin{aligned} \lg S = & \frac{1}{3} \lg \Pi P + \frac{1}{3} \lg (1 + K_1' [\text{OH}^-] + K_1' K_2' [\text{OH}^-]^2) + \\ & + \frac{1}{3} \lg (K_1 K_2 K_3 + K_1 K_2 [\text{H}^+] + K_1 [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3) - \frac{1}{3} \lg (4 K_1^2 [\text{H}^+]^4) \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \lg S = & \frac{1}{2} \lg \Pi P + \frac{1}{2} \lg (1 + K_1' [\text{OH}^-] + K_1' K_2' [\text{OH}^-]^2) + \\ & + \frac{1}{2} \lg (K_1 K_2 K_3 + K_1 K_2 [\text{H}^+] + K_1 [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3) - \frac{1}{2} \lg (K_1 K_2 [\text{H}^+]) \end{aligned} \quad (10)$$

$$\lg S = \lg \Pi P - \lg K + \lg (K + [\text{OH}^-]) - \lg [\text{NO}_3^-] \quad (11)$$

Із діаграм розчинності знайдено склад розчину при досягненні термодинамічної рівноваги в системі для заданих значень pH та розрахували, кількість кальцію в осаді.

Розглянуті сучасні уявлення щодо процесів зародження і росту кристалів, враховуючи вплив процесів сольватації (гідратації) частинок розчиненої речовини на зародження і зростання кристалів при кристалізації з розчинів.

Важливою стадією процесу осадження є гетерогенний процес утворення твердої фази $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$, NH_4NO_3 , який істотно залежить від температури, швидкості перемішування розчину і властивостей азотокислотної витяжки.

Для знаходження кінетичних закономірностей процесів кристалізації були проведені наступні експерименти. Початкову кількість АКВ поміщали в терmostатований реактор, обладнаний механічною мішалкою і системою для введення карбаміду. Аналіз компонентів розчину після змішування і осадження кристалів проводили за стандартними аналітичними методами [2, 3].

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

Фазовий та іонний склад систем досліджували методами іонометрії та калориметрії. Дослідження розчинності нітрату кальцію при температурі 25, 40 та 55°C показав на швидке встановлення рівноваги і наявність у системі іонів CaNO_3^+ , Ca^{2+} , NO_3^- . Факт встановлення рівноваги фіксували вимірювальний показник заломлення розчину на рефрактометрі RL 1 кожні 2 хв. Вимірювання проводили через 5 хв. від початку досліду. Рівновага вважалася досягнутою, якщо три послідовні значення відрізнялися один від одного не більше ніж на 0,0005. Після встановлення рівноваги (1 година), перемішування припиняли, розчин охолоджували і відбирали зразки на аналіз. Іонний склад розчинів визначали прямим потенціометричним титруванням. Отримані кристали аналізувалися фізико-хімічними методами і встановлені наступні речовини: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Кількість нітрату кальцію становила в маточному розчині 45-46%. Іонна сила розчину склала 7,5 для pH=1,5 та 5,8 для pH=4,25. Утворення сполук кальцію у водорозчинній формі $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ пов'язано з низькими значеннями pH=1-1,5, одночасно в діапазоні pH=0-3,0 в рідкій фазі спостерігається зниження вмісту CaO в результаті утворення CaHPO_4 . При збільшенні pH=3,0-5,0 у твердій фазі утворюється $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$.

Проведенні експериментальні дослідження підтвердили термодинамічні розрахунки.

Література

1. Белогур И.С. Нитрат кальция. Анализ методов удаления из азотнокислотной витяжки. / Белогур И.С., Вецнер Ю.И., Савенков А.С., Ушакова Н.М. // Хімічна промисловість України. – Київ: «ДІА». - №4. - 2011 – С. 33-35.
2. Вецнер Ю.И. Исследование систем “карбамид — азотнокислотная вытяжка”. / Вецнер Ю.И., Савенков А.С., Белогур И.С. Праці Одеського політехнічного університету: Науковий та науково-виробничий збірник. Одеса: ОПУ. - 2013. — Вип. 3(42). — с. 227-229.
3. Шенкин Я.С. Взаимодействие мочевины с продуктами азотнокислотного разложения фосфатов. /Шенкин Я.С., Клевке В.А. // Химическая промышленность. – Т1. – 1964. – С. 57-61
4. Абрамзон А.А. О температурной зависимости термодинамических функций испарения / Абрамзон А.А., Славин А.А., Слободов А.А. // Журнал прикладной химии. –1985. – № 3. –С. 494 – 500.
5. Кипер Р.А. Свойства веществ: Справочник. – Хабаровск, 2009. – 387 с.

УДК 004.424

**ПАРАЛЕЛЬНІ ОБЧИСЛЕННЯ ДВОВИМІРНОЇ ЗАДАЧІ КОНВЕКТИВНОЇ
ДИФУЗІЇ НА ВІДЕОКАРТІ**

Прусов В.А., Дорошенко А.Ю., Кацалова Л.М., *Бекетов О.Г.

**ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ ДВУХМЕРНОЙ ЗАДАЧИ
КОНВЕКТИВНОЙ ДИФФУЗИИ НА ВИДЕОКАРТЕ**

Прусов В.А., Дорошенко А.Е., Кацалова Л.Н., *Бекетов А.Г.

**PARALLEL COMPUTING OF TWO-DIMENSIONAL CONVECTIVE DIFFUSION
PROBLEM USING GRAPHICS PROCESSING UNIT**

Prusov V.A., Doroshenko A.Y., Katsalova V.M., *Beketov O.G.

Український науково-дослідний гідрометеорологічний інститут,
Київ, Україна

*Інститут програмних систем НАНУ, Київ, Україна
beketov.oleksii@gmail.com

Основу сучасних метеорологічних моделей складають нелінійні тривимірні рівняння конвективної дифузії. Задача реалізації цих рівнянь є обчислювально складною. В даній роботі пропонується застосування розпаралелювання на відеографічних процесорах при реалізації метеорологічних моделей. Представлено результати розв'язання тестової задачі за допомогою технології CUDA та графічного прискорювача. Проведено аналіз отриманих результатів.

Ключові слова: метеорологія, конвективна дифузія, паралельні обчислення, графічний прискорювач

Основу современных метеорологических моделей составляют нелинейные трехмерные уравнения конвективной диффузии, реализация которых является вычислительно сложной задачей. В работе предлагается применение распараллеливания на видеографических процессорах при реализации метеорологических моделей. Представлены результаты решения тестовой задачи с помощью технологии CUDA с их анализом.

Ключевые слова: метеорология, конвективная диффузия, параллельные вычисления, графический ускоритель

The basis of modern meteorological models are nonlinear three-dimensional convection diffusion equations. The problem of realization of these equations is computationally complex. In this paper the application of parallelization with graphics processors for meteorological models implementation is proposed. The results of solving the test problem using CUDA technology with graphics processing unit are presented. An analysis of the obtained results provided.

Keywords: meteorology, convective diffusion, parallel computing, graphics processing unit

Вступ

В сучасній науці екологічні, кліматичні та синоптичні прогнози тісно пов'язані з математичним моделюванням циркуляції атмосфери. Рівняння Навье-Стокса та тепло-, масо переносу, що складають основу сучасних моделей циркуляції [1], є нелінійними тривимірними рівняннями конвективної дифузії. Як правило, модель складають більше десятка таких рівнянь. Саме тому задача реалізації моделі циркуляції атмосфери має значну обчислювальну складність, а також, обмеження на строк отримання розв'язку. На сьогодні, в розвинених країнах розв'язання таких задач проводиться із застосуванням паралельного програмування та використанням багатопроцесорних суперкомп'ютерів. Проте ще досі, для України, можливість використання дорогої високопродуктивної обчислювальної техніки залишається проблемою.

Альтернативною платформою для проведення паралельних обчислень є відеографічні процесори, що вирізняються порівняною дешевизною, компактністю та економістю. Цей новий напрямок комп'ютерних обчислень є надзвичайно актуальним для вітчизняної науки.

В даній роботі приведено приклад застосування технології паралельних обчислень на відеографічних процесорах при розв'язанні двовимірної задачі конвективної дифузії з метою показати ефективність такого підходу при реалізації моделей циркуляції атмосфери.

Огляд GPGPU-технології CUDA

Специфіка роботи графічного прискорювача полягає у тому, що він має одночасно обробляти велику кількість пікселів візуалізуючого пристрою. Тому архітектура графічного прискорювача побудована таким чином, щоб уможливити одночасне виконання операцій з певним набором даних (SIMT-архітектура). В результаті розвитку GPU технологій з'явилося нове спрямування в обчислювальній техніці - GPGPU (General Purpose computing on Graphics Processing Units) – використання графічних процесорів для обчислювальних задач.

В 2006 році розробник графічних прискорювачів NVIDIA презентував GPGPU технологію CUDA (Compute Unified Device Architecture), що дозволяє проводити обчислення використовуючи графічні прискорювачі. Маючи виробничу продуктивність порядку сотень гігаплопс, графічні прискорювачі надають змогу проводити об'ємні обчислення навіть на звичайному ПК.

CUDA – програмно-апаратна архітектура, що дозволяє проводити обчислення за допомогою графічних процесорів NVIDIA. Графічний прискорювач (GPU) розглядається як спеціальний пристрій, що є масивно-паралельним сопроцесором центрального пристрою (CPU), має власну пам'ять та здатен одночасно виконувати велику кількість підпрограм – тредів. При виконанні програм на CUDA використовує як центральний пристрій, так і графічний. Типова схема виконання програми наступна:

1. Виділення області пам'яті на GPU та копіювання даних з CPU у виділену область пам'яті GPU.
2. Запуск ядра – паралельної частини програми, що виконується на GPU. Запуск виконує та керує ним CPU.
3. Копіювання отриманих результатів з пам'яті GPU до CPU та очищення виділеної пам'яті.

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

Основний процес CUDA виконується на головному пристрої. CPU-код ініціалізує GPU, розподіляє пам'ять відеокарти та системну пам'ять, копіює вихідні дані в пам'ять відеокарти, здійснює запуск ядер, копіює отримані результати з відеопам'яті, звільняє пам'ять і завершує роботу.

Апаратно графічні прискорювачі NVIDIA, що підтримують технологію CUDA, складаються з набору CUDA-ядер, кожне з яких здатне одночасно виконувати певну кількість тредів. Усі треди підпорядковуються наступній ієрархії. Верхній рівень ієрархії – сітка – підпорядковує усі треди, що виконують ядро. Сітка являє собою одно- або двовимірний масив блоків. Кожен блок – це одновимірний або двовимірний масив тредів, причому всі блоки, що утворюють сітку, мають одинакові розмірність та розмір. Звертання до окремих тредів відбувається за допомогою індексів: кожен блок у сітці має адресу (індекс блоку у сітці), аналогічно кожен тред у блокі має свій власний індекс всередині блоку; таким чином, кожний тред має унікальний ідентифікатор. Треди можуть взаємодіяти між собою лише всередині одного блоку; під взаємодією розуміється використання окремої для кожного блоку так званої спільної пам'яті, а також синхронізація тредів, що може бути здійснена між тредами окремого блоку, проте не може бути здійснена на всьому GPU. Програма GPU (ядро) виконується над сіткою блоків потоків.

Таким чином, розділяючи основну задачу на сукупність підзадач, що можуть виконуватись незалежно одна від одної, і розв'язуючи ці підзадачі, використовуючи одночасно виконувані треди, досягається паралелізм виконання алгоритму.

Розв'язання графічних задач не потребує високої точності обчислень, тому звичайні відеокарти до останнього часу не підтримували 64-розрядний тип змінних з плаваючою крапкою. Проте спеціально розроблені відеокарти для розрахункових задач підтримують низку додаткових можливостей, таких як подвоєна точність, тривимірні сітки, глобальна синхронізація. Використовуючи їх можливості можна ефективно розв'язувати обчислювально громіздкі математичні задачі, до яких відноситься реалізація прогностичних метеорологічних моделей.

Чисельний експеримент

Рівняння Навье-Стокса та тепло-, масо переносу, що складають основу сучасних метеорологічних моделей, є нелінійними тривимірними рівняннями конвективної дифузії:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \Lambda u = f, \quad (x_1, x_2, x_3) \in \Omega / \Gamma, \quad t > 0, \quad (1)$$

$$u(0, x_1, x_2, x_3) = u^0(x_1, x_2, x_3), \quad (x_1, x_2, x_3) \in \Omega, \quad (2)$$

$$u(t, x_1, x_2, x_3) = 0, \quad (x_1, x_2, x_3) \in \Gamma, \quad t > 0, \quad (3)$$

де $\Omega = [0, \ell_1] \times [0, \ell_2] \times [0, \ell_3]$ – просторова область визначення задачі, Γ – границя області Ω , $u = u(t, x_1, x_2, x_3)$ – залежна функція, $f = f(t, x_1, x_2, x_3)$ – вільний член рівняння, $\Lambda = \sum_{\alpha=1}^3 \Lambda_{\alpha}$ – просторовий диференціальний оператор, що подається через суму простіших операторів:

$$\Lambda_{\alpha} = v_{\alpha} \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} - \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} \left(\mu_{\alpha} \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} \right),$$

$$v_{\alpha} = v_{\alpha}(x_1, x_2, x_3), \quad \mu_{\alpha} = \mu_{\alpha}(x_1, x_2, x_3) > 0.$$

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

Для проведення чисельного експерименту було розглянуто частковий випадок задачі (1)-(3) з відомим розв'язком:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + v_1 \frac{\partial u}{\partial x_1} + v_2 \frac{\partial u}{\partial x_2} = \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\mu_1 \frac{\partial u}{\partial x_1} \right) + \frac{\partial}{\partial x_2} \left(\mu_2 \frac{\partial u}{\partial x_2} \right) + f, \quad (x_1, x_2) \in [0;1]^2, \quad t \in [0;10] \quad (4)$$

$$u(0, x_1, x_2) = \sin(x_1 + x_2), \quad (x_1, x_2) \in [0;1]^2, \quad t = 0 \quad (5)$$

$$u(t, x_1, x_2) = u_A(t, x_1, x_2), \quad (x_1, x_2) \in \partial[0;1]^2, \quad t \in [0;10] \quad (6)$$

де

$$v_k = \sin(x_k), \quad \mu^{(k)} = 0.001 + 0.1 * \sin^2(x_k) > 0,$$

$$f(t, x_1, x_2) = (v_1 + v_2 - (1 + 0.1 * (\sin(2x_1) + \sin(2x_2)))) \cos(x_1 + x_2 - t) + (\mu_1 + \mu_2) * \sin(x_1 + x_2 - t).$$

Аналітичний розв'язок задачі (4)-(6) має вигляд

$$u_A(t, x_1, x_2) = \sin(x_1 + x_2 - t). \quad (7)$$

Розв'язання задачі (4)-(6) проводилось за допомогою адитивно-усередненого методу розщеплення [2] та методу явного рахунку [3]. Застосовано алгоритм трирівневого паралелізму (модифікований адитивно-усереднений метод (МАУМ)), представлений в [4]. Було розроблено реалізацію наведеного підходу для архітектури відеографічного прискорювача [5] засобами CUDA та OpenMP.

Створена реалізація МАУМ використовує рівномірну декомпозицію області Ω сіткою з кроком h розбиття часового проміжку з кроком τ . Розв'язок отримується в кожній точці сітки, і порівнюється із точним розв'язком в кінцевий момент часу.

У табл. 1 наведено часові витрати на виконання двох програм, що використовують метод МАУМ, розроблених для різних обчислювальних платформ - багатопроцесорної системи зі спільною пам'яттю (OpenMP API) та графічного прискорювача (CUDA API). Розрахунки проводились із використанням графічного прискорювача NVIDIA GeForce GTX 650 Ti (768 CUDA-ядер, базова частота 928MHz, об'єм глобальної пам'яті 1024Mb) та процесора Intel Core i5-3570 (4 ядра, базова частота 3.40GHz, 64-бітний набір інструкцій) у 64-бітному форматі представлення чисел з плаваючою крапкою.

Таблиця 1

Час розв'язання задачі (4)-(6) з використанням CPU та GPU за допомогою МАУМ при різних значеннях просторового та часового кроків (h - просторовий крок, τ - крок за часом, T_{CPU} та T_{GPU} - час розв'язання задачі на CPU та GPU plataформах відповідно, err_{max} - найбільше відхилення від точного розв'язку в точках сітки, $acc = T_{CPU} / T_{GPU}$ - відносне прискорення)

$1/h$	τ	T_{CPU}	T_{GPU}	err_{max}	acc
128	h	1,37	1,52	0,0072	0,90
256	$h/2$	25,81	14,26	0,0048	1,81
512	$h/4$	683,63	176,44	0,0027	3,87
1024	$h/8$	10966	2687,32	0,0015	4,08

Для оптимального навантаження GPU параметр розбиття області $1/h$ обирається кратним 128. Із поданої таблиці видно, що порівняно невелике збільшення точності потребує суттєвого збільшення витрат часу на проведення обчислень.

При збільшенні кількості задіяних при розв'язанні повністю розпаралелюваної задачі процесорів удвічі, час, витрачений на розв'язання задачі, не може скортитися

більш, ніж у два рази. На практиці через витрати часу на передачу даних коефіцієнт прискорення при подвоєнні кількості процесорів ніколи не досягає двох. Як видно із таблиці, щоб досягти результатів продуктивності, які показує досліджувана відеокарта при значенні переметрів $1/h = 256$ та $\tau = h/2$, знадобилося б два процесори. Щоб наблизитися до результатів прискорювача при $1/h = 1024$ та $\tau = h/8$, необхідно задіяти не менше чотирьох процесорів. З огляду на співвідношення вартості графічного прискорювача та відеокарти, використання останньої є економічно вигідним для розв'язання розглянутого типу задач.

На наступному графіку зображена залежність часу виконання від розміру просторової сітки зі сталим часовим кроком для GPU та одного ядра CPU.

Як ілюструє отриманий графік, при подрібненні області час, витрачений на обчислення відеокартою, зростає повільніше, ніж час, витрачений процесором. Графічний прискорювач, хоча й володіє меншою тактовою частотою, в силу особливостей своєї архітектури порається із задачами, які потребують великої кількості однотипних операцій (що властиво для задач на сітках) краще, ніж процесорне ядро, яке може виконувати операції лише з послідовним потоком даних.

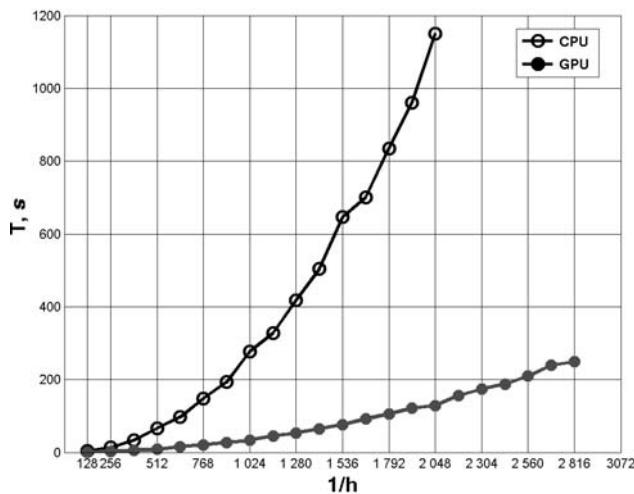


Рис. 1. Час розв'язання задачі (4)-(6) з використанням GPU та одного ядра CPU в залежності від розміру розбиття області при фіксованому $\tau = 0.01$

Недоліком відеографічного прискорювача є обмежена оперативна пам'ять. У сучасних користувальських відеокарт її об'єм не перевищує 4Gb, на відміну від оперативної пам'яті центрального пристроя, об'єм якої може бути значно більшим. Проте таке обмеження не поширюється на GPU, спеціалізованих саме на високопродуктивних обчисленнях.

Висновки

В даній роботі запропоновано використовувати відеографічні процесори при розв'язанні складних задач чисельного прогнозу, як альтернативу багатопроцесорним машинам.

Для обґрунтування доцільності такого підходу було розв'язано тестову задачу (4)-(6) із застосуванням паралельних обчислень на графічних прискорювачах. Розроблено реалізацію алгоритму розв'язку тестової задачі для архітектури відеографічного прискорювача засобами CUDA.

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

Представлено результати чисельного експерименту й проведено їх аналіз.

Згідно отриманих даних можна зробити висновок, що запропонований підхід ефективний при розв'язанні тестової задачі. Застосування розпаралелювання на відеокарті дає відчутне зменшення часу розв'язання задачі, дозволяє зменшувати часові й просторові кроки, тим самим покращувати точність розв'язку.

Так як алгоритм розпаралелювання для тестової задачі аналогічний алгоритму розв'язку складних рівнянь, що складають прогностичні метеорологічні моделі, можна стверджувати, що запропонований підхід ефективний для реалізації останніх. Тобто, паралельні обчислення на відеографічних процесорах й засоби CUDA доцільно застосовувати при реалізації математичних моделей циркуляції атмосфери.

Література

1. *Prusov V.A., Doroshenko A.Y. Modelling of natural and anthropogenic processes in the atmosphere.* – Kyiv: Naukova Dumka, 2006. – 542 p. (in ukr.)
2. *Gordeziani D.G., Meladze G.V. Simulation of the third boundary value problem for multidimensional parabolic equations in an arbitrary domain by one-dimensional equations.* – Zn vychisl. Mat. Mat. Fiz. – 1974. - №1. – P. 246- 250 (in rus.)
3. *Prusov V.A., Doroshenko A.Y. Chernish R.I., Huk L.M. Efficient difference scheme numerical solution of the convective diffusion problem.* – Cybernetics and Systems Analysis. - 2007. - №3. - P. 64 – 74 (in rus.).
4. *Chernysh R.I. Modified additive-averaged splitting algorithm, its parallel realization and application to meteorological problems.* – Manuscript. Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, 2010 (in ukr.)
5. *NVIDIA. NVIDIA CUDA C Programming Guide 4.1, November 2011.*

УДК 004.414.2

АВТОМАТИЗАЦІЯ ПРОЕКТУВАННЯ СХЕМИ ОПАЛЕННЯ НА БАЗІ ТЕПЛОНАСОСНОЇ УСТАНОВКИ

Медведєва В. М., Ключник А. А.

АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЕКТИРОВАНИЕ СХЕМЫ ОТОПЛЕНИЯ НА БАЗЕ ТЕПЛОНАСОСНОЙ УСТАНОВКИ

Медведева В. М., Ключник А. А.

AUTOMATION THE DESIGN PATTERNS HEATING SYSTEM BASED ON HEAT PUMP INSTALLATIONS

Medvedeva V., Kliuchnyk A.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»

Кафедра автоматизації проектування енергетичних процесів та систем

[y whole wordnm@aprodos.kpi.ua](mailto:ynm@aprodos.kpi.ua)

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

В статті розглянуто систему автоматизації проектування схеми опалення, приведено огляд варіантів опалення приміщення з використанням теплонасосних установок кількох типів, в яких у якості джерела низькопотенціальної енергії використовуються: ґрунт, ґрутові води, атмосферне повітря. Приведено автоматично спроектовану типову схему опалення та розрахунок роботи ТНУ для будинку 10x10x3 м, наведено порівняльну характеристику фізичних та економічних показників.

Ключові слова: теплонасосна установка, ТНУ, автоматизація проектування, схема опалення, тепловий насос

В статье рассмотрена система автоматизации проектирования схемы отопления , приведены обзор варианта отопления помещения с использованием теплонасосных установок нескольких типов , в которых в качестве источника низкопотенциальной энергии используются : грунт , грутовые воды , атмосферный воздух . Приведены автоматически спроектированную типичную схему отопления и расчет работы ТНУ Дом 10x10x3 м , приведена сравнительная характеристика физических и экономических показателей.

Ключевые слова: теплонасосная установка , ТНУ , автоматизированное проектирование , схема отопления , тепловой насос

The article considers a system of computer-aided design scheme of heating, given an overview of alternative space heating using heat pump units of several types , which as a source of low potential energy are used : soil, groundwater, air. Powered automatically projected diagram of a typical heating and calculation work TNU Home 10h10h3 m, shows the comparative characteristics of physical and economic indicators.

Keywords: heat pump installation, TNU, computer aided design , circuit heating heat pump

1. Вступ

Тепловий насос - екологічно чиста система, що дозволяє отримувати тепло для опалення приміщень за рахунок використання низькопотенційних джерел і перенесення його до теплоносія з більш високою температурою[2]. В якості низькопотенційних джерел можуть використовуватися ґрутові та артезіанські води, тепло ґрунту, атмосферне повітря, вторинні енергетичні ресурси. Витрачаючи 1 кВт електричної потужності в приводі компресійної теплонасосної установки (ТНУ) , можна отримати 3-4, а за певних умов і до 5-6 кВт теплової потужності, що при довгостроковому використанні являється економічно найвигіднішим рішенням серед інших варіантів опалення: газом, електрикою, рідким чи твердим паливом та ін.

Варіантів опалення приміщення існує кілька десятків. Всі вони кардинально відрізняються одне від одного. На рис.1 показана діаграма приблизної вартості опалення приватного будинку площею від 100 до 400м кв. протягом року в гривнях[1], використовуючи різні варіанти опалення.

Як видно з діаграми на рисунку 1, при великих площах приміщення вже протягом одного року використання теплового насосу в декілька разів більш економічно вигідне. Також можна помітити, що й при малих площах будівлі, економічна перевага залишається на стороні ТНУ, а при багаторічному використанню ця перевага стає ще більш очевидною.

Зважаючи на дорогоvardістне обладнання ТНУ та об'єм роботи по її встановленню, потрібно прийняти правильне рішення у виборі найбільш підходящого типу ТНУ для кожного конкретно приміщення, враховуючи особливості його побудови та геолокації. Виходячи з цього актуальним є автоматизація проектуванням схеми опалення на базі теплонасосної установки.

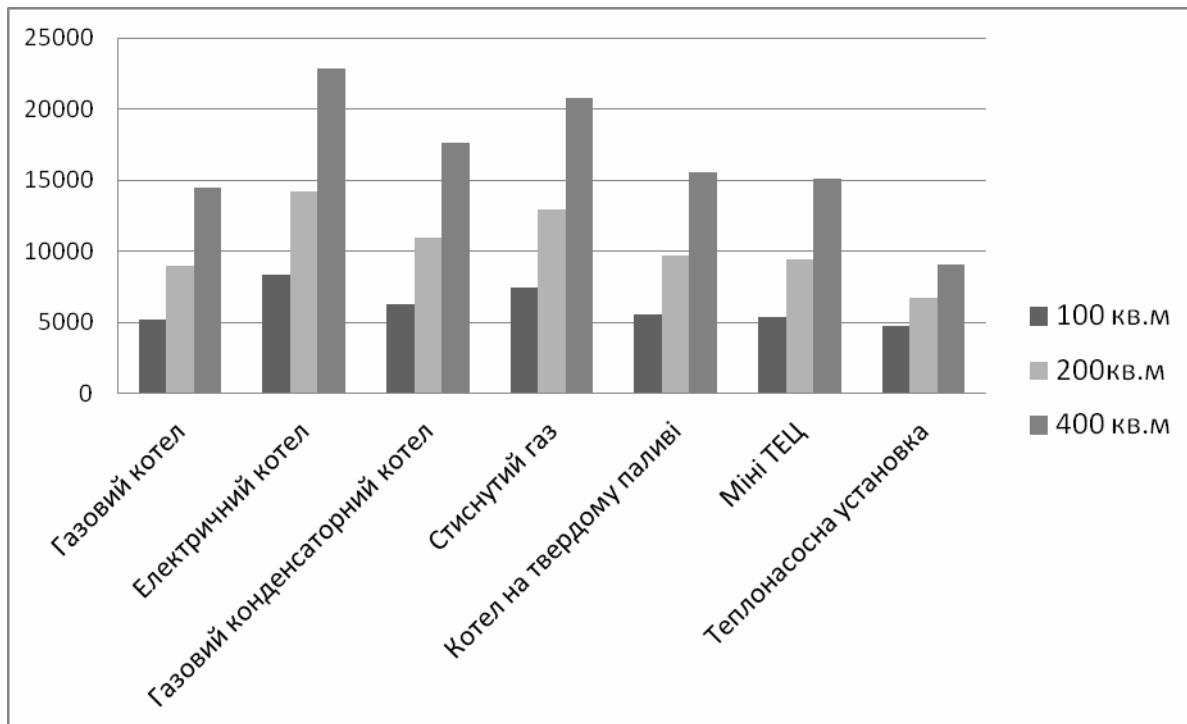


Рис. 1. Діаграма затрат на опалення

2. Постановка задачі

Розглянемо використання теплонасосної установки для опалення приватних помешкань. Серед усіх видів ТНУ, найбільшого розповсюдження набули геотермальні замкнутого типу (ґрунт, наземні або підземні ґрутові води) та повітряні[3]. Кожен тип має свої особливості як при встановлені, так і в процесі роботи. Для досягнення найоптимальніших результатів, при виборі типу установки слід враховувати геолокацію будинку, його площину, матеріали з яких він побудований, та необхідні для користувача термічні показники всередині приміщення. Розглянемо для прикладу одноповерховий будинок з дерева, площею 100м кв. який знаходиться в київській області.

3. Розрахунок ТНУ

Блок задання даних користувачем.

1. Вказуємо розміри будинку: довжина $a=10\text{м}$, ширина $b=10\text{м}$, висота $h=3\text{м}$.
2. Кількість поверхів $n=1$.
3. Тип огорожувальної конструкції: дерево, $\lambda=0.4 \text{ В/м}^{\circ}\text{К}$
4. Задаємо бажану температуру всередині приміщення.

5. Задаємо місто України, яке відноситься до однієї з температурних зон, для встановлення температури зовнішнього повітря для проектування опалення (середня температура зовнішнього повітря найбільш холодної п'ятиденки з 8 найбільш суворих зим за останні 50 років)[4].

6. Вибираємо джерело низькопотенціальної енергії - ґрунт.

Розраховуємо теплові втрати через огорожувальні конструкції

1. Розрахунок теплових втрат через стіни

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

$$Q_{st} := \frac{(t_{vn_pov} - t_{zv,vn})}{\frac{1}{\alpha_{in}} + \frac{\delta}{\lambda} + R_{pov_st} + \frac{1}{\alpha_{out}}} \cdot (2 \cdot h \cdot b + 2 \cdot h \cdot a) \cdot (1 - part_window) = 6.367 \times 10^3 \text{ W}$$

2. Розрахунок теплових втрат через підлогу

$$Q_{floor} := \frac{(t_{vn_pov} - t_{gr_water})}{\frac{1}{\alpha_{in}} + R_{gr} + R_{floor} + \frac{1}{\alpha_{out}}} \cdot (a \cdot b) = 726.875 \text{ W}$$

3. Розрахунок теплових втрат через перекриття

$$Q_{attic} := \frac{(t_{vn_pov} - t_{attic})}{\frac{1}{\alpha_{in}} + R_{ceiling} + \frac{1}{\alpha_{out_attic}}} \cdot (a \cdot b) = 7.693 \times 10^3 \text{ W}$$

4. Розрахунок теплових втрат через вікна

$$Q_{window} := \frac{(t_{vn_pov} - t_{zv,vn})}{\frac{1}{\alpha_{in}} + R_{pov_w} + \frac{1}{\alpha_{out}}} \cdot (2 \cdot h \cdot b + 2 \cdot h \cdot a) \cdot part_window = 999.818 \text{ W}$$

5. Розрахунок сумарних теплових втрат через огорожувальні конструкції

$$Q_{\Sigma} := Q_{st} + Q_{floor} + Q_{attic} + Q_{window} = 1.579 \times 10^4 \text{ W}$$

Розрахунок параметрів опалювальних приладів.

1. Температура води в подаючому та зворотньому трубопроводі

$$t_{pd} = 60 \text{ } ^\circ\text{C} \quad t_{zv} = 50 \text{ } ^\circ\text{C}$$

2. Розраховуємо середньологарифмічний температурний напір опалювального пристрою (тепла підлога) між теплоносієм в трубках (вода) та повітрям в кімнаті

$$\Delta t_{warm_floor} := \frac{(t_{pd} - t_{zv})}{\ln\left(\frac{t_{pd} - t_{vn_pov}}{t_{zv} - t_{vn_pov}}\right)} = 34.761 \text{ } ^\circ\text{C}$$

3. Тепловий потік від теплої підлоги

$$Q_{warm_floor} := \frac{Q_{\Sigma}}{n} = 1.579 \times 10^4 \text{ W} \quad v := \frac{Q_{warm_floor}}{4190 \cdot (t_{pd} - t_{zv}) \cdot 1000 \cdot \pi \cdot 0.01^2} = 1.199 \text{ } \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

4. Довжина трубки, що утворює теплообмінник теплої підлоги

$$d_{warm_floor} := 0.02 \text{ m} \quad l_{warm_floor} := \frac{Q_{warm_floor} \cdot n}{k \cdot \Delta t_{warm_floor} \cdot \pi \cdot d_{warm_floor}} = 1.29 \times 10^3 \text{ m}$$

Блок розрахунку термодинамічних характеристик теплового насосу.

1. Теоретичний коефіцієнт перетворення ідеального теплового насосу за формулою Карно становить

$$\varepsilon_{\text{th}} := \frac{t_{pd} + 273}{t_{pd} - t_{npd}} = 5.946$$

2. Потужність компресора

$$\varepsilon = Q_{\Sigma} / N$$

$$N := \frac{Q_{\Sigma}}{\varepsilon} = 2.655 \times 10^3 \text{ W}$$

3. Теплова потужність низькопотенційного джерела з енергобалансу

$$Q_{\text{source}} := Q_{\Sigma} - N = 1.313 \times 10^4 \text{ W}$$

Блок розрахунку параметрів низькопотенційного джерела з енергобалансу (на основі розрахункових формул, запропонованих Гершковичем).

1. Температура води в подаючому та зворотньому трубопроводі (в ґрунті)

$$\begin{aligned} t_{\text{gr2}} &:= 2 \text{ } ^\circ\text{C} & t_{\text{gr1}} &:= -3 \text{ } ^\circ\text{C} \\ t_{\text{mid_gr}} &:= \frac{(t_{\text{gr2}} + t_{\text{gr1}})}{2} = -0.5 \text{ } ^\circ\text{C} \end{aligned}$$

2. Тепловий потік від труб на погонний метр та розрахункова довжина труби (дані розрахунки не проводяться для ТНУ де джерело - повітря)

$$q_{\text{gr}} := (1.4 \cdot \lambda_{\text{gr}} - 0.5) \cdot (t_{\text{npd}} - t_{\text{mid_gr}}) = 6.57 \text{ } \frac{\text{W}}{\text{m}} \quad l_{\text{gr}} := \frac{Q_{\text{source}}}{q_{\text{gr}}} = 1.999 \times 10^3 \text{ m}$$

4. Автоматизація проектування схеми опалення

Розроблене програмне забезпечення призначено для автоматизації проектування схеми опалення на базі теплонасосної установки, рисунок 2.

На основі введених користувачем вхідних даних обираються параметри для побудови схеми опалення. Враховуються всі можливі варіації обрахунків для отримання узагальненої схеми, що відображає роботу різних типів ТНУ на одному й тому ж об'єкті, що дає змогу користувачеві миттєво бачити всі показники, та різницю в них при використанні різних джерел низькопотенційної енергії. Можливі будь-які корегування вхідних даних.

Система працює наступним чином: відкривши програму, користувач повинен пройти реєстрацію, де необхідно вказати основні дані: прізвище, ім'я, логін, пароль. Після задання вищевказаных даних автоматично відбувається авторизація і користувач перейде на наступну сторінку, де безпосередньо вказує вхідні дані, по яких і відбудеться розрахунок параметрів схеми та побудова самої схеми опалення.

В залежності від обраного типу ТНУ, який визначається за джерелом низькопотенційної енергії (ґрунт, ґрутові води, повітря), проектується схема опалення, яка відразу відображає основні термофізичні показники роботи ТН, температуру в приміщенні, а також показники енергоспоживання компресора.

Крім цього відображаються параметри опалювального контуру, такі як довжина внутрішнього та зовнішнього контурів. Користувач може зберігати схеми, задавши їм назву, додавати нові схеми, редагувати попередньо спроектовані, перезберегати їх під іншими назвами, та видаляти будь-які з них. Це можливо завдяки використанню в системі бази даних, в якій зберігаються дані вказані користувачем при реєстрації, параметри схем при проектуванні та самі схеми. Варто відмітити, що в БД автоматично заносяться останні зміни в схемі опалення, на випадок, якщо користувач забув зберегти свою останню схему, також варто відмітити, що редагування попередньо збережених схем, без натискання користувачем "зберегти" не залишаються в БД, тобто людина сама вирішує чи підходять йому оновленні в процесі редагування зміни, чи залишаються попередньо збережені дані. В базі даних MySQL, інформація знаходитьться в хешованому вигляді, тому введені користувачем дані про його будинки та отримані в результаті проекти схем, доступні лише йому.

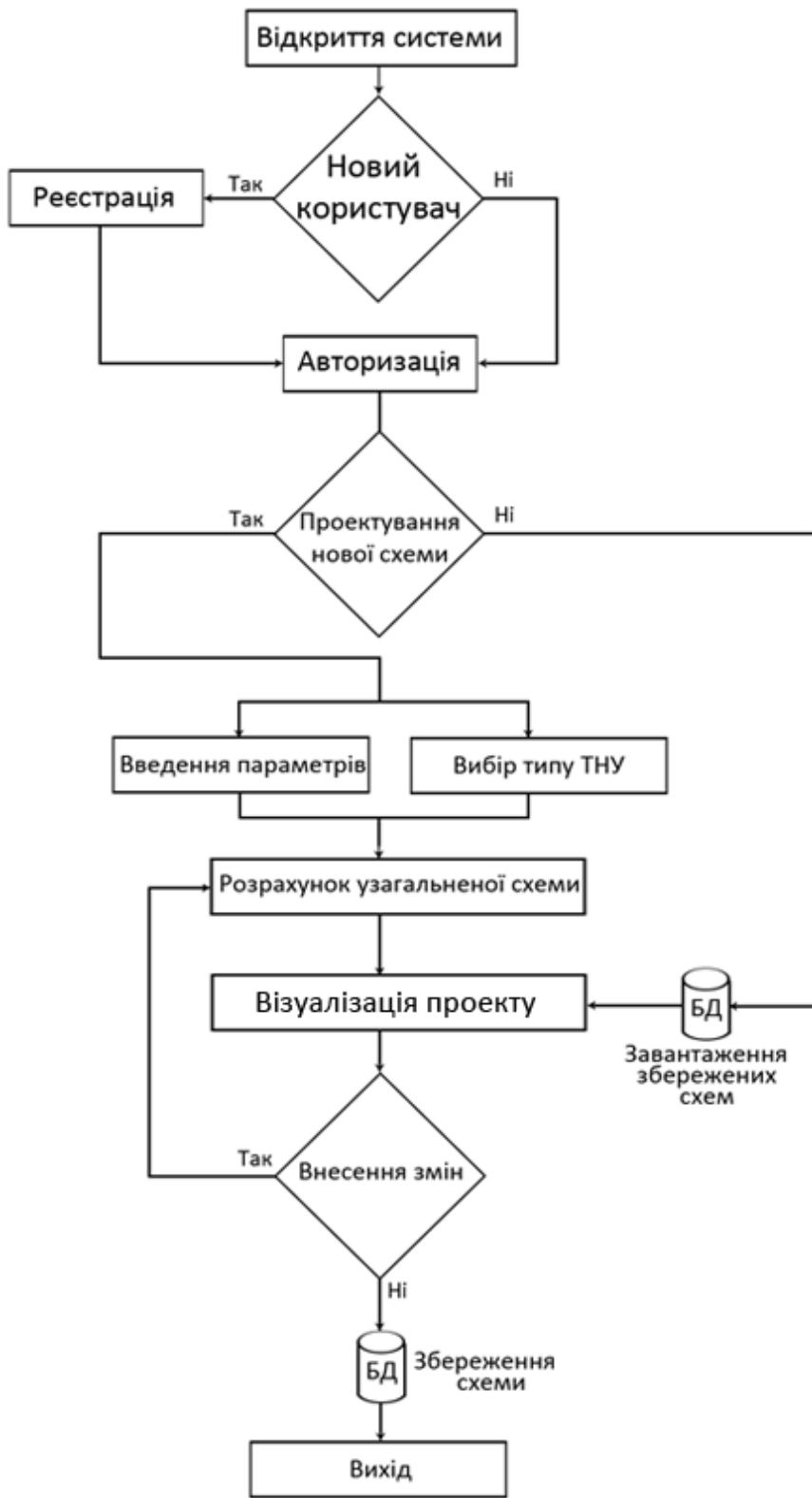


Рис. 2. Блок схема роботи системи

Програмне забезпечення реалізоване у вигляді сайту. Для максимальної зручності користувачів, щоб скористатись системою, потрібно лише ввести адресу посилання у вікні браузера. При розробці програмного продукту використані мови програмування PHP та JavaScript, основні переваги яких: висока продуктивність, функціональність, безкоштовність, простота в використані, кросплатформеність[5].

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

Використання JavaScript робить функціонування системи миттєвим та надійним та завдяки технології AJAX надає змогу динамічного оновлення даних в системі, для прийняття миттєвих змін в схемі опалення, та відображення нових результатів.

Отриману в результаті автоматизованого проектування за проведеними розрахунками схему, показано на рисунку 3.

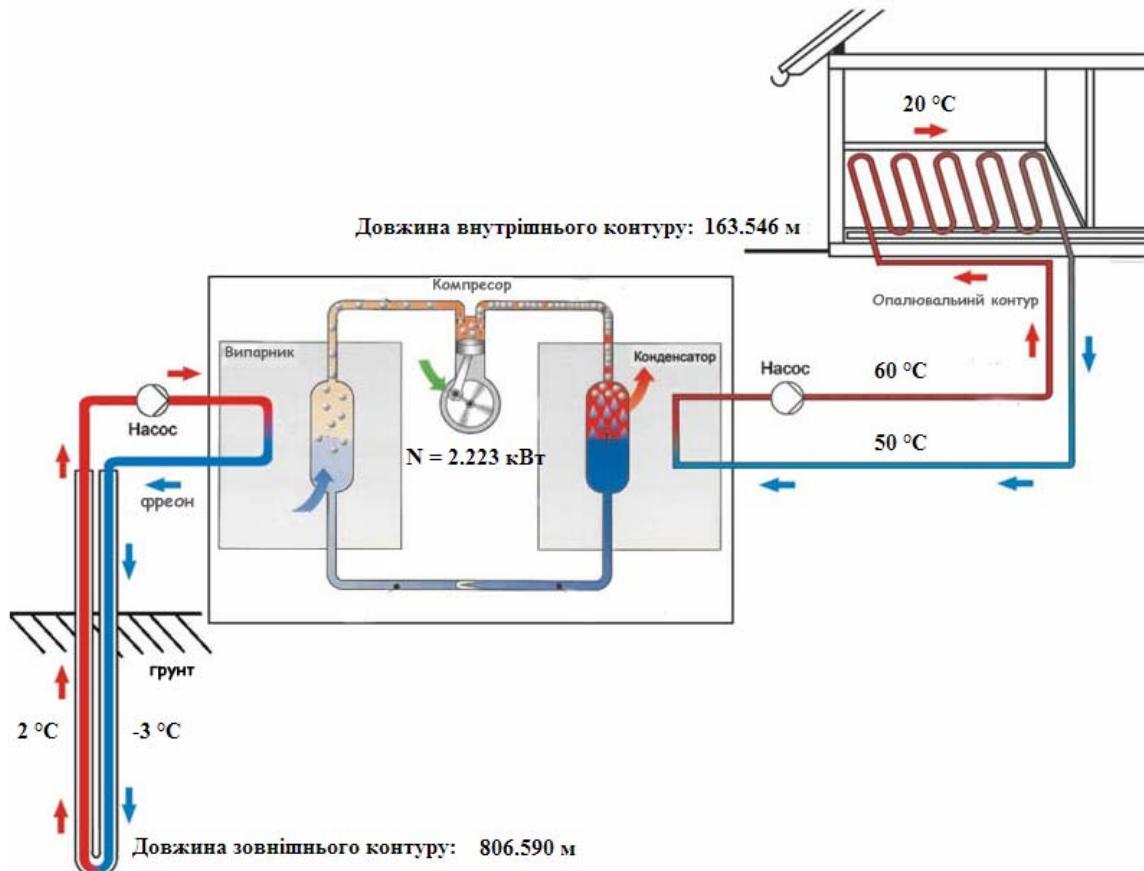


Рис. 3. Спроектована схема опалення

З проведених вище розрахунків отримуємо, що для опалення одноповерхового будинку площею 100 м кв., в київській області, для підтримання всередині комфортої температури 20 градусів цельсія, застосовуємо теплонасосну установку з джерелом низькопотенціальної енергії - ґрунтом, довжина необхідного зовнішнього контуру 807 метрів, довжина внутрішнього контуру 164 метрів, необхідна потужність компресора 2.22 кВт, що як бачимо не багато більше звичайного електрочайника, така кількість споживаної енергії досягається за рахунок використання великого зовнішнього контуру, що дає значну площину теплообміну з ґрунтом. Затрати на монтаж теплонасосної установки при довгостроковому використанні, особливо в приміщеннях великою площею, в кінцевому результаті виходять більш економічно вигідними, в порівнянні із затратами на інші види опалення, зокрема: газовим котлом, котлом на рідкому паливі, котлом на твердому паливі, мініТЕЦ. Тому використання ТНУ для опалення будинку являється найбільш економічно вигідним рішенням, а для того щоб вибрати найбільш підходящий варіант цього способу опалення, доцільно скористатися автоматизацією проектуванням схеми опалення на базі теплонасосної установки, що врахує всі особливості будови та геолокації кожного конкретного будинку, та відобразить приблизні термофізичні та енергетичні показники для досягнення бажаних результатів від системи опалення. Найбільшого розповсюдження

використання теплонасосних установок набуло в промисловій сфері, враховуючи великі площини приміщень, насичений графік роботи об'єктів та інші чинники.

5. Висновки

Розроблена система автоматизації дозволяє користувачу ввівши базові параметри приміщення та необхідні для нього температурні показники отримати спроектовану схему опалення на базі теплонасосної установки. Схема являється узагальненою для трьох основних типів ТНУ, показники роботи яких обраховуються по одних і тих же заданих входних параметрах, що дає змогу детально бачити різницю в роботі кожного типу та обрати користувачу найбільш вигідний варіант. Також передбачено можливість вносити будь-які зміни в уже готову схему, та миттєво отримувати нові результати, щоб досягти найоптимальніших показників. Okрім побудови узагальненої типової схеми опалення одночасно для різних типів ТНУ, новизною в даній системі є те, що вона обраховує параметри зовнішнього контуру, що є ключовим моментом при виборі в якості низькопотенційного джерела енергії - ґрунту. Враховуючи велику довжину контуру (600-900м) важливим є його правильне розміщення, глибина вкопування, інтервал витків, кількість колін на 100м, врахування питомої тепловіддачі ґрунту в даному регіоні, умовний діаметр та матеріал застосовуваних труб в горизонтальному колекторі. Правильно задавши всі параметри можна одночасно досягти невеликої площини розміщення колектора та оптимальних теплових характеристик, що позитивно вплинуть на роботу ТН, особливо в плані споживання електроенергії. Система автоматизації наперед враховує всі особливості контуру, які раніше бралися до уваги уже перед встановленням ТНУ, що в даному випадку дає користувачу більш точні результати вже на етапі проектування, та змогу максимально оцінити всі аспекти використання даного типу ТУ, порівнявши з іншими типами безпосередньо на схемі опалення.

Література

1. Горшков В. Г. Тепловые насосы аналитический обзор // Справочник промышленного оборудования. 2004. №.2. С. 12-14.
2. Беляева Т. Г. Оценка экономической целесообразности использования тепловых насосов в частной промышленности. Т. Г. Беляева, А. А. Рутенко, М. В. Ткаченко, О. Б. Басок // Промышленная теплотехника. – 2009. – Т.31, – № 5. – С. 81 – 87.
3. Осипов А. Л. Исследование и разработка схем теплоснабжения для использования низкопотенциального тепла на основе применения теплонасосных установок: дис. ... канд. техн. наук : 05.14.01 / Осипов Айрат Линарович. – Казань. 2005. – 117 с.
4. Теплова ізоляція будівель: ДБН В.2.6–31:2006. – [Чинні від 2007–04–01] // Мінбуд України. – К.: Укрархбудінформ, 2006. – 65 с. – (Державні будівельні норми України).
5. Ратшиллер Т., Геркен Т. PHP4: разработка Web-приложений. - СПб: Питер, 2001.

УДК 004.67

ИНТЕРПОЛЯЦІЯ ДАННИХ ГЕОЛОГІЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Медведєва В.Н., Коробенко І.В.

ІНТЕРПОЛЯЦІЯ ДАНИХ ГЕОЛОГІЧНИХ ВИМІРІВ

Медведєва В.М., Короленко І.В.

INTERPOLATION OF GEOLOGICAL MEASUREMENTS

Medvedeva V., Korobenko I.

Национальный технический университет Украины

«Киевский политехнический институт»

vnm@aprodos.kpi.ua

Предложена методика интерполяции геологических данных, основанная на триангуляции Делоне и барицентрических координатах точки интерполирования. Порядок следования слоев грунта формируется с учетом упорядоченного классификатора грунтов. Методика реализована в автоматизированной системе мониторинга геологической среды в зоне сооружений энергетического объекта

Ключевые слова: мониторинг состояния грунтов, кригинговая интерполяция, триангуляция Делоне, барицентрические координаты

Запропонована методика інтерполяції геологічних даних, що заснована на триангуляції Делоне та барицентричних координатах точки інтерполювання. Послідовність розміщення шарів ґрунта формується з урахуванням упорядкованого класифікатора ґрунтів. Методика реалізована в автоматизованій системі моніторинга геологічного середовища у зоні споруд енергетичного об'єкту.

Ключові слова: моніторинг стану ґрунтів, кригінгова інтерполяція, тріангуляція Делоне, барицентричні координати

A methodology for interpolation of geological data based on Delaunay triangulation and on barycentric coordinate system for interpolation points is suggested. The order of soil layers is formed according to the ordered classificatory of soils. The methodology is implemented within the automated system for the monitoring of a geological environment in a construction zone of an energy facility.

Keywords: monitoring of the soil condition, kriging interpolation, Delaunay triangulation, barycentric coordinate system

1. Введение

Одной из актуальных задач мониторинга окружающей среды в зоне влияния АЭС является наблюдение за геологическими процессами и состоянием грунтов, что требует наличия информации о грунтовом массиве: о характеристиках грунтовых слоев, об уровне грунтовых вод и т.д.[1]

Существующая практика предполагает получение информации о грунтовом массиве по данным бурения в виде «образцов-представителей», которые проходят

лабораторную обработку. Большая стоимость и трудоемкость бурения скважин и обработки образцов ограничивает сетку скважин на площадке и объем информации о грунтовом массиве.

Развитие технологий статического и динамического зондирования позволяет получить информацию по одной скважине в значительно более короткие сроки по сравнению с методом бурения разведочных скважин.

Однако одной из характерных особенностей данных геологических измерений остается неравномерность распространения замеров [2,4]. При использовании таких данных для построения разрезов, отображающих характер напластований грунтов, возникает задача интерполяции данных в точках, где отсутствуют измерения. Целью данной работы является проведение такой интерполяции, т.е. построение так называемых виртуальных скважин.

2. Интерполяция геологических данных

При обработке геологических измерений широко применяется кригинговая интерполяция фактических данных [5,7,8], которая заключается в следующем: в искомой точке определяется среднее значение измеренной величины по некоторой выборке. В такую выборку помещаются события, пространственное положение которых таково, что расстояние между точкой измерения и искомой точкой меньше некоторой величины, называемой радиусом усреднения. Радиус усреднения полагается или постоянным, или выбирается среди набора радиусов, меняющихся в диапазоне от минимального до максимального значения с некоторым шагом. Радиус выбирается таким, чтобы дисперсия искомой величины не превышала заданного значения. Вес каждого замера в выборке при определении среднего значения зависит от расстояния между точкой измерения и искомой точкой.

В нашем случае необходимо проводить интерполяцию не для одной, а для нескольких измеренных величин, полученных в каждой точке измерения, т.е. в каждой скважине. Это характеристики всех зафиксированных слоев грунта и их последовательность, а именно, глубина подошвы каждого слоя, шифр грунта слоя, уровень грунтовых вод. Поэтому для увеличения производительности вычислений было бы эффективно определить некую единую характеристику, которая позволит провести интерполяцию всех нужных параметров в искомой точке.

Предлагается следующая методика интерполяции: провести триангуляцию Делоне [3,9,10] на плоскости с отмеченными скважинами, затем, зная треугольник, в который попадает искомая точка (виртуальная скважина), провести на основе барицентрических координат этой точки интерполяцию параметров всех слоев грунта, учитывая при этом приоритет следования слоев.

3. Построение виртуальной скважины

Интерполяция. Существуют хорошо разработанные методы гладкой интерполяции функций [6]. Особенно часто при интерполяции кривых и поверхностей используются сплайн-функции, которые гладко «склеиваются» из полиномов. Среди них следует выделить кубические сплайны, которые строятся из полиномов третьей степени. Они широко используются в инженерной геометрии благодаря простоте их вычисления и другим полезным свойствам.

Воспользуемся наиболее простым вариантом интерполяции функции двух переменных, а именно интерполяцией по трем заданным точкам с помощью кусочно-линейной функции. Пусть на плоскости задан треугольник с вершинами (x_1, y_1) , $(x_2,$

(x_1, y_1) и (x_2, y_2) , а также заданы значения функции в этих точках z_1 , z_2 и z_3 . Предполагается, что площадь треугольника больше нуля, т.е. треугольник невырожденный.

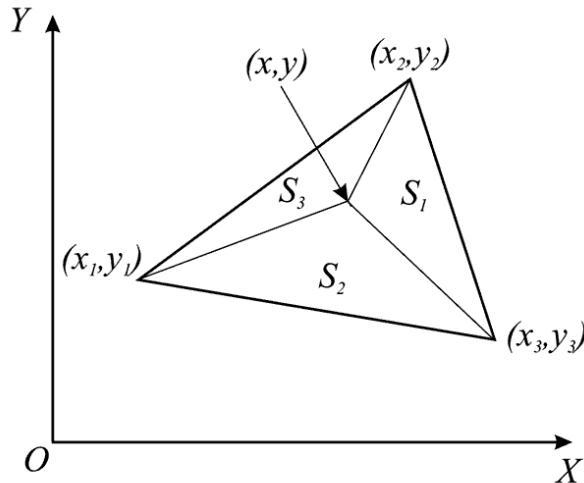


Рис. 1. Лінійна інтерполяція функції двох перемінних

Для определения значения функции z в произвольной точке (x, y) , лежащей внутри треугольника, воспользуемся так называемыми барицентрическими координатами (α, β, γ) этой точки. Геометрический смысл этих координат заключается в том, что они равны отношению площадей треугольников, изображенных на рис. 1:

$$\alpha = S_1 / S; \quad \beta = S_2 / S; \quad \gamma = S_3 / S; \quad S = S_1 + S_2 + S_3.$$

Барицентрические координаты по определению неотрицательны и удовлетворяют следующим соотношениям:

$$\left. \begin{aligned} \alpha + \beta + \gamma &= 1 \\ \alpha \cdot x_1 + \beta \cdot x_2 + \gamma \cdot x_3 &= x \\ \alpha \cdot y_1 + \beta \cdot y_2 + \gamma \cdot y_3 &= y \end{aligned} \right\}. \quad (1)$$

Определитель системы уравнений (1) по модулю равен удвоенной площади треугольника, поэтому $\Delta \neq 0$, следовательно, система имеет единственное решение при любой правой части. Воспользуемся методом Крамера для решения этой системы уравнений:

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ x_1 & x_2 & x_3 \\ y_1 & y_2 & y_3 \end{vmatrix}; \quad \Delta_1 = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ x & x_2 & x_3 \\ y & y_2 & y_3 \end{vmatrix}; \quad \Delta_2 = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ x_1 & x & x_3 \\ y_1 & y & y_3 \end{vmatrix}.$$

$$\alpha = \frac{\Delta_1}{\Delta}; \quad \beta = \frac{\Delta_2}{\Delta}; \quad \gamma = 1 - \alpha - \beta$$

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

После того как получены барицентрические координаты точки (x, y) , значение функции в ней рассчитывается по формуле

$$z = \alpha z_1 + \beta z_2 + \gamma z_3.$$

Порядок следования слоев в виртуальной скважине. Как уже отмечалось, каждая скважина характеризуется такими основными параметрами, как последовательность слоев грунта, шифр каждого слоя, его мощность. Информацию о слоях можно представить схематически (рис.2.) Таким образом, интерполируемой величиной является глубина подошвы каждого слоя.

Шифр грунта слоя 1	Глубина подошвы слоя 1 (GPS1)
Шифр грунта слоя 2	Глубина подошвы слоя 2 (GPS2)
...	...
Шифр грунта слоя n	Глубина подошвы слоя n (GPSn)

Рис.2. Информация о слоях грунта в скважине

Зная информацию о трех скважинах, расположенных в углах треугольника, полученного в результате триангуляции, и вычислив барицентрические координаты виртуальной скважины (α, β, γ) , можем использовать эти координаты для определения всех слоев виртуальной скважины.

Если у всех трех скважин совпадает количество слоев и шифры грунтов, то для виртуальной скважины вычисляется глубина подошвы каждого (i-го) слоя по формуле:

$$\begin{aligned} \text{GPSi(виртуальной скважины)} = \\ \text{GPSi(скважины 1)} * \alpha + \text{GPSi(скважины 2)} * \beta + \text{GPSi(скважины 3)} * \gamma \end{aligned}$$

и присваивается шифр грунта соответствующего слоя исходных скважин. Значение уровня грунтовых вод вычисляется аналогично.

Если на очередном слое шифры грунтов исходных скважин не совпадают, то определяется, какие из трех исходных скважин будут участвовать в вычислении текущего слоя виртуальной скважины. Для этого используется классификатор грунтов, содержащий различные параметры грунта (плотность частиц, коэффициент фильтрации и др.), соответствующие определенному шифру грунта.

С помощью экспертов записи в классификаторе упорядочены в той последовательности, в которой наиболее вероятно следуют слои грунта в данной местности – грунт с меньшим номером располагается ближе к поверхности земли.

Тогда, если шифры грунтов исходных скважин на очередном этапе формирования виртуальной скважины не совпадают, то определяется минимальный порядковый номер этих шифров в классификаторе. Шифр с минимальным

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

порядковым номером становится шифром грунта текущего слоя виртуальной скважины. В вычислении глубины подошвы этого слоя участвуют скважины, имеющие тот же шифр грунта текущего слоя. Для тех скважин, у которых другой шифр грунта, глубина подошвы слоя остается на предыдущем уровне, т.е. мощность слоя приравнивается нулю.

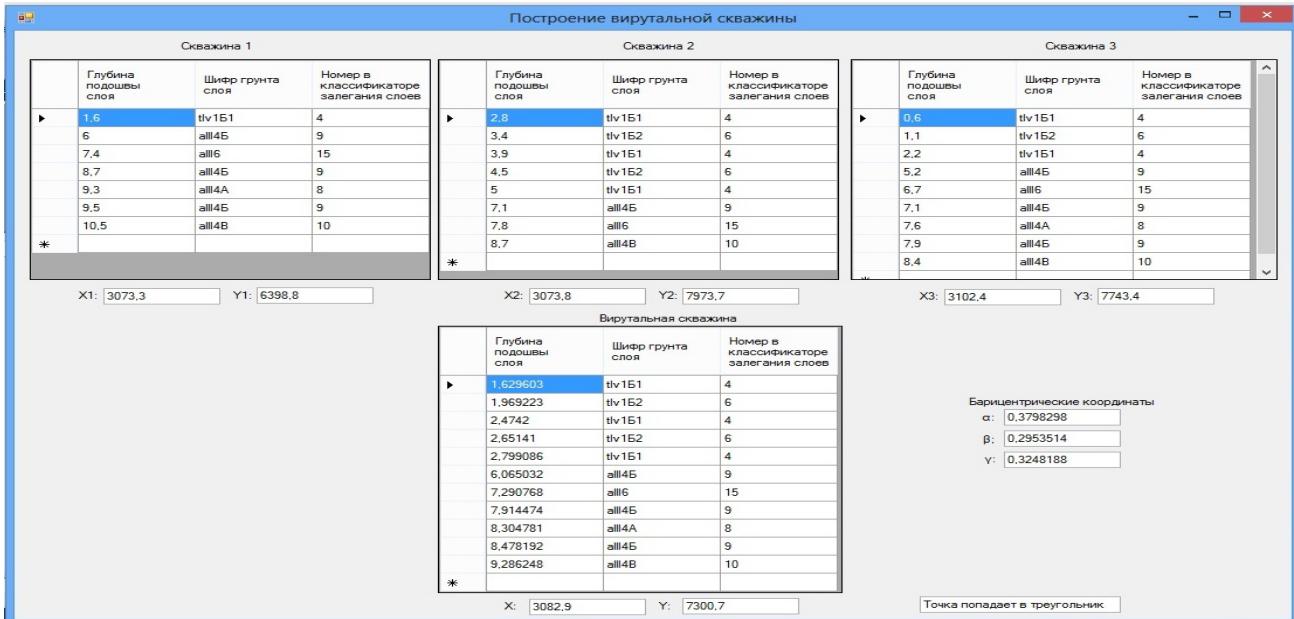


Рис.3. Построение виртуальной скважины

Таким образом, в виртуальной скважине учитывается влияние всех слоев грунта, зафиксированных в трех исходных скважинах. Слои грунта в виртуальной скважине, порожденные различными слоями исходных скважин, следуют в той последовательности, которая характерна для данной местности.

3. Реализация методики

Имеется модель промплощадки – плоскость с нанесенными отметками-скважинами.

Параметры скважин хранятся в базе данных. Пусть искомая точка имеет координаты $x=3082,9$, $y=7300,7$. В результате проведения триангуляции и проверки принадлежности точки треугольнику получаем, что искомая точка принадлежит треугольнику со следующими координатами вершин-скважин $x_1=3073,3$, $y_1=6398,8$, $x_2=3073,8$, $y_2=7973,7$, $x_3=3002,4$, $y_3=7743,4$. Барицентрические координаты виртуальной скважины: $\alpha=0,378$, $\beta=0,295$, $\gamma=0,325$. Характеристики полученной виртуальной скважины приведены на рис. 3.

4. Выводы

Неравномерность геологических замеров затрудняет мониторинг геологических процессов в зоне влияния АЭС. Возникает необходимость проведения интерполяции данных в точках, где отсутствуют измерения.

Предложена методика проведения интерполяции, т.е. построения так называемой виртуальной скважины, которая на основе триангуляции Делоне и вычисления барицентрических координат искомой точки позволяет определить все

параметры виртуальной скважины. При этом время вычисления параметров практически не зависит от количества слоев грунта в скважине.

Реализация предложенной методики дает инструментальные средства, которые вместе с базой данных скважин и классификатором грунтов создают цифровую модель инженерно-геологических условий местности.

Методика реализована в автоматизированной системе мониторинга геологической среды в зоне сооружений энергетического объекта

Література

1. Автоматизація моніторингу стану довкілля у зоні впливу атомних електростанцій [Текст] : монографія / за загальною ред. С.О.Лук'яненка, С.І.Шаповалової.- К. : «Текст», 2013.- 206 с.
2. Гареева Н.Б. Разработка методов проектирования оснований фундаментов по цифровым моделям грунтовых массивов на базе данных зондирования: Дис. д-ра техн. наук: 05.23.02.-М.: РГБ, 2003. [Электронный ресурс].- Режим доступа: <http://diss.rsl.ru/diss/03/0870/030870047.hdf>
3. Инкрементальный алгоритм построения триангуляции Делоне - [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://algolist.manual.ru/maths/geom/deluanae.php>.
4. Коптев А.И., Ершов А.В., Маловичко Е.А. Интерполяция и экстраполяция данных «Мировой Карты Напряжений» [Электронный ресурс] – Режим доступа: www.koptev.1gb.ru/Data/Interpolation_WSM.pdf
5. Коптев А.И. Компьютерная модель напряженного состояния в литосфере Земли [Текст] / А.И.Коптев // Материалы XLIII Тектонического совещания «Тектоника и геодинамика складчатых поясов и платформ фанерозоя». Москва, МГУ. 2-5 февраля 2010г. Т.1. с. 356-359.
6. Интерполяция на плоскости и в пространстве [Электронный ресурс] – Режим доступа: www.edu.dvgups.ru/METDOK/GDTRAN/YAT/ITIS/...k.../Reshet_2.htm.
7. Интерполяция методом кригинг [Электронный ресурс] – Режим доступа: www.dvseisgeo.ru/Methodics/GeoModel-93-94.htm.
8. Использование гридинга в системе GeoStat [Электронный ресурс] – Режим доступа: www.statsoft.ru/solutions/ExamplesBase/branches/detail.php?ELEMENT_ID=718
9. Пауков Д.П. Триангуляция Делоне: итеративные алгоритмы построения триангуляции - [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://masters.donntu.edu.ua/publ2003/fvti/paukov.pdf>.
10. Скворцов А.В. Обзор алгоритмов построения триангуляции Делоне [Текст] / Скворцов А.В. // Вычислительные методы и программирование. 2002. Т.3.128 с.

УДК 005.93+ 004.8

ДО ПИТАННЯ РОЗРОБЛЕННЯ МУЛЬТИАГЕНТНОЇ СИСТЕМИ ШТУЧНОГО ІНТЕЛЕКТУ ДЛЯ АСУП

Бойко Т. В., Абрамова А. О., Дрибас В. В.

К ВОПРОСУ РАЗРАБОТКИ МУЛЬТИАГЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА ДЛЯ АСУП

Бойко Т. В., Абрамова А. А., Дрыбас В. В.

TO THE QUESTION OF DEVELOPMENT MULTIAGENT SYSTEMS ARTIFICIAL INTELLIGENCE TO AEMS

Boyko T., Abramova A., Dribas V.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут»

tvbojko@gmail.com

В даній статті запропонована мультиагентна система штучного інтелекту в складі автоматизованої системи управління підприємством для забезпечення пошуку, розподілу, оброблювання, аналізування інформаційних потоків даних підприємства та побудови оптимальної системи енергостачання підприємства.

Ключові слова: мультиагентна система, штучний інтелект.

В данной статье предложена мультиагентная система искусственного интеллекта в составе автоматизированной системы управления предприятием для обеспечения поиска, распределения, обработки, анализа информационных потоков данных предприятия и построения оптимальной системы энергоснабжения предприятия.

Ключевые слова: мультиагентная система, искусственный интеллект.

This paper proposes a multi-agent artificial intelligence system into an automated enterprise management system to ensure the search, distribution, processing, analyzing information flows enterprise data and constructing an optimal power system enterprise.

Keywords: multi-agent system, artificial intelligence.

1. Вступ

Сучасні підприємства потребують якомога швидшого реагування на нові запити бізнесу, прозорої інтеграції гнучкої взаємодії з новими партнерами і замовниками, що можна забезпечити через сервіс-орієнтовану архітектуру (СОА). Це парадигма, що призначена для проектування, розроблення й управління у мережевому середовищі. Подібний підхід породив новий тип архітектури автоматизованої системи управління підприємством (АСУП) – розподілені системи. Сама по собі розподілена система ще не надає підприємству достатніх гарантій

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

якісної роботи з інформацією і, відповідно, високої конкурентоспроможності. Лише динамічні розподілені системи, такі як мультиагентні, дають достатню гнучкість та інтелектуальність автоматизованим системам управління підприємством. Мультиагентні системи дозволяють розв'язувати задачі, які складно або неможливо вирішити за допомогою монолітної системи.

2. Аналіз літературних даних

В даний час мультиагентна система являє собою один з найбільш складних видів програмного забезпечення для високопродуктивних обчислювальних систем, якими без сумніву є системи автоматизованого управління підприємством. Їх розроблення ускладнюється у зв'язку з: 1) відсутністю єдиної метамоделі, в рамках якої описується функціонування агентів; 2) відсутністю загальноприйнятих «стандартних» платформ і мов реалізації.

Розроблювана інтелектуальна система володіє наступними особливостями [1]: інтелектуальна система в своїй роботі максимально імітує поведінку людини або групи людей; інтелектуальна система може накопичувати та використовувати досвід; не потребує значних доопрацювань та корегування після запуску; ефективно виконує поставлене завдання; штучний інтелект є універсальний алгоритм здатний до розробки алгоритмів вирішення конкретних задач.

Мультиагентна система розглядається як інтелектуальна розподілена система, АСУП малих та середніх підприємств – інтелектуальна сервіс-орієнтована архітектура. Практично такий підхід реалізується із застосуванням хмарних обчислень. Хмарні обчислення в АСУП розширяють її можливості та покращують роботу з інформаційними потоками

3. Постановка проблеми та задачі дослідження

Залежно від отриманої інформації про ситуацію на ринку, керуючому персоналу буде легше приймати рішення стосовно організації роботи підприємства та випуску продукту. Основною задачею дослідження є розроблення мультиагентної системи, здатної забезпечити пошук, розподілення, оброблювання, аналізування та зміну інформаційних потоків підприємств.

Дана система знаходиться в складі АСУП, є її основою або доповненням та має змогу діяти в оточуючому її середовищі та забезпечуватиме потребу у технічних та програмних засобах, які можуть реалізувати одночасне виконання непередбачених дій десятків (мільйонів) користувачів. Створення такої системи потребує розроблення програмного забезпечення, що організовується під потреби клієнтів, зберігаючи при цьому весь необхідний функціонал та потоки даних для ефективної роботи системних адміністраторів та осіб, що приймають рішення.

4. Моделювання динамічної розподіленої системи

Основним елементом розроблюваної мультиагентної системи у системі автоматизованого управління підприємством є агент.

Програмний агент (ПА) розробленої мультиагентної системи забезпечує такі функціональні можливості: розв'язання задач або досягнення певних цілей на основі наявних ресурсів та навичок; вибір рішення між альтернативами та виконання цього рішення в інформаційному середовищі; взаємодія з іншими агентами та середовищем, у якому функціонують ПА. На відміну від класичних систем штучного інтелекту агенти не тільки пропонують рішення проблеми, а й реально діють. ПА функціонують

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

у багатовимірному просторі. Вони складаються з кількох шарів (рис.1): комунікації; координації; організації; визначення; інтерфейсу[2].

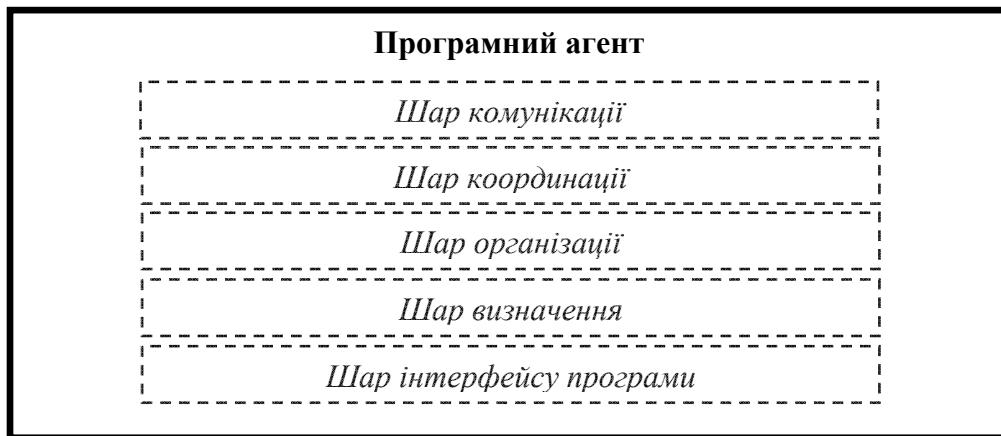


Рис.1. Багатошарова схема програмного агента

В розробленій мультиагентній системі штучного інтелекту основним елементом є інтелектуальний робочий агент (рис.2). Такі агенти існують задля виконання завдань поставлених перед системою [3-4].

Відповідними дугами позначаються потоки інформації, що йдуть між агентами та користувачем і агентом. В системі присутні три протоколи передачі даних.

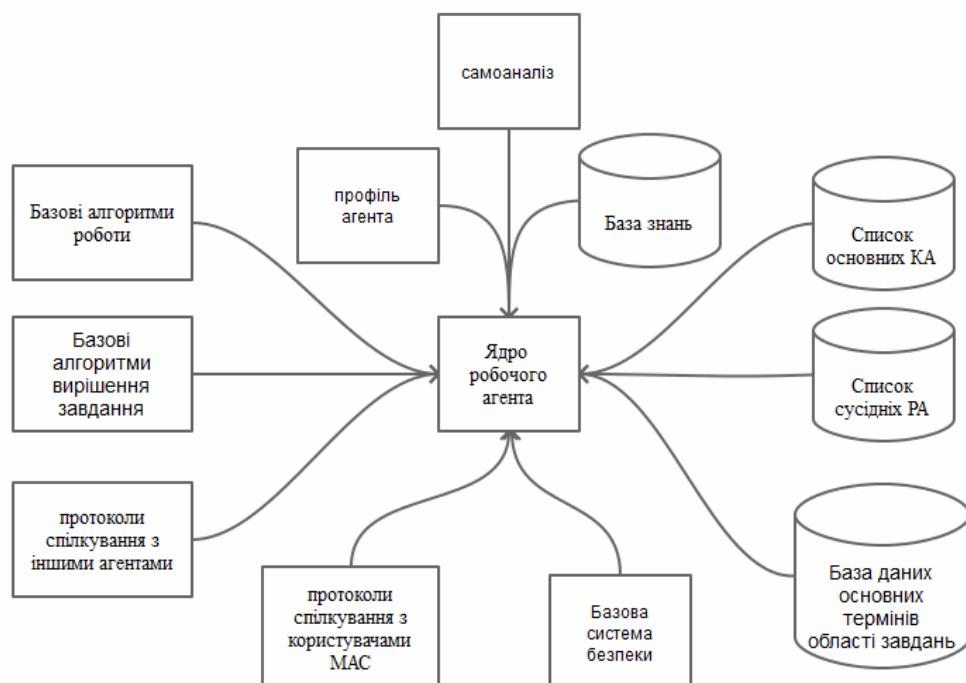


Рис. 2. Принципіальна схема робочого агента

Обмін інформаційними потоками у системі відображенено на рис. 3.

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

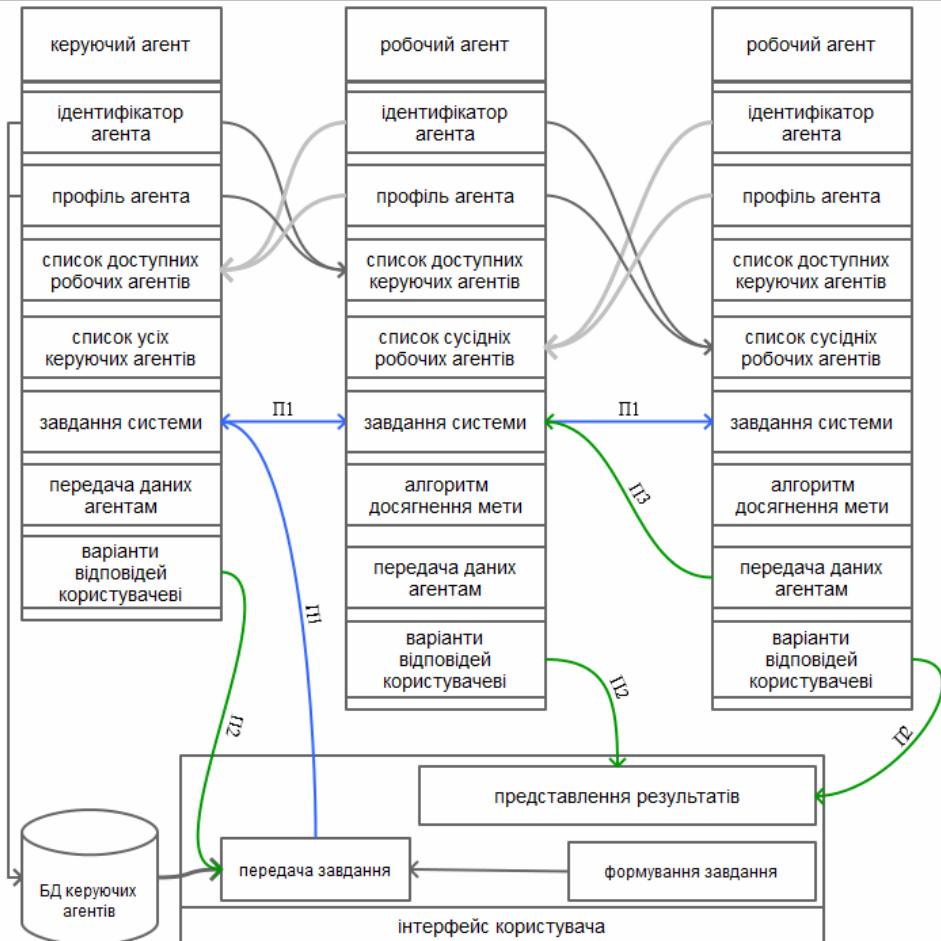


Рис 3. Мета-модель системи кооперації агентів;
П1, П2, П3- протоколи передачі даних

5. Розроблення програмного забезпечення

Основним завданням, яке вирішує розроблене програмне забезпечення є автоматизація інформаційних потоків та рутинної праці робітників підприємства та забезпечення оптимального управління обчислювальними потужностями підприємства і проведення розрахунку оптимального енергозабезпечення підприємства.

Для розроблення мультиагентної системи штучного інтелекту для АСУП використано такі програмні пакети: мова програмування PHP 5.3; СУБД MySQL 5.5; мови розмітки HTML 5, CSS 3; середовище розробки DreamWeaverCC, PhPStorm 7, Notepad++; сервера типу WAMP та LAMP; інтернет браузер GoogleChrome версії 32.0.1700.102 m.

Оскільки, мультиагентна система працює фізично на різних обчислювальних машинах одночасно, то сформовано віртуальний простір (рис.4), в якому відбувається розподілення потоків інформації і її оброблювачів.

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

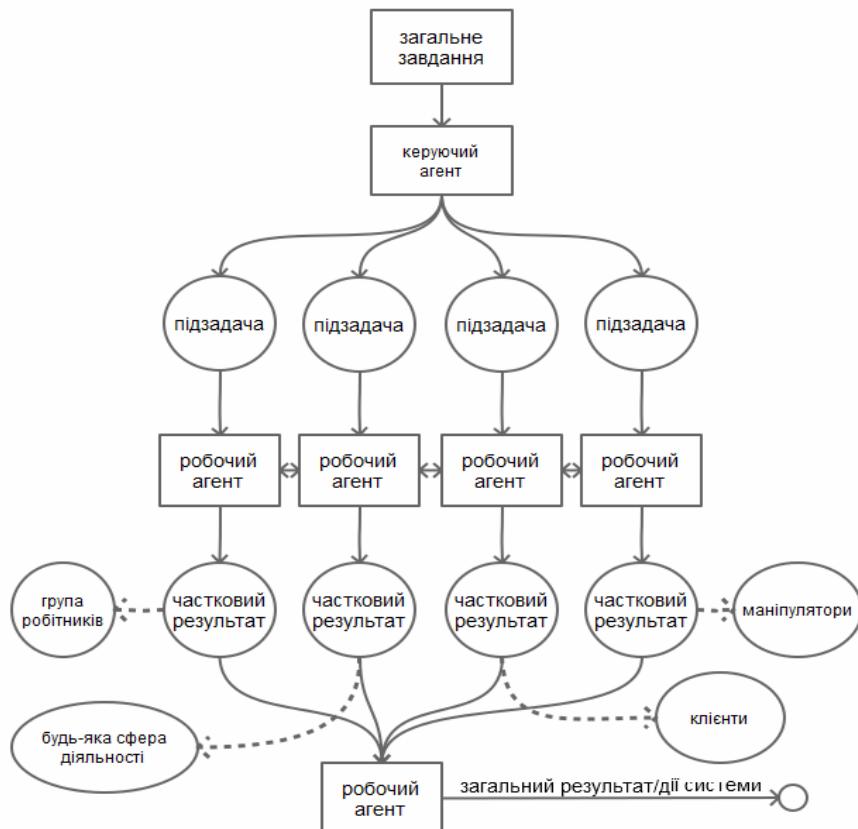


Рис.4. Загальна схема роботи інтелектуальної системи для АСУП

Інтерфейс програмного забезпечення відповідає за належне прийняття вихідних даних від користувача та передачу їх агентській платформі; забезпечує оптимальне представлення результатів розрахунку мультиагентної платформи (рис.5-6).

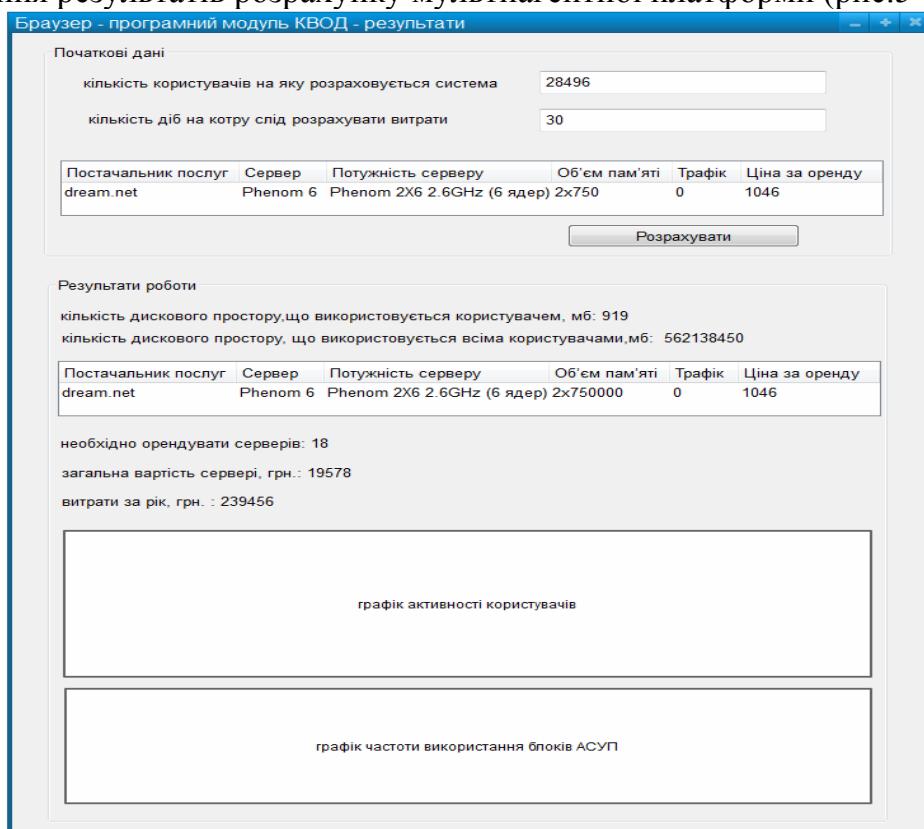


Рис. 5. Інтерфейс розробленого програмного забезпечення

Постачальник послуг	Сервер	Потужність серверу	Об'єм пам'яті	Трафік	Ціна за оренду
dream.net	Phenom 6	Phenom 2X6 2.6GHz (6 ядер) 2x750	0	1046	

Рис. 6. Форма введення початкових даних

6. Висновки

Мультиагентні системи будуються з безлічі взаємодіючих агентів і інтегрують в собі досягнення останніх десятиліть у сфері штучного інтелекту, паралельних обчислень і телекомунікації. Головною перевагою яких є їх гнучкість.

Отже, запропоновано загальну архітектуру мультиагентної системи штучного інтелекту для автоматизованої системи управління підприємством. Визначено і розроблено основні складові частини системи. Надано переваги взаємодії АСУП з хмарними обчисленнями і їх використання в мультиагентних системах.

Розроблена багатоагентна система може бути доповнена і модифікована без переписування значної частини програми, а також має здатність до самовідновлення і володіє стійкістю до збоїв, завдяки достатньому запасу компонентів і самоорганізації.

Література

1. Швецов, А. Н. Агентно-ориентированные системы: от формальных моделей к промышленным приложениям [Электронный ресурс] / А.Н. Швецов. – Режим доступа: http://www.ict.edu.ru/lib/index.php?id_res=5656
2. Затонацька, Т. Г. Інформаційні системи і технології на підприємствах [підруч.] / Т. Г. Затонацька, В. Л. Плескач. – К. : Знання, 2011. – 718 с.
3. Бабіченко, А. К. Промислові засоби автоматизації. Ч. 1. Вимірювальні пристрой [Текст] / А. К. Бабіченко, В. І. Тошинський, В. С. Михайлов. – Х: НТУ «ХПІ», 2001 р. – С. 47-56.
4. Бабіченко, А. К. Промислові засоби автоматизації. Ч. 2. Регулювальні і виконавчі пристрой [Текст] / А. К. Бабіченко, В. І. Тошинський, В. С. Михайлов. – Х: НТУ «ХПІ», 2003 р. – С.65-78.

УДК 514.18

ПАРАМЕТРИЧНА ІНТЕРПОЛЯЦІЙНА ФУНКЦІЯ ГАУСА

Сидоренко Ю.В.

ПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ ИНТЕРПОЛЯЦИОННАЯ ФУНКЦИЯ ГАУССА

Сидоренко Ю.В.

GAUSS PARAMETRIC INTERPOLATION FUNCTION

Sydorenko J.

Национальный технический университет Украины

«Киевский политехнический институт»

[julia.sidorenko <suliko3@ukr.net>](mailto:julia.sidorenko@suliko3@ukr.net)

Описаны различные способы параметризации интерполяционной функции Гаусса для построения замкнутых кривых. Предложена модификация параметрической функции Гаусса для визуализации замкнутых кривых в условиях неравномерного каркаса. Приведены примеры работы программы, реализующей вышеупомянутые способы неполиномиальной интерполяции.

Ключевые слова: параметризация, неполиномиальная интерполяция, интерполяционная функция Гаусса

Описані різні способи параметризації інтерполяційної функції Гаусса для побудови замкнених кривих. Запропоновано модифікацію параметричної функції Гаусса для візуалізації замкнених кривих в умовах нерівномірного каркасу. Наводяться приклади роботи програми, яка реалізує вищезгадані способи неполіноміальної інтерполяції.

Ключові слова: параметризація, неполіноміальна інтерполяція, інтерполяційна функція Гаусса

We describe various methods of parameterization for the Gauss interpolation function that is used for construction of closed curves. We suggest a modification of the Gauss parametric function that is utilized for visualization of closed curves on uneven frames. Illustrative numerical results of software implementing the above methods of non-polynomial interpolation are provided.

Keywords: parameterization, non-polynomial interpolation, Gauss interpolation function

1. Вступ

На практиці, при розв'язанні задачі підрахунку наслідків від хімічних уражень, може виникати задача визначення площини ураженої ділянки за умови, коли контрольні точки ділянки утворюють нерегулярний каркас. У цьому випадку необхідно провести інтерполяцію для отримання більш точних результатів. Існуючі способи знаходження проміжних значень при розрахунках мають ряд недоліків, коли вузли інтерполяції розташовані на різних відстанях, та при різких змінах кривизни, а саме, невелику точність або складність реалізації. Тому постала задача проведення неполіноміальної

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

інтерполяції таких процесів. Для цього пропонується використати новий спосіб інтерполяції, а саме метод Гауса, для вирішення поставленої задачі.

2. Метод Гауса

Нехай функція $f(x)$ задана дискретним каркасом точок: $y_i = f(x_i)$, тобто задані пари (x_i, y_i) . Задачею інтерполяції є побудова такої функції $\varphi(x)$, що повинна приймати в заданих точках ті ж значення y_i , що й функція $f(x)$, а в проміжних точках відхилення $\varphi(x)$ від $f(x)$ повинно бути мінімальним.

Апроксимуючу функцію побудуємо у вигляді узагальненого многочлена за формулою:

$$\varphi(x) = a_{00} \cdot \psi_1(x) + a_{11} \cdot \psi_2(x) + \dots + a_{nn} \cdot \psi_n(x),$$

де $\psi_i(x)$ – система деяких незалежних функцій.

В якості $\psi_i(x)$ була вибрана система експоненційних функцій. Запишемо інтерполяційну функцію, яку далі будемо називати Гаус-функцією, у вигляді суми опорних функцій:

$$\varphi(x) = \sum_{i=1}^n \psi_i(x),$$

де $\psi_i(x) = \tilde{y}_i e^{-\alpha(x-x_i)^2}$, $i=1, 2, \dots, n$; $\tilde{y}_1, \tilde{y}_2, \dots, \tilde{y}_n$ – базисні значення для функції $\varphi(x)$ при заданих аргументах x_1, x_2, \dots, x_n ; α – деякий коефіцієнт, значенням якого можна варіювати. Будемо α розраховувати за формулою:

$$\alpha = \frac{\pi(n-1)}{k},$$

де $k = (x_{\max} - x_{\min})^2$, x_{\max}, x_{\min} – максимальне і мінімальне значення аргументу x , тобто значення кінців відрізку.

Геометрична інтерпретація інтерполяційного методу Гаус-функцій показана на рисунку 1 [1].

Суть методу Гаус-функції полягає в наступному.

Нехай заданий дискретний каркас точок, тобто, пари вигляду (x_i, y_i) , $i = 1, 2, \dots, n$. Для цих точок необхідно знайти базисні значення $\tilde{y}_1, \tilde{y}_2, \dots, \tilde{y}_n$, на яких будуватимуться опорні функції $\psi_i(x)$ за формулою:

$$\psi_i(x) = \tilde{y}_i e^{-\pi(n-1) \frac{(x-x_i)^2}{(x_{\max}-x_{\min})^2}} = \tilde{y}_i e^{-\alpha(x-x_i)^2}.$$

Базисні значення можна знайти, розв'язуючи систему рівнянь вигляду:

$$\begin{cases} \tilde{y}_1 e^{-\alpha(t_1-t_1)^2} + \tilde{y}_2 e^{-\alpha(t_1-t_2)^2} + \dots + \tilde{y}_n e^{-\alpha(t_1-t_n)^2} = y_1, \\ \tilde{y}_1 e^{-\alpha(t_2-t_1)^2} + \tilde{y}_2 e^{-\alpha(t_2-t_2)^2} + \dots + \tilde{y}_n e^{-\alpha(t_2-t_n)^2} = y_2, \\ \dots \\ \tilde{y}_1 e^{-\alpha(t_n-t_1)^2} + \tilde{y}_2 e^{-\alpha(t_n-t_2)^2} + \dots + \tilde{y}_n e^{-\alpha(t_n-t_n)^2} = y_n \end{cases}$$

Ця система лінійна, матриця системи симетрична відносно головної діагоналі. На головній діагоналі розташовуються одиниці, а інші елементи не перевищують за абсолютною величиною одиниці.

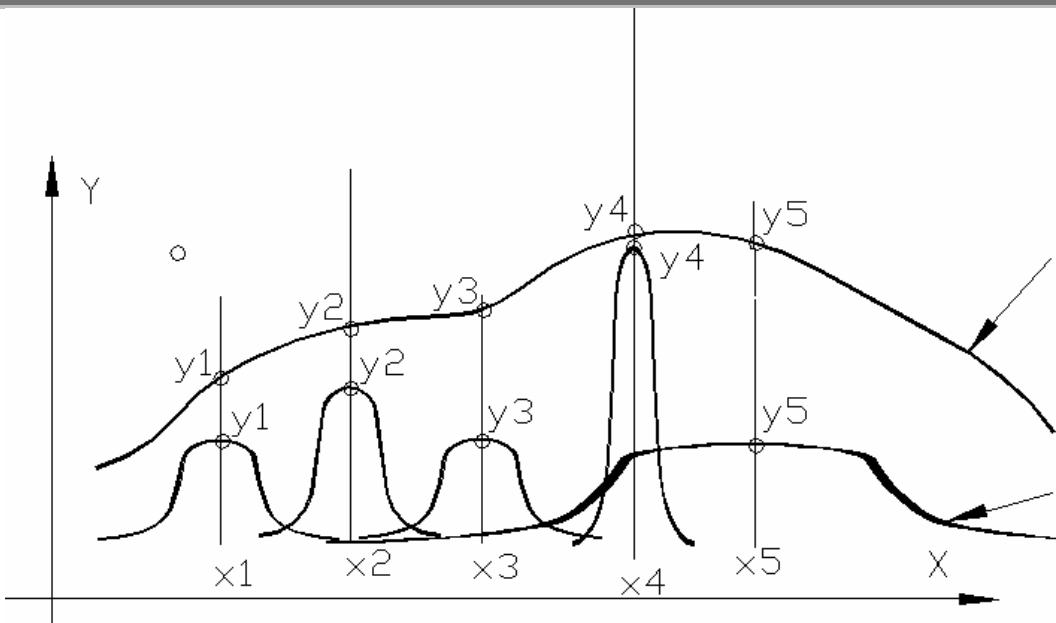


Рис.1. Інтерполяційна функція Гауса

Вказана система легко розв'язується будь-яким чисельним методом, наприклад, методом Гауса.

Вектор-розв'язок цієї системи $\tilde{y}_1, \tilde{y}_2, \dots, \tilde{y}_n$ використовується для побудови інтерполяційної Гаус-функції:

$$G(x) = \tilde{y}_1 e^{-\alpha(x-x_1)^2} + \tilde{y}_2 e^{-\alpha(x-x_2)^2} + \dots + \tilde{y}_n e^{-\alpha(x-x_n)^2}.$$

Запропонований спосіб інтерполяції відрізняється передусім тим, що вплив будь-якого відхилення в експоненціальній залежності зменшується із збільшенням відстані, що зумовлює краще наближення у порівнянні, наприклад, з методом Лагранжа.

Окрім цього, інтерполяційна функція Гауса є n-раз диференційованою і стійкою до малих відхилень початкових даних.

Спосіб інтерполяційної Гаус-функції, на відміну від більшості інших інтерполяційних методів, достатньо легко узагальнюється на n-вимірний простір.

У запропонованому підході є недоліки, загальні для методів з явним визначенням інтерполяційних функцій. Наприклад, замкнені криві і поверхні не можуть бути описані у такий спосіб. Для того, щоб усунути цей недолік, проведемо параметризацію інтерполяційної функції Гауса.

3. Параметризація інтерполяційної функції Гауса

Нехай заданий дискретний каркас точок, тобто пари вигляду (x_i, y_i) , $i = 1, 2, \dots, n$.

Введемо параметр t , призначивши йому такі значення: $t=0$ у точці (x_1, y_1) , $t = 1$ у точці (x_2, y_2) , $t = 2$ у точці (x_3, y_3) , ..., $t = n-1$ у точці (x_n, y_n) . Кожна точка, таким чином, буде мати три координати (t_{i-1}, x_i, y_i) , $i = 1, \dots, n$.

Запишемо інтерполяційну функцію Гауса $y = y(x)$ у вигляді системи:

$$\begin{cases} \mathbf{x} = \mathbf{x}(t) \\ \mathbf{y} = \mathbf{y}(t) \end{cases}$$

де $\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}_1 e^{-\alpha(t-t_1)^2} + \mathbf{x}_2 e^{-\alpha(t-t_2)^2} + \dots + \mathbf{x}_n e^{-\alpha(t-t_n)^2}$,
 $\mathbf{y}(t) = \mathbf{y}_1 e^{-\alpha(t-t_1)^2} + \mathbf{y}_2 e^{-\alpha(t-t_2)^2} + \dots + \mathbf{y}_n e^{-\alpha(t-t_n)^2}$.

Для знаходження базисних значень функції $x = x(t)$ потрібно розв'язати систему вигляду:

$$\begin{cases} \mathbf{x}_1 e^{-\alpha(t_1-t_1)^2} + \mathbf{x}_2 e^{-\alpha(t_1-t_2)^2} + \dots + \mathbf{x}_n e^{-\alpha(t_1-t_n)^2} = \mathbf{x}_1, \\ \mathbf{x}_1 e^{-\alpha(t_2-t_1)^2} + \mathbf{x}_2 e^{-\alpha(t_2-t_2)^2} + \dots + \mathbf{x}_n e^{-\alpha(t_2-t_n)^2} = \mathbf{x}_2, \\ \dots \\ \mathbf{x}_1 e^{-\alpha(t_n-t_1)^2} + \mathbf{x}_2 e^{-\alpha(t_n-t_2)^2} + \dots + \mathbf{x}_n e^{-\alpha(t_n-t_n)^2} = \mathbf{x}_n \end{cases}$$

Для визначення базисних значень функції $y = y(t)$ потрібно розв'язати аналогічну систему:

$$\begin{cases} \mathbf{y}_1 e^{-\alpha(t_1-t_1)^2} + \mathbf{y}_2 e^{-\alpha(t_1-t_2)^2} + \dots + \mathbf{y}_n e^{-\alpha(t_1-t_n)^2} = \mathbf{y}_1, \\ \mathbf{y}_1 e^{-\alpha(t_2-t_1)^2} + \mathbf{y}_2 e^{-\alpha(t_2-t_2)^2} + \dots + \mathbf{y}_n e^{-\alpha(t_2-t_n)^2} = \mathbf{y}_2, \\ \dots \\ \mathbf{y}_1 e^{-\alpha(t_n-t_1)^2} + \mathbf{y}_2 e^{-\alpha(t_n-t_2)^2} + \dots + \mathbf{y}_n e^{-\alpha(t_n-t_n)^2} = \mathbf{y}_n \end{cases}$$

Таким чином, після отримання параметричних рівнянь та підстановки в ці функції параметру t , отримаємо значення x та y , які будуть утворювати інтерполяційну криву Гауса у параметричному вигляді.

Параметр t можна визначити також як набігаючу довжину ламаної, побудованої за цими точками, тобто як суму довжин відрізків, утворених точками каркасу. Ця функція отримала назву сумарної функції Гауса. У цьому випадку форма кривої буде більш коректно відповідати умовам задачі. Наприклад, якщо точки задавати по спіралі, з різним кроком, по дві біля осей координат, то у випадку параметричної функції Гауса біля заданих точок можливо утворення петель, а сумарна функція Гауса більш схожа на спіраль.

Використання параметричної та сумарної функцій Гауса дозволяє проводити інтерполяцію замкненого каркасу точок. Приклад вирішення задачі побудови фрагменту спіралі зображений на рисунках 2, 3.

4. Модифікований метод Гауса

Для звичайної функції Гауса кінцеве значення функції у кожній точці знаходиться як сума експоненціальних функцій, кількість яких дорівнює кількості базисних точок. Їх вигляд залежить від параметру α , що характеризує швидкість спадання функції. При занадто великому α функції спадають швидко, що призводить до різкого спадання кінцевої функції на проміжку між базовими точками. Занадто велике значення α призводить до різких стрибків функції на проміжках.

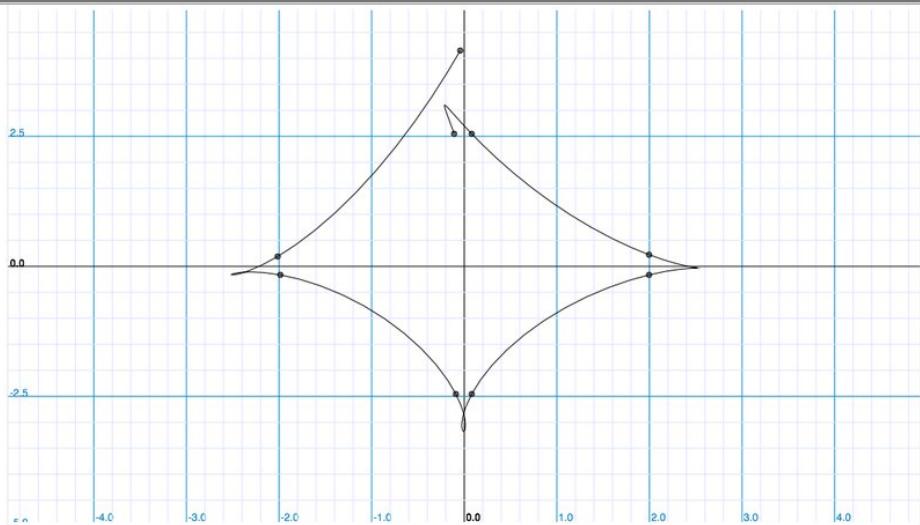


Рис. 2. Інтерполяція із застосуванням параметричної функції Гауса

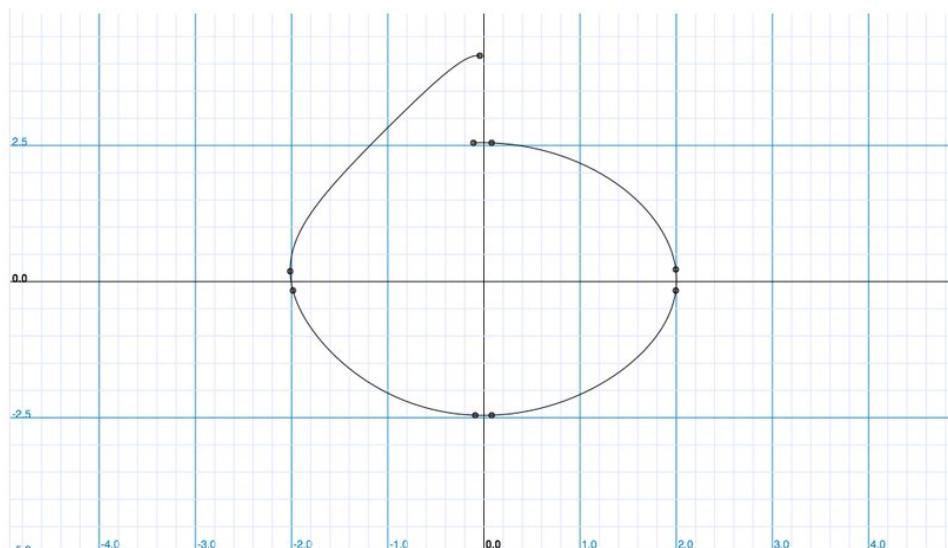


Рис. 3. Інтерполяція із застосуванням сумарної функції Гауса

Зазвичай при розрахунках за допомогою методу Гауса використовувалося постійне значення коефіцієнту α на всьому проміжку інтерполяції. Такий підхід має певні недоліки. Якщо точки не рівновіддалені, то на тих проміжках між базисними точками, довжина яких значно більша за середню, сума експоненціальних функцій буде спадати близче до середини відрізку, тобто буде спостерігатися «прогин» функції на середині відрізку. На короткому відрізку може спостерігатися стрибок функції. Щоб запобігти таким небажаним явищам було запропоновано розраховувати коефіцієнт α окремо для кожного з відрізків між базисними точками залежно від його довжини за формулою:

$$\alpha = \pi \frac{n - 1}{k \left(1 + \frac{1}{N}\right)}$$

де $l = (x_i - x_{i+1})^2$, $x \in (x_i, x_{i+1})$.

Дана формула дозволила отримати кращі результати при інтерполяції нерівномірного каркасу точок, у якому спостерігаються великі відстані між точками базису. Застосування модифікованого методу Гауса у таких умовах дозволило уникнути прогину функції на великих проміжках.

На рисунку 4 представлена порівняння модифікованого методу Гауса при $N=20$ зі звичайним методом Гауса та поліномом Лагранжа на прикладі інтерполяції функції квадратного кореня при великій кількості точок та нерівномірному їх розподілі.

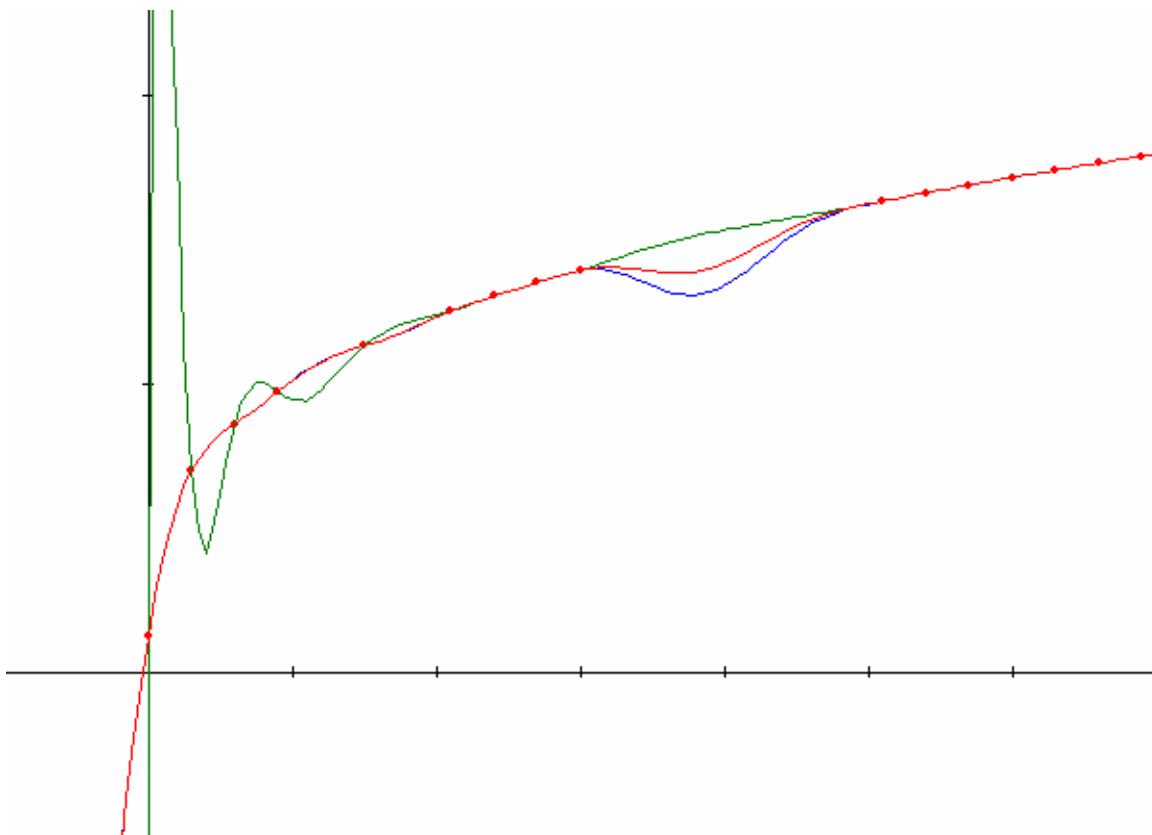


Рис. 4. Порівняння методів інтерполяції Лагранжа, Гауса, Гауса (модифікований)

Як видно з рисунку 4, поліном Лагранжа демонструє стрибки функції при великій кількості точок, а функція звичайного методу Гауса прогинається при великій відстані між точками базису. Функція, що отримана за допомогою модифікованого методу Гауса, показала кращий результат відносно обох вищепереданих функцій.

5. Висновки

Нерівномірність завдання точок каркасу та стрімкі зміни кривини потребує використання неполіноміальних способів інтерполяції. Для цих цілей можна використовувати інтерполяційну функцію Гауса та її модифікації. У випадку, коли точки каркаса утворюють замкнений контур, інтерполяцію можна проводити за допомогою параметричної, або сумарної функції Гауса. Використання цих методів

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

дозволяє підвищити точність результатів порівняно з іншими методами в умовах великої кількості точок та неоднорідності їх положення.

Література

1. Бадаев Ю.И. Интерполяция на основе функций Гаусса [Текст] / Бадаев Ю.И., Сидоренко Ю.В. // Сб. трудов III международной научно-практической конференции "Современные проблемы геометрического моделирования": Тезисы докл. – г. Мелитополь, 5-7 июня 1996г. – с.32-33.

2. Бадаев Ю.И. Реалізація інтерполяційного методу Гаусс-функції та порівняльний аналіз [Текст] / Бадаев Ю.И., Сидоренко Ю.В. // Прикладна геометрія та інженерна графіка. – К.: КДТУБА, Вип.63 – 1998. – с.33-37.

УДК 519.6:675

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ УСЛОВНОЙ ОПТИМИЗАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАДИЕНТНЫХ МЕТОДОВ

**Сангинова О.В.,^{*} Данилкович А.Г., Бондаренко С.Г., Брановицкая С.В.,
Червинский В.А.**

РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАДАЧ УМОВНОЇ ОПТИЗАЦІЇ З ВИКОРИСТАННЯМ ГРАДІЄНТНИХ МЕТОДІВ

**Сангінова О.В.,^{*} Данилкович А.Г., Бондаренко С.Г., Брановицька С.В.,
Червінський В.О.**

CONSTRAINED OPTIMIZATION TASKS SOLUTION BY USING GRADIENT METHODS

Sanginova O.,^{*} Danilkovich A., Bondarenko S., Branovitskaia S., Chervinsky V.

**Национальный технический университет Украины «КПИ»,
^{*} Киевский национальный университет технологии и дизайна, Киев, Украина
olga.sanginova@gmail.com**

Решена задача многокритериальной условной оптимизации процесса дубления-жирования меховой овчины с применением модифицированного метода релаксации. Обобщенная целевая функция получена с использованием аддитивного критерия оптимальности. Модифицированный метод релаксации может быть применён при решении задач оптимизации аналогичных процессов.

Ключевые слова: задача оптимизации, целевая функция, градиентные методы, дубление, меховая овчина

Розв'язано задачу багатокритеріальної умовної оптимізації процесу дублення-жирування хутрової овчини з використанням модифікованого методу релаксації. Узагальнена цільова функція отримана із застосуванням адитивного критерію оптимальності. Модифікований метод релаксації може бути використаний при розв'язанні задач умовної оптимізації аналогічних процесів.

Ключові слова: задача оптимізації, цільова функція, градієнтні методи, дублення, хутрова овчина

The multi-criteria constrained optimization task of wool sheepskin tanning-greasing applying modified relaxation method is solved. The generalized objective function has been obtained using optimality additive criterion. The modified relaxation method could be used for similar processes.

Keywords: optimization task, objective function, gradient methods, tanning, wool sheepskin

Введение

Методы решения задач условной многокритериальной оптимизации широко используются для поиска оптимальных параметров проведения сложных процессов в химической, нефтехимической и других отраслях промышленности [1]. Известно, что современные продукты и процессы их получения характеризуются целым спектром показателей, что обуславливает многокритериальность задач оптимизации. Условия производства и требования к качеству конечных и промежуточных продуктов накладывают жесткие требования на диапазон варьирования параметров. Наличие технологических ограничений требует особого подхода к выбору метода условной оптимизации и определения оптимальных режимов ведения процесса [1, 4-6]. В то же время многие методы безусловной оптимизации после соответствующей адаптации могут быть успешно использованы для решения реальных технологических задач. Авторами выполнен ряд работ в данном направлении: модифицированы методы Бокса [2] и Хука-Дживса [3] для решения задач условной оптимизации, построен обобщенный критерий формирования целевой функции [2, 3]. В продолжение работ в данном направлении предложена модификация одного из градиентных методов – метода релаксации – для решения упомянутых выше задач. Для апробации метода выбрана современная энерго- и ресурсосберегающая технология дубления-жирования полупроцесса меховых овчин [2, 3]. В рассматриваемом процессе происходит диффузия гидроксосульфатохромовых комплексов дубителя в структуру полупроцесса к активным центрам взаимодействия белковых макромолекул кожевой ткани овчин с обеспечением в дальнейшем их структурирования вследствие образования межмолекулярных химических связей между ионизированными карбоксильными группами боковых радикалов макромолекул коллагена. Это обеспечивает необходимую гидротермическую устойчивость и формирование структуры натурального материала с признаком высоких эксплуатационных свойств при уменьшенном расходе экологически вредного дубителя и жирующих веществ. Процесс структурирования основного белкового вещества шкур животных – коллагена соединениями хрома (III) в присутствии пластификатора, обеспечивает равномерную диффузию дубителя и высокие эластические свойства кожевой ткани меховой овчины [1, 4]. При этом основными стадиями процесса являются совмещённая кислотно-солевая обработка с собственно дублением и жированием структуры кожевой ткани овчин.

Математическое описание процесса дубления-жирования представлено пятью регрессионными уравнениями [4] вида:

$$y_i = a_{i0} + \sum_{j=1}^3 (a_{ij}x_j + b_{ij}x_j^2) + \sum_{j=1, j \neq i}^3 c_{ij}x_i x_j, (i = \overline{1, 5}) \quad (1)$$

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

где x_1 – содержание Cr_2O_3 , г/дм³; x_2 – электролитоустойчивый сульфатированный дипропиленгликолевий эфир (ДПГЕС), г/дм³ жировых веществ (ЖВ); x_3 – pH среды на завершающей стадии дубления (в значительной мере влияет на упругопластические свойства кожевенного полуфабриката); y_1 – температура сваривания полуфабриката, °C; y_2 , y_3 – концентрация дубителя и ДПГЕС соответственно в отработанном рабочем растворе, г/(дм³ Cr_2O_3) и г/(дм³ ЖВ); y_4 – граница прочности при растягивании, МПа; y_5 – полное удлинение при напряженности 4,9 МПа, %. Коэффициенты уравнений регрессии (1) представлены в таблице.

Ограничения задачи оптимизации определены в соответствии с технологическими соображениями [3, 4] и приведены ниже:

$$\begin{array}{l} 0,9 < x_1 < 1,3, \\ 3,7 < x_2 < 4,2, \\ 3,6 < x_3 < 3,8, \end{array} \quad (2) \quad \begin{array}{l} 73 < y_1 < 76, \\ 0,05 < y_2 < 0,1, \\ 0,03 < y_3 < 0,08, \end{array} \quad \begin{array}{l} 280 < y_4 < 300, \\ 40 < y_5 < 45. \end{array} \quad (3)$$

Таблица

Коэффициенты уравнений математической модели

$j \backslash i$	1	2	3	4	5
a_{ij}					
0	75,1587	$6,8995 \cdot 10^{-2}$	$4,4894 \cdot 10^{-2}$	295,97	44,289
1	7,5545	0,1064	$-5,0568 \cdot 10^{-2}$	0	2,7175
2	3,2862	0	0,1236	10,5183	4,3943
3	-2,5166	$-5,27382 \cdot 10^{-2}$	$2,2309 \cdot 10^{-2}$	8,5718	-2,5475
b_{ij}					
1	-2,5166	$5,0657 \cdot 10^{-2}$	$7,5076 \cdot 10^{-2}$	-16,5234	-9,9837
2	0	$9,9113 \cdot 10^{-2}$	$7,1533 \cdot 10^{-2}$	0	-2,9604
3	-1,4537	$3,4713 \cdot 10^{-2}$	5,9857	-6,957	-1,0117
При этом $c_{13} = -0,03125$					

Постановка задачи

В общем виде задача условной многокритериальной оптимизации формулируется в следующем виде.

Пусть качество объекта оптимизации оценивается вектор-функцией

$$f(\bar{x}) = (f_1(\bar{x}), f_2(\bar{x}), \dots, f_k(\bar{x})), \quad (4)$$

компонентами которой являются заданные функции $f_i(\bar{x})$ ($i = 1, 2, \dots, k$) вектора $\bar{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$, а на переменные x_i ($i = \overline{1, n}$) накладываются как явные (5), так и неявные (6) ограничения:

$$l_j \leq x_j \leq u_j \quad (j = 1, 2, \dots, n), \quad (5)$$

$$q_i(\bar{x}) \leq b_i \quad (i = 1, 2, \dots, m). \quad (6)$$

При этом вектор \bar{x} принадлежит множеству X его возможных значений. Требуется найти такую точку $\bar{x}^* \in X$, которая обеспечит оптимальное значение функций $f_1(\bar{x}), f_2(\bar{x}), \dots, f_k(\bar{x})$.

Поскольку выходные величины модели имеют различную размерность, критерии нормируют. В данной работе безразмерные критерии $f_i^*(\bar{x})$ определяли по формуле:

$$f_i^*(\bar{x}) = \frac{f_i(\bar{x})}{f_{i\max}(\bar{x}) - f_{i\min}(\bar{x})}, \quad (7)$$

где $f_i(\bar{x})$ – значение i критерия.

Обобщенная целевая функция построена на основе аддитивного критерия оптимальности:

$$f(\bar{x}) = \sum_{i=1}^k \alpha_i f_i^*(\bar{x}), \quad (8)$$

где α_i – весовые коэффициенты, $\sum_{i=1}^k \alpha_i = 1$.

Обсуждение результатов

В приведенной постановке решена задача оптимизации процесса дублирования мехового полуфабриката. В качестве локальных критериев $f_i(\bar{x})$ ($i = \overline{1, k}$) использованы регрессионные уравнения, входящие в состав модели (1). По требованиям к технологическом процессу и по экономическим соображениям, величины y_1, y_4, y_5 максимизировали, а y_2, y_3 минимизировали. Обобщенную функцию максимизировали. Численные значения коэффициентов α_i определены на основе экспертных оценок, и имеют следующие значения: $\alpha_1 = 0,2$; $\alpha_2 = 0,2$; $\alpha_3 = 0,3$; $\alpha_4 = 0,15$, $\alpha_5 = 0,15$.

Тогда обобщенная целевая функция (8) описывается уравнением:

$$\begin{aligned} f(\bar{x}) = & 8,0137 + 0,4645x_1 - 0,5273x_2 + 0,2841x_3 + \\ & + 0,1248x_1x_3 - 1,2142x_1^2 - 0,5576x_2^2 - 0,3541x_3^2. \end{aligned} \quad (9)$$

Сформулированная задача оптимизации решена модифицированным методом релаксации. Классический метод релаксации [11] относится к градиентным методам, для которых характерной особенностью является высокая скорость поиска экстремума. Выбор метода обусловлен также его простотой, надежностью работы и удобством для программирования. При этом в методе релаксации нет необходимости на каждом шаге поиска вычислять значение градиента, что присуще ряду других градиентных методов.

Метод релаксации был модифицирован для решения задачи условной оптимизации и предусматривает следующую последовательность действий:

На первом шаге определяем допустимую начальную точку $\bar{x}^{(0)} = (x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, \dots, x_n^{(0)})$, где n – размерность задачи, задаем точность одномерной оптимизации ε и величину интервала h_i ($i \in I$), в котором производится одномерный

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

поиск; при этом значение h_i определяется с учетом ограничений по i переменной; точность многомерной оптимизации δ .

Второй шаг предусматривает отыскание значений частных производных в точке $\bar{x}^{(0)}$: $\frac{\partial f(\bar{x}^{(0)})}{\partial x_1}, \frac{\partial f(\bar{x}^{(0)})}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial f(\bar{x}^{(0)})}{\partial x_n}$ и определение направления одномерного поиска. Осевое направление выбирается следующим образом: среди найденных значений производных в точке $\bar{x}^{(0)}$ находят максимальное по модулю. Пусть оно соответствует переменной x_i , вдоль которой функция увеличивается быстрее всего, т.е.:

$$\left| \frac{\partial f(\bar{x}^{(0)})}{\partial x_i} \right| = \max \left\{ \left| \frac{\partial f(\bar{x}^{(0)})}{\partial x_1} \right|, \left| \frac{\partial f(\bar{x}^{(0)})}{\partial x_2} \right|, \dots, \left| \frac{\partial f(\bar{x}^{(0)})}{\partial x_i} \right|, \dots, \left| \frac{\partial f(\bar{x}^{(0)})}{\partial x_n} \right| \right\}.$$

Если знак $\frac{\partial f(\bar{x}^{(0)})}{\partial x_i}$ положительный, то функция $f(\bar{x})$ увеличивается в найденном осевом направлении, а если $\frac{\partial f(\bar{x}^{(0)})}{\partial x_i} < 0$, то в противоположном.

На третьем шаге для найденного осевого направления определяют интервал одномерного поиска оптимума (в рассматриваемой задаче – максимума). Если $\frac{\partial f(\bar{x}^{(0)})}{\partial x_i} > 0$, то $x_{\min} = x_i^{(0)}, x_{\max} = x_i^{(0)} + h_i$; если $\frac{\partial f(\bar{x}^{(0)})}{\partial x_i} < 0$, то $x_{\min} = x_i^{(0)} - h_i, x_{\max} = x_i^{(0)}$.

В найденном таким образом интервале методом одномерного поиска находится максимальное значение целевой функции по i переменной, соответствующая ему точка проверяется на допустимость, т.е. выполняются ли условия (3). Если эти условия выполняются, то в найденной точке вновь определяются частные производные по всем направлениям (кроме i) и снова находится переменная с наибыстрым возрастанием целевой функции. В противном случае частные производные вычисляются в предыдущей точке. Процесс вычислений прекращается при истинности неравенства $|\bar{x}^{(k+1)} - \bar{x}^{(k)}| \leq \delta$ (k – номер итерации).

Описанный алгоритм был положен в основу программного модуля. При работе с программным модулем предусмотрена возможность работы как с явными, так и с неявными ограничениями. Разработанный программный модуль включен в пакет прикладных программ, структура которого разработана авторами.

В результате проведенных расчетов определены оптимальные значения параметров процесса, которые удовлетворяют ограничениям (2, 3): $x_1 = 1,20; x_2 = 3,6; x_3 = 3,71; y_1 = 75,912; y_2 = 6,86 \cdot 10^{-2}; y_3 = 3,83 \cdot 10^{-2}; y_4 = 296,24; y_5 = 43,82$.

Полученные значения параметров процесса дубления меховой овчины обеспечивают максимум целевой функции (9) и позволяют повысить качество конечного продукта: при полученных оптимальных значениях входных параметров выходные величины y_4, y_5 принимают наибольшие значения в диапазоне варьирования. Также в процессе дубления-жирования меховых овчин уменьшается концентрация экологически вредного хромового дубителя и жирующих веществ в

отработанном растворе за счет практически полного поглощения реагентов: величины $y_2 = 6,86 \cdot 10^{-2}$, $y_3 = 3,83 \cdot 10^{-2}$ принимают наименьшие значения в диапазоне варирования, в результате чего достигается практически полное исключение из технологии обработки мехового полуфабриката биологически неразлагаемого инертного индустриального масла И12А, поверхностно-активных веществ, необходимых для его эмульгирования и других вредных веществ.

Выводы

Проведенный анализ процесса дубления-жирования мехового полуфабриката позволил формализовать задачу оптимизации: сформулирован обобщённый критерий оптимизации, определены технологические ограничения на параметры.

Модифицирован метод релаксации и использован для отыскания оптимальных значений целевой функции рассматриваемого процесса.

Выполнена программная реализация модифицированного метода релаксации и разработанный программный модуль включен в пакет прикладных программ COTSolution, разработанных на кафедре кибернетики химико-технологических процессов НТУУ «КПИ».

Использование значений параметров, найденных в результате оптимизации, позволит повысить качественные показатели конечного продукта и исключить из технологии обработки полуфабриката биологически неразлагаемые вещества, а также уменьшить расход экологически вредных веществ путем практически полного поглощения токсичных химических реагентов.

Литература

1. Островский, Г.М. Оптимизация химико-технологических процессов. Теория и практика [Текст] / Г.М. Островский, Т.А. Бережинский. – М.: Химия, 1984. – 240 с.
2. Данилкович, А. Г. Использование метода Бокса в задачах многокритериальной оптимизации / Данилкович А.Г., Брановицкая С.В., Бондаренко С.Г., Сангинова О.В. // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2013. – № 3/4 (63). – С. 4-8.
3. Брановицька, С.В. Багатокритеріальна оптимізація процесу дублення за модифікованим методом Хука-Дживса / С. В. Брановицька, С.Г. Бондаренко, А.Г. Данилкович, О. В. Сангінова, В.О. Червінський // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2014. - № 1 (26). – С. 24-30.
4. Інноваційні технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів та виробів : монографія / А. Г. Данилкович, І. М. Грищенко, В. І. Ліщук [та ін.] ; за ред. А. Г. Данилковича. – К. : Фенікс, 2012. 344 с.
5. Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних та хутрових матеріалів для створення конкурентоспроможних товарів [у 2 ч.] : монографія. Ч. I : Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних та хутрових матеріалів / А. Г. Данилкович, В. І. Ліщук, В. П. Плаван, Е. Є. [та ін.] ; за ред. А. Г. Данилковича. : К. : Фенікс, 2011. – 437с.
6. Данилкович А. Г. Екологічні аспекти сучасних технологій шкіряного та хутрового виробництва / А. Г. Данилкович, О. Г. Жигоцкий // Зб. наук. праць SIET 12-02 «Сучасні інформаційні та енергозберіг. технології життєзабезпечення людини». – 2002. – Вип. 12. – С. 51-53.

7. Lischuk V. I. Transformation of the collagen structure during beam-house processes and combined tanning / V. I. Lischuk, V. P. Plavan, A. G. Danilkovich // Proceedings of the estonian academy of sciences. Engineering. – 2006. – № 12/3-1. – Р. 188-198.
8. Екологічно ефективні ресурсоощадні технології виробництва поліфункціональних шкіряних матеріалів / А. Г. Данилкович, В. І. Ліщук, О. Г. Жигоцкий, В. К. Жуковський // Матеріали Міжнародного Екологічного форуму «Довкілля для України». – 2013. – С. 138-141
9. Данилкович А. Г. Особливості взаємодії гідроксосульфатохромових комплексів з колагеном / А. Г. Данилкович // Вісник КДУТД. – 2001. – № 1. – С. 151-153.
10. Данилкович А. Г. Розробка технології дублення-жирування хутрової овчини та її багатокритеріальна оптимізація / А. Г. Данилкович, О. В. Василюк // Проблемы лёгкой и текстильной промышленности Украины. – 2000. – № 3. – С. 82-84.
11. Банди Б. Методы оптимизации. Вводный курс ; перевод с англ. / Б. Банди. – М. : Радио и связь, 1988. – 129 с.

УДК 004:519.637+519.677

СИСТЕМНЫЙ ПОДХОД К МОДЕЛИРОВАНИЮ ПРОЦЕССА ПЛАНИРОВАНИЯ ПРОИЗВОДСТВА КАРТОНА

Сангінова О.В., *Козлов П.В.

СИСТЕМНИЙ ПІДХІД ДО МОДЕлювання ПРОЦЕСУ ПЛАНУВАННЯ ВИРОБНИЦТВА КАРТОНА

Сангінова О.В., *Козлов П. В.

SYSTEMS APPROACH TO THE MODELLING OF CARTON PRODUCTION PROCESS PLANNING

Sanginova O., *Kozlov P.

Национальный технический университет Украины «КПИ»

sanginova@xtf.kpi.ua

*ИП «Хоневелл Украина», Киев, Украина

Предложено использовать системный подход к моделированию процесса планирования производства картона. Разработана математическая модель производства, учитывающая периодический характер работы предприятия и стоимость хранения продукции на складе. Сформирована целевая функция для автоматической системы планирования производства картона, предусматривающая возможность конфигурирования под конкретный объект автоматизации.

Ключевые слова: системный подход, математическая модель, производство картона.

Застосовано системний підхід до моделювання процесу планування виробництва картону. Розроблена математична модель виробництва, що враховує періодичний характер роботи підприємства і вартість зберігання продукції на складі. Сформовано цільову функцію

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

для автоматичної системи планування виробництва картону, яка передбачає можливість конфігурування під конкретний об'єкт автоматизації.

Ключові слова: системний підхід, математична модель, виробництво картону.

The system approach to modeling of the planning process of the carton production is proposed. A mathematical model that takes into account the periodic nature of the enterprise and the cost of storing products in stock is developed. The objective function for automatic planning system of carton production, which provides the ability to configure a specific automation object, have been generated.

Keywords: systems approach, mathematical model, carton production.

Введение

Повышение производительности и рентабельности производств целлюлозно-бумажной промышленности в современных рыночных условиях возможно путем реализации инвестиционных программ по модернизации производственных мощностей [1-3].

Как правило, модернизация производств картона требует привлечения больших капиталовложений и предполагает долгосрочную реализацию проектов по переоборудованию или замене картоноделательных машин (КДМ) и станков по переработке полуфабрикатов. Поэтому более эффективным и простым в реализации способом является внедрение и использование автоматизированных систем управления производством (АСУП) [1, 8]. Структуру типичной АСУП можно представить в следующем виде (рис.1).



Рис. 1. Автоматизированная система управления производством.

Основными функциями АСУП являются: обработка, хранение и отслеживание информации о полученных заказах; планирование производства; диспетчеризация производственных процессов; перепланирование с учетом текущих показателей; контроль состояния и распределение ресурсов; сбор и хранение данных; управление процессами, техобслуживанием и ремонтами; анализ финансовых затрат [2, 4, 5].

Взаимодействие элементов АСУП между собой и технологическим процессом осуществляется следующим образом:

Подсистема работы с заказами обрабатывает и отслеживает статус выполнения заказа. Заказы, принятые в работу, поступают в подсистему планирования.

Подсистема планирования на основании полученных заказов формирует производственный объемно-календарный план для производства полуфабрикатов и

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

план позаказного раскroя для готовой продукции. На основании этих планов происходит подготовка сырья для производства картона и планирование работы машин и станков.

Подсистема управления качеством отслеживает качество полуфабрикатов и готовой продукции и передает полученную качественную информацию в подсистему отслеживания производства.

Подсистема отслеживания производства осуществляет учет и диспетчеризацию на каждом из этапов производства – машинах и станках. В случае получения информации о браке продукции в подсистеме формируется задание на оперативное перепланирование производства для подсистемы планирования.

Подсистема управления хранением осуществляет оптимальную приемку продукции на склад и управляет отгрузками готовой продукции. Информация о количестве поступившей готовой продукции и переданной заказчику передается в подсистемы обработки заказов и планирования.

Таким образом, качество плана выпуска продукции, сформированного подсистемой планирования на заданный период времени, оказывает существенное влияние на рентабельность производства, а оптимизация данного плана позволит повысить производительность предприятия [5, 7].

Поэтому основной задачей подсистемы планирования является поддержка принятия решений персоналом при формировании плана выпуска продукции на заданный период времени.

Постановка задачи

Принятие решений руководящим персоналом производства картона на этапе планирования осуществляется с учетом максимальной загрузки производственных мощностей, начиная от производства полуфабрикатов и заканчивая производством готовой продукции; учитывается также количество машин и станков, используемых периодов планирования и экономические параметры. С целью выработки информации, необходимой для принятия решений, в подсистеме настраивается математическая модель планирования и формируется целевая функция [4, 7, 8].

Однако, большинство математических моделей, описываемых в литературе [6, 9], не учитывают влияние позаказного характера производства и стоимость хранения продукции на складе.

Таким образом, необходимо разработать математическую модель и сформировать целевую функцию для автоматической системы планирования производства картона, учитывающие периодический характер работы предприятия и стоимость хранения продукции на складе, а также предусмотреть возможность конфигурирования модели под конкретный объект автоматизации.

Обсуждение результатов

В данной работе математическая модель для автоматической системы планирования производства картона получена на основе системного подхода.

В соответствии с принципом структуризации, процесс производства картона может быть представлен следующим образом (рис.2).



Рис. 2. Схема производства картона.

Взаимодействие технологического процесса с подсистемами АСУП описано выше.

Процесс планирования осуществляется в два этапа.

На первом этапе производится декомпозиция процесса планирования на объемно-календарное планирование работы машин и планирование раскрайя продольно-резательных станков (ПРС). Данный прием позволяет сбалансировать производственный цикл между непрерывным производством (полуфабрикаты на КДМ) и дискретным производством (готовая продукция на ПРС). Основная цель на данном этапе – максимально использовать производительность КДМ и уменьшить потери сырья на ПРС.

На втором этапе, на основании плана производства, формируется план по подготовке сырья.

Таким образом, математическая модель производства, используемая в АСУП для создания плана работ, должна учитывать максимальную загрузку производственных мощностей, начиная от производства полуфабрикатов и заканчивая производством готовой продукции.

В общем виде математическую модель планирования производства, описываемую в литературе [4], можно представить в следующем виде:

$$\sum Q_{i,t} - \sum g_i R_{i,t} = 0, \quad (1)$$

где t – период планирования; Q_i – количество произведенных полуфабрикатов; R_i – количество произведенной готовой продукции; g_i – количество единиц полуфабрикатов, используемых для производства готовой продукции.

Целевая функция планирования производства в этом случае будет иметь вид:

$$\min \sum_{t=1}^T \left[\sum_{i \in IP} K_{i,t} \rho_{i,t} \right] + \sum_{t=\tau+1}^{T+\tau} \left[\sum_{i=n+1}^N h_{i,t} I_{i,t} \right], \quad (2)$$

где t – количество периодов планирования, K – стоимость перехода с одной марки продукции на другую в периоде планирования, ρ – коэффициент отличия производимой марки на начало периода производства от запланированной, h – стоимость готовой продукции, I – количество готовой продукции, IP – количество полуфабрикатов, τ – отсрочка выполнения производственного задания.

Однако использование таких моделей не позволяет оптимальным образом спланировать работу производственных мощностей и повысить рентабельность производства, поскольку не учитывается периодический характер некоторых этапов производства, а также стоимость хранения продукции на складе.

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

В данной работе предложено усовершенствовать математическую модель (1) путем введения в ее состав такого дополнительного параметра, как количество продукции, произведенной по заказу:

$$\sum Q_{i,t} - \sum g_i R_{i,t} + \sum g_i B_{i,t} = 0, \quad (3)$$

где R_i – количество готовой продукции в заказе, B_i – количество сопутствующей готовой продукции.

В целевую функцию (2) необходимо ввести поправочный коэффициент готовой продукции для учета расходов хранения на складе не позаказной продукции. Тогда целевая функция примет вид:

$$\sum_{t=1}^T \left[\sum_{i \in IP} K_{i,t} \rho_{i,t} \right] + \sum_{t=r+1}^{T+r} \left[\sum_{i=n+1}^N C \cdot h_{i,t} I_R + C \cdot h_{i,t} I_B \right], \quad (4)$$

где C – поправочный коэффициент готовой продукции для учета расходов хранения на складе не позаказной продукции, I_R - количество готовой продукции в заказе, I_B - количество сопутствующей готовой продукции.

Таким образом, к уже существующей задаче максимизации нагрузки производственных мощностей добавляется задача максимизации количества позаказной готовой и минимизация количества хранимой продукции, произведенной не по заказу.

Выводы

Предложено использовать системный подход к моделированию процесса планирования производства картона.

Выполнена декомпозиция процесса планирования, а также описано взаимодействие элементов АСУП между собой и с технологическим процессом.

Разработанная математическая модель производства с учетом позаказного планирования для автоматических систем управления производством позволит формировать план выпуска готовой продукции с максимальной загрузкой производственных мощностей, а также снизить затраты на хранения готовой продукции на складе.

Литература

1. *Software Datasheet*. Wonderware MES Software 2012 [Электронный ресурс] : Invensys Software : Invensys Software Overview. – 2012. – Режим доступа : http://global.wonderware.com/EN/PDF%20Library/Datasheet_Wonderware_MES2012Overview_11-12.pdf.
2. *Integration of Planning and Scheduling in Multi-site Plants* [Электронный ресурс] / S.A. Munawar, Mangesh D. Kapadi, S.C. Patwardhan [и др.] // Application to Paper Manufacturing. – European Symposium on Computer Aided Process Engineering. – 2005. – Режим доступа : <http://www.nt.ntnu.no/users/skoge/prost/proceedings/escape15/papers/IA-016.pdf>
3. *Solve your Toughest Planning and Scheduling Problems: How Business Managers can use Mathematical Optimization Technology* [Электронный ресурс] : IBM Corporation. – 2010. – Режим доступа :

ftp://public.dhe.ibm.com/software/websphere/ilog/SolveYourToughestPlanningandSchedulingProblems.pdf

4. Rizk N. Synchronized production-distribution planning in a single-plant multi-destination network [Электронный ресурс] / N Rizk, A Martel, S D'Amours // Journal of the Operational Research Society. – 2008. – Режим доступа : <http://www.palgrave-journals.com/jors/journal/v59/n1/full/2602316a.html#bib13>.
5. Кузнецов В. А. Задачи раскroя в целлюлозно-бумажной промышленности / В. А. Кузнецов. – СПб.: Изд-во СПБЛТА. – 2000. – 132 с.
6. Воронин А. В. Математические модели и методы планирования и управления предприятием ЦБП / А. В. Воронин, В. А. Кузнецов. –Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ. – 2000. – 256 с.
7. CHANG Wei-Shung. A Multi-Criteria Decision Making for the Unrelated Parallel Machines Scheduling Problem / Wei-Shung CHANG, Chiuh-Cheng CHYU // J. Software Engineering & Applications. – 2009. – 2. – pp. 323 -329.
8. Scheduling Solutions for the Paper Industry / Pinar Keskinocak, Frederick Wu, Richard Goodwin [и др.] // Operations Research. – 2002. – Vol. 50. – No. 2 (Mar. - Apr., 2002). – pp. 249-259.
9. Mathematical Modeling and Performance Optimization for the Paper Making System of a Paper Plant / Rajiv Khanduja, P.C. Tewari, , R.S.Chauhan [и др.] // JJMIE. – 2010. - Volume 4. - Number 4. – pp. 487 – 494.

УДК 51-74

АНАЛИЗ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ ПРИ КОНТРОЛЕ КАЧЕСТВА ПРОДУКЦИИ

Брановицкая С.В., Бондаренко С.Г., Сангинова О.В., Бондаренко Н.С.

АНАЛІЗ ТА ІНТЕРПРЕТАЦІЯ СТАТИСТИЧНОЇ ІНФОРМАЦІЇ ПРИ КОНТРОЛІ ЯКОСТІ ПРОДУКЦІЇ

Брановицька С.В., Бондаренко С.Г., Сангінова О.В., Бондаренко Н.С.

ANALYSIS AND INTERPRETATION OF STATISTICS IN THE QUALITY CONTROL OF PRODUCTS

Branovitskaia S., Bondarenko S., Sanginova O., Bondarenko N.

Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев, Украина,
s_g_bond@mail.ru

Определен объем необходимой выборки для оценки качественных показателей партии продукции для предприятия по производству клея. Показано, что рассчитанное значения объема выборки позволяет достоверно определять показатели генеральной совокупности. На основании проведенного статистического анализа дана оценка качеству работы оборудования.

Ключевые слова: выборка, генеральная совокупность, гипотеза, клей

Визначено об'єм вибірки, необхідної для оцінки якісних показників партії продукції для підприємства по виробництву клею. Показано, що розраховане значення об'єму вибірки дозволяє достовірно визначати показники генеральної сукупності. На підставі проведеного статистичного аналізу дана оцінка якості роботи устаткування.

Ключові слова: *вибірка, генеральна сукупність, гіпотеза, клей*

The volume of sample required for the evaluation of quality indicators of production-run for enterprises which produce the PVA adhesive is defined. It is shown that the calculated sample volume can reliably determine the parameters of the entire assembly. The quality assessment of the equipment, based on the statistical analysis, have been given.

Keywords: *the sample, the entire assembly, hypothesis, PVA adhesive*

Введение

Современные средства измерительной техники позволяют собирать огромное количество информации о том или ином процессе или объекте. С одной стороны, чем больше объем выборки, тем больше информации можно получить об объекте. С другой стороны, при этом усложняется восприятие, обработка и анализ данных. В то же время большое количество параметров не всегда нужно для оценки качества продукции.

Важной задачей сбора информации является выявление фактов, указывающих на причины неудовлетворительного качества продукции. Применение статистического анализа значительно упрощает процесс анализа и интерпретации данных. В данной работе рассмотрены задачи, которые наиболее часто приходится решать специалисту по качеству на этапе сбора и обработки первичной информации: каким должен быть объем выборки? Как рассчитать доверительный интервал? Какой процент бракованной продукции изготавливает данный цех, линия, аппарат? Обеспечивает ли данный вид оборудования требуемое качество? В каком направлении искать причину низкого качества продукции?

Постановка задачи

В работе рассмотрены задачи, возникающие на этапе сбора и обработки статистической информации применительно к производству вододисперсного клея, изготавливаемого в соответствии с ГОСТ 18992-80.

Обсуждение результатов

Решение сформулированных выше задач рассмотрено на примере предприятия, выпускающего лакокрасочные изделия, клеи, средства биозащиты и другие жидкие многокомпонентные смеси. Предметом анализа является производство вододисперсного клея (ПВА).

Исследуемый клей представляет собой полимерную композицию. Выбор клея для соединения материалов в изделии определяется многими условиями. Одним из важнейших факторов, определяющих выбор клея, является величина напряжения, которую должно выдерживать соединение при эксплуатации. Другим, не менее важным фактором, является интервал температур, при которых эксплуатируется kleевое соединение. Следует также учитывать, что прочность склеивания зависит не только от применяемого клея, но и от свойств соединения, технологии склеивания, состояния склеиваемых поверхностей. При склеивании необходимо строго придерживаться инструкций по подготовке поверхностей и нанесению клея.

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

Гарантийный срок эксплуатации и условия хранения клея и его компонентов существенно влияют на качество склеивания.

При выборе клея также обращают внимание на такие специфические особенности, как токсичность, горючесть и некоторые другие.

По внешнему виду клей представляет собой густую жидкость белого или слегка желтоватого цвета (желтизна вызвана в основном пластификатором), без грудок и посторонних механических включений. Клей применяется при склеивании дерева, бумаги, картона в обувной, кожевенной, текстильной, полиграфической промышленности и в быту, а также как добавка в строительные растворы в строительстве, на производствах водо-дисперсных красок, сигарет, упаковок, бытовой химии.

Проведенный анализ позволил выделить следующие основные свойства продукта: морозоустойчивость, клеющая способность; растворимость в воде, в уксусной кислоте и ряде органических растворителях: ацетоне, метаноле, этилацетате, бензоле; практически незаметен после высыхания, что удобно при склеивании бумажных моделей и изделий; усадка при высыхании (усадка небольшая, но не становится излишне тонкая, что позволяет заполнять просветы до нескольких миллиметров).

Контроль качества клея выполняется на основе статистических данных, полученных по результатам исследований некоторой выборки. Поэтому важной задачей при сборе информации является нахождение минимального объема выборки, при которой с заданной надежностью γ обеспечивается требуемая точность оценки δ математического ожидания a генеральной совокупности по выборочному среднему \bar{x}_B при известном среднеквадратическом отклонении σ .

Необходимым условием анализа данных в этом случае является нормальное распределение генеральной совокупности. Таким образом, возникает задача проверки гипотезы о нормальном распределении совокупности.

В данной работе рассчитывалось необходимое количество тюбиков клея по 50 г каждый, которое следует взять для анализа партии объемом 10000 тюбиков. При этом приняты следующие значения параметров: надежность $\gamma=0,975$; среднеквадратическое отклонение $\sigma=0,3$ и точность оценки $\delta=0,3$. Гипотеза о нормальном распределении проверялась с использованием критерия χ^2 Пирсона. Расчеты показали, что нет оснований отвергать эту гипотезу. Объем выборки n рассчитан по формуле (1).

$$n = \frac{t^2 \cdot \sigma^2}{\delta^2} = 81, \quad (1)$$

где t – такое значение аргумента функции Лапласа $\Phi(t)$, при котором $\Phi(t) = \frac{\gamma}{2}$.

Таким образом определено, что для анализа качества продукции из партии 10000 шт. необходимо взять 81 тюбик клея.

Выборка рассчитанного объема использовалась для расчета качественных показателей всей совокупности. Для оценки достоверности рассчитанных параметров необходимо установить, значимо или незначимо различаются выборочная и генеральная средние. Важным параметром, влияющим на качественные показатели клея (например, склеивание), является содержание воды в составе клея. В

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

соответствии с технологическим регламентом предприятия, для которого выполнялся анализ, содержание воды в клее не должно превышать 10%. Для проверки нулевой гипотезы $H_0 : a = 10\%$ о равенстве генеральной средней a гипотетическому нормативному значению a_0 при конкурирующей гипотезе $H_1 : a \neq 10\%$ для выборки объемом 81 тюбик, рассчитано среднее выборочное значение процентного содержания воды в клее $\bar{x}_B = 9,97\%$. Дисперсия генеральной совокупности σ^2 известна и равна 0,09; $a_0 = 10\%$.

В качестве критерия проверки нулевой гипотезы принята случайная величина, которая распределена нормально:

$$U = \frac{(\bar{X} - a_0)\sqrt{n}}{\sigma}, \quad (2)$$

где \bar{X} – случайная величина.

Вычислим для выборки $n=81$ расчетное значение критерия U_p :

$$U_p = \frac{(\bar{x}_B - a_0)\sqrt{n}}{\sigma} = \frac{(9,97 - 10)\sqrt{81}}{0,3} = 1,08.$$

Затем по таблице функции Лапласа найдено значение критической точки $u_{KP} = 1,96$ двусторонней критической области из равенства $\Phi(u_{KP}) = \frac{1-\alpha}{2}$ ($\alpha = 0,05$).

Поскольку $|U_p| < u_{KP}$, то нет оснований отвергать нулевую гипотезу, т.е. выборочная и генеральная средние различаются незначимо. Таким образом, рассчитанный объем выборки позволяет с достаточной степенью точности оценить качественные показатели генеральной совокупности.

На следующем этапе исследований при проверке массы продукта в тюбике выяснилось, что в некоторых образцах отобранный партии вес содержимого отклоняется от регламентного – 50 г. Данный показатель является весьма важным в функционировании предприятия. Отпуск избыточной массы продукта уменьшает прибыль предприятия, а его недолив ущемляет права потребителя. Потребовалось определить причину такого несоответствия. Проведенный анализ показал, что причиной может быть неудовлетворительное качество работы разливочного дозатора.

Поэтому была осуществлена статистическая проверка следующих статистических гипотез $H_0 : a = 50$ и $H_1 : a \neq 50$ (сравнение выборочной средней с гипотетической генеральной средней). Уровень значимости выбран $\alpha = 0,05$. Для решения этой задачи рассчитаны следующие величины:

$$\text{средняя масса клея в тюбике } \bar{x}_B = \frac{\sum m_i x_i}{n} = 50,07 \text{ г};$$

исправленная дисперсия и исправленное среднеквадратическое отклонение:

$$S_x^2 = \frac{\sum m_i x_i^2 - \frac{(\sum m_i x_i)^2}{n}}{n-1} = 0,221 \text{ и } S_x = \sqrt{0,0221} = 0,15.$$

Поскольку генеральная дисперсия по массе тюбика является неизвестной величиной, то для проверки гипотезы использован критерий Стьюдента. Расчетное значение критерия Стьюдента вычислено по формуле:

$$T_p = \frac{(\bar{x}_B - a_0)\sqrt{n}}{S} = 2,15.$$

Табличное значение критерия Стьюдента найдено по таблице критических точек распределения Стьюдента, по заданному уровню значимости $\alpha=0,05$ и числу степеней свободы ($k = n - 1 = 80$). Оно равняется $t_{\text{двустор.кр.}}(0,05;80)=2,09$. Поскольку $|T_p| > t_{\text{двустор.кр.}}$, то гипотезу H_0 отвергаем. Таким образом, разливочный дозатор не обеспечивает проектной массы изделий и требует дополнительной диагностики и настройки.

Выводы

Проанализированы задачи, возникающие в процессе контроля качества продукции.

Рассмотрены факторы, влияющие на качественные и количественные показатели клея ПВА, изготавливаемого в соответствии с ГОСТ 189992-80.

Объем выборки, необходимой для оценки качественных показателей генеральной совокупности и показано, что рассчитанное значения объема выборки позволяет достоверно оценивать выбранные показатели.

На основании выполненных статистических расчетов сделан вывод о причинах сбоев в работе оборудования.

Литература

1. Брановицька С.В., Медведєв Р.Б., Фіалков Ю.Я. Обчислювальна математика та програмування. Обчислювальна математика в хімії і хімічній технології: Підручник. – К.: ІВЦ”Видавництво Політехніка”, ТОВ “Фірма «Періодіка»” – 2004. – 220 с.
2. Дяченко, К.В. Особливості розгортання функції якості на багатоасортиментних виробництвах будівельної галузі [Текст]: Восточно-европейский журнал передовых технологий. - №4/3 (52). – 2011. – с. 67-72.
3. Гмурман В.Е. Теория вероятности и математическая статистика. – М.: ВШ, 1999. – 215 с.
4. Квалитетрия и управление качеством. Инструменты управления качеством [Текст]: учебное пособие / С.В. Пономарев, С.В. Мищенко, Б.И. Герасимов, А.В. Трофимов. - Тамбов: изд-во Тамб. гос. техн. Ун-та., 2005. – 80 с.
5. Голубков, Е.П. Маркетинговые исследования: теория, методология и практика [Текст]. - М.: Финпресс, 1998. - 416 с.
6. Клей ПВА [Электронный ресурс] : Сайт о kleях : i-glue.ru. – 2014. – Режим доступа : <http://i-glue.ru/2011-06-18-22-23-02/klej-pva>.
7. Особенности производства клея ПВА [Электронный ресурс] : В производство: Журнал бизнес-идей. – – 2014. – Режим доступа : http://vproizvodstvo.ru/proizvodstvennye_idei/proizvodstvo_kleya_pva/.

СЕКЦІЯ 2

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

СЕКЦИЯ 2

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИКО-
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И БИОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И
СИСТЕМ**

SECTION 2

**COMPUTER SIMULATION OF CHEMICAL ENGINEERING AND
BYIOTECHNOLOGY PROCESSES AND SYSTEMS**

УДК 544.431

**ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ДЕКОМПОЗИЦИЯ
КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ НА ОСНОВЕ НЕЗАВИСИМЫХ МАРШРУТОВ
СЛОЖНОЙ РЕАКЦИИ**

Спивак С.И., Исмагилова А.С.

**ОБЕРНЕНІ ЗАДАЧІ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ І ДЕКОМПОЗИЦІЯ КІНЕТИЧНОЇ
МОДЕЛІ НА ОСНОВІ НЕЗАЛЕЖНИХ МАРШРУТІВ СКЛАДНОЇ РЕАКЦІЇ**

Співак С.І., Ісмагилова А.С.

**INVERSE PROBLEMS OF CHEMICAL KINETICS AND DECOMPOSITION OF
THE KINETIC MODEL ON THE BASIS OF INDEPENDENT ROUTES FROM OF
A COMPLEX REACTION**

Spivak S.I., Ismagilova A.S.

**Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия
semen.spivak@mail.ru, ismagilovaas@rambler.ru**

Предложен метод определения числа и вида нелинейных функциональных комбинаций констант и концентраций промежуточных веществ, допускающих однозначное оценивание из моделей химической кинетики при помощи декомпозиции исходной задачи на подзадачи, которые отвечают за протекание сложной химической реакции по каждому из независимых маршрутов.

Ключевые слова: Кинетическая модель, обратная задача, информативность, константы скоростей реакций

Запропоновано метод визначення числа і виду нелінійних функціональних комбінацій констант і концентрацій проміжних речовин, що допускають однозначне оцінювання з моделей хімічної кінетики за допомогою декомпозиції вихідної задачі на підзадачі, які відповідають за протікання складної хімічної реакції по кожному з незалежних маршрутів.

Ключові слова: Кінетична модель, зворотна задача, інформативність, константи швидкостей реакцій

Is proposed a method for decomposing complex reaction schemes into sub-schemes, each corresponding to a reaction route. The number of such sub-schemes equals the number of independent routes. The basis of routes is selected in such a way that each subscheme has a much smaller dimensionality. Analysis of the informativity of kinetic measurements for the initial complex scheme is thus reduced to analysis of the informativity of each sub-scheme.

Keywords: Kinetic model. Inverse problem. Informativity. The constants of rate reaction

Методология математического моделирования химических процессов и реакторов была разработана в классических работах академика РАН Г.К.Борескова и члена-корреспондента РАН М.Г. Слинько [1-3]. В ее основу легли знания кинетики

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

химических реакций. Сформировалось понятие кинетической модели как основы понимания механизма сложной химической реакции. Кинетическая модель дает необходимую теоретическую и практическую информацию для математического моделирования каталитических реакций, конструирования реактора и определения оптимальных условий проведения промышленного процесса [4-6].

Построение кинетических моделей сложных химических реакций осуществляется циклически при постоянном чередовании двух видов эксперимента: натурный эксперимент – включает проведение реакции в различных условиях с разными концентрациями исходных реагентов; вычислительный – предполагает определение констант скоростей и энергий активации решением обратной задачи химической кинетики на основе натурных экспериментальных данных [7].

Кинетическая модель имеет решающее значение при идентификации механизма сложных реакций на основе кинетического эксперимента [8].

Математическое описание кинетической задачи необходимо для определения кинетических параметров, к которым относятся значения кинетических констант скоростей стадий и энергии активации стадий. Для нахождения кинетических параметров необходимо сформулировать и решить прямую и обратную кинетические задачи.

Прямой задачей является задача расчета состава многокомпонентной реагирующей смеси и скорости реакции в любой момент времени прохождения реакции на основании заданной кинетической модели с известными параметрами. При этом решается задача Коши.

Постановка обратной задачи состоит в том, что предполагается известным стадийный механизм. Задача состоит в определении кинетических констант, в рамках этой схемы описывающих имеющийся экспериментальный материал.

Основная проблема, возникающая при идентификации механизмов сложных химических реакций, – недостаточность доступных массивов кинетических измерений. Сложность состоит в том, что проанализировать можно только часть веществ. Как правило, это исходные вещества и продукты реакции. Промежуточные вещества (интермедиаты, радикалы, катализаторы и др.) невозможно подвергнуть анализу в ходе реакции. Отсутствие этой информации приводит к неопределенности при оценивании параметров математических моделей кинетики сложных реакций. Возникает неоднозначность решения обратной задачи [9]. Это снижает уровень надежности принимаемых на основе кинетических моделей технологических решений [10].

Проведено детальное математическое исследование проблемы информативности [9], [10]. Построена методология анализа информативности кинетических измерений при решении обратных задач, позволяющая выделить число и вид нелинейных параметрических функций (НПФ) констант скоростей реакций, допускающих однозначную оценку по кинетическому эксперименту разных типов [11].

Основным результатом настоящей работы является построение методологии анализа информативности кинетических измерений при решении обратных задач, позволяющей выделить число и вид независимых комбинаций констант скоростей реакций при помощи алгоритма декомпозиции механизма сложной реакции на ряд более простых составляющих [13-14].

Рассмотрим систему кинетических уравнений

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

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = f_1(x', y, k) \\ f_2(x', y, k) = 0 \\ x'(0) = x'_0 \end{cases} \quad (1)$$

Будем считать, что $x' = x + F(x, \varepsilon)$, где функция $F(x, \varepsilon)$ заключает в себе информацию о погрешности измерения, $0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_1$, где ε_1 – предельно допустимая погрешность эксперимента. Параметр ε входит в вектор определяемых параметров $k' = k'(k, \varepsilon)$. Это значит, что ε ($0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_1$) становится дополнительным параметром системы, хотя он и не входит в систему уравнений, а входит в выражение для измеряемого отклика [11]. Новый вектор определяемых параметров при решении обратной задачи будет зависеть и от ε и будет иметь вид $k' = k'(k, \varepsilon)$. Другими словами, если ε изменяется в пределах, допустимых $0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_1$, то x' находится внутри некоторого коридора $x' = x + F(x, \varepsilon)$. Отсюда следует, что и k' должно определяться внутри некоторого интервала. Возникает аналогия со статистическим доверительным интервалом.

Для решения задачи определения вида нелинейных параметрических функций достаточно исследовать матрицу,

$$U = \left(\frac{\partial f_1}{\partial k'} \right) - \left(\frac{\partial f_1}{\partial y} \right) \left(\frac{\partial f_2}{\partial y} \right)^{-1} \left(\frac{\partial f_2}{\partial k'} \right),$$

явный вид которой определяется правыми частями системы (1). Следовательно, существует ненулевая матрица A , зависящая от k и ε , такая, что $U \cdot A \equiv 0$. Если эта матрица найдена, то базис независимых частных решений системы:

$$\frac{\partial \rho}{\partial k'} \cdot A = 0,$$

где $\rho_1(k, \varepsilon), \dots, \rho_m(k, \varepsilon)$ – система нелинейных параметрических функций, m – число линейно независимых столбцов матрицы Якоби. Матрицу A называют матрицей связей.

Очевидно, подобного рода задачи в вычислительном плане крайне трудоемки. Трудность состоит в том, что использование этой теории связано со сложными аналитическими вычислениями, применение которых сильно затрудняется из-за большой размерности в реальных задачах построения кинетических моделей.

При декомпозиции механизма сложной реакции каждая из составляющих, отвечает за самостоятельное физико-химическое содержание. Вместо одной сложной системы исследуются несколько существенно более простых схем реакций. Число таких простых подсистем равно числу независимых маршрутов. Вид подсистем определяется видом независимых маршрутов.

Маршрут был введен как вектор, умножение элементов которого на соответствующие стадии механизма сложной реакции вместе с последующим сложением стадий приводит к суммарному уравнению реакции, которое уже не содержит промежуточных веществ [12].

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

В работе [13] приведена графическая интерпретация маршрутов реакции на основе анализа матрицы инцидентности. Анализ проводился на графе сложной реакции, введенном А.И.Вольпертом, с целью изучения качественного поведения решения систем дифференциальных уравнений химической кинетики [15].

Опишем теоретико-графовый алгоритм поиска независимых маршрутов и выписывания суммарных уравнений сложных химических реакций по матрице индексов.

1) Построение графа Вольперта для системы химических реакций. Индексация вершин графа Вольперта [14].

2) Индексация вершин графа позволяет отыскать маршруты сложной реакции.

3) Нахождение цикла по матрице индексов.

Под матрицей индексов будем понимать $(m \times n_2)$ -матрицу элементами которой являются индексы вершин графа сложной реакции взятые со значком «-» для исходных веществ данной стадии, продуктов реакции – со знаком «+»:

$$S = (s_{ij}), 1 \leq i \leq m, 1 \leq j \leq n_2,$$

где m – число стадий, n_2 – число промежуточных веществ (в катализитических реакциях маршрут проходит через вершины-реакции и вершины-промежуточные вещества). Если вещество не участвует в данной стадии, то соответствующий ему элемент в матрице индексов обозначается ∞ . Таким образом, строкам поставлены в соответствие стадии, столбцам – промежуточные вещества.

Поиск цикла начинаем со столбца, обозначающего вершину-вещество. Осуществляем переход от (W_q, Y_i) к (W_k, Y_i) , далее, от (W_k, Y_i) к (W_k, Y_j) и т.д. ($1 \leq q \neq k \leq m, 1 \leq i, j \leq n_2$). Процесс продолжаем до тех пор, пока не придем к (W_q, Y_i) , с которого начали «движение». При переходе к следующему элементу матрицы индексов, запоминаем «адрес» предыдущего. Сопоставляя последовательность элементов матрицы с графиком реакции, получаем цикл, т.е. последовательность вершин-реакций и вершин-веществ, входящих в него.

4) Проверка балансных соотношений уравнений, соответствующих найденным подграфам. Сумма весов исходящих и входящих дуг в вершину-промежуточное вещество должна быть равна нулю. Иначе, надо подобрать коэффициент, при умножении на который выполняется данное условие.

Использование геометрической интерпретации маршрутов полезно для программного обеспечения. Например, используя графические аналогии, были написаны программы определения маршрутов [16], выделения базиса ключевых веществ [17], [18].

Основным результатом является следующая теорема:

Совокупность стадий химической реакции можно разбить на подсистемы, в которые входят части стадий исходного механизма. Число таких подсистем равно числу независимых маршрутов. Соединение U -матриц для каждой подсистемы позволяет выписать U -матрицу всей системы и найти базис НПФ исходной сложной системы реакций.

Из теоремы следует алгоритм:

1. Нахождение маршрутов химической реакции, разложение исходной системы на подсистемы, соответствующим маршрутам.

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

2. Нахождение матрицы U для каждой из подсистем. Объединение U -матриц.

3. Нахождение базиса НПФ кинетических параметров для исходной системы.

Таким образом, понятие независимого маршрута становится принципиально важным при исследовании информативности измерений в обратных задачах химической кинетики.

Описанные в настоящей работе алгоритмы легли в основу математического обеспечения решения обратных задач химической кинетики. Результаты апробированы на конкретных примерах определения кинетических параметров для реакции пиролиза этана, механизма гетерогенно-катализитического дегидрирования бутана, циклоалюминирования олефинов триэтилалюминием в присутствии катализатора, реакции окисления сероводорода с учетом адсорбции кислорода и сероводорода.

Література

1. Боресков Г.К., Слинько М.Г. Моделирование химических реакторов // Теоретические основы химической технологии. – 1967. – Т. 1, №1. – С. 5-16.
2. Боресков Г.К., Слинько М.Г. Расчет каталитических процессов в промышленных реакторах // Химическая промышленность. – 1960. – №3. – С.193.
3. Слинько М.Г. Кинетические исследования – основа математического моделирования каталитических процессов // Кинетика и катализ. – 1972. – Т. XIII, вып. 3. – С. 566-580.
4. Слинько М.Г. Основные проблемы химической кинетики и моделирование химических реакторов // Теоретические основы химической технологии. – 1972. – Т. VI, № 6. – С. 807.
5. Слинько М.Г. Основы и принципы математического моделирования каталитических процессов. – Новосибирск: Наука, 2004. – 488 с.
6. Слинько М.Г. Задачи кинетики гетерогенных каталитических реакций для моделирования химических реакторов // Кинетика и катализ. – 1981. – Т. XXII, вып. 1. – С. 5-14.
7. Киперман С.Л. Адекватность кинетических моделей // Кинетика и катализ. – 1995. – Т. 36, № 1. – С. 11-21.
8. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций. – Новосибирск: Наука, 1983. – 255 с.
9. Стівак С.І., Горський В.Г. Неединственность решения задачи восстановления кинетических констант // Доклады Академии наук. – 1981. – Т.257, №2. – С.412-415.
10. Горський В.Г., Стівак С.І. Исследование идентифицируемости параметров – один из важнейших этапов построения математических моделей в химии // Журнал структурной химии. – 1988. – Т.29, №6. – С.119.
11. Кудашев В.Р., Стівак С.І. Информативность кинетических измерений при определении параметров математических моделей нестационарной химической кинетики // Теоретические основы химической технологии. – 1992. – Т.26, №6. – С.872-879.
12. Механизм и кинетика сложных каталитических реакций / Темкин М.И. // Лекции, прочитанные на первом симпозиуме Международного конгресса по катализу. – М.: Наука, 1970. – С. 57-76.
13. Стівак С.І., Исмагилова А.С., Хамитова И.А. Теоретико-графовый метод определения маршрутов сложных химических реакций // Доклады Академии наук. –

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

2010. – Т.434, № 4. – С.499-501.

14. Спивак С.И., Исмагилова А.С. Информативность кинетических измерений и обратные задачи химической кинетики. // Доклады Академии наук. – 2013. – Т.451, №3. – С.296-298.

15. Вольперт А.И., Худяев С.И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. – М: Наука, 1975. – 394 с.

16. Свидетельство о регистрации электронного ресурса № 19024. Программа для нахождения независимых маршрутов сложной химической реакции / Ахмеров А.А., Исмагилова А.С., Спивак С.И. Зарегистрировано в ИНИПИ РАО, ОФЭРНиО, г.Москва, 27 марта 2013 г.

17. Свидетельство о регистрации электронного ресурса № 19433. Программа для нахождения базиса ключевых веществ / Ахмеров А.А., Исмагилова А.С., Спивак С.И. Зарегистрировано в ИНИПИ РАО, ОФЭРНиО, г.Москва, 1 августа 2013 г.

18. Свидетельство о регистрации электронного ресурса № 19737. Программа для нахождения базиса ключевых веществ путем декомпозиции химической реакции по маршрутам / Ахмеров А.А., Исмагилова А.С., Спивак С.И.. Зарегистрировано в ИНИПИ РАО, ОФЭРНиО, г.Москва, 9 декабря 2013 г.

УДК 622.646.023:536.24

ДЕЯКІ АСПЕКТИ КІНЕТИКИ ОСАДЖЕННЯ БОРУ З ГАЗОВОЇ ФАЗИ НА ПОВЕРХНЮ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН

Скачков В.О., Іванов В.І., Нестеренко Т.М., Бережна О.Р., Мосейко Ю.В.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ КІНЕТИКИ ОСАЖДЕНИЯ БОРА ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Скачков В.А., Иванов В.И., Нестеренко Т.Н., Бережная О.Р., Мосейко Ю.В.

SOME ASPECTS FOR KINETIC ОСАЖДЕНИЯ BORON FROM GAS PHASE ON SURFACE OF CARBON FIBRES

Skachcov V.A., Ivanov V.I., Nesterenko T.N., Berezhnaya O.R., Mosejko Yu.V.

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

Запропоновано підхід до визначення константи швидкості розкладання діборану та товщини дифузійного шару в проточному термохімічному реакторі ізобарного типу за умов осадження твердого осаду у вигляді кристалічного бору на поверхні вуглецевих волокон.

Ключові слова: діборан, розкладання, термохімічний реактор, кристалічний бор, вуглецеві волокна

Предложен подход для определения константы скорости разложения диборана и толщины диффузационного слоя в проточном термохимическом реакторе изобарного типа в

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

условиях осаждения твердого осадка в виде кристаллического бора на поверхности углеродных волокон.

Ключевые слова: діборан, разложение, термохимический реактор, кристаллический бор, углеродные волокна

Approach for determination of constant speed of decomposition of diborane and thickness deffusive layer in the running thermo-chemical reactor of isobar type at the conditions of setting of incrustation as the crystalline boron on the surface of carbon fibres is offered.

Keywords: diborane, decomposition, thermo-chemical reactor, crystalline coniferous boran, carbon fibres

Одним з перспективних напрямів сучасного матеріалознавства є створення термостійких високоміцних композитів з низькою питомою вагою, зокрема боровуглецевих композитів на основі вуглецевих волокон і борної матриці із щільністю 1,6...1,8 г/см³ [1].

Борну матрицю можна одержати осадженням бору з газової фази на основі його хлоридів за температури 1100...1400 °C. При цьому необхідні характеристики бору реалізуються тільки у вузькому інтервалі температур допустимої зони розкладання трихлорида бору (BCl₃). Для зв'язування звільнених атомів хлору застосовують водень, при цьому залишається проблема утилізації газоподібного хлориду водню.

Найбільш перспективним є одержання борної матриці розкладанням діборану (C₂H₆), що реалізують в інтервалі температур 450...700 °C та не супроводжується появою додаткових хімічно активних продуктів.

Для створення безпористої борної матриці застосовують метод осадження з рухомою зоною розкладання діборану щодо товщини вуглецевого каркасу, що засновано на створенні заданого градієнта температури за об'ємом каркасу [2].

Практична реалізація процесу одержання боровуглецевих композитів потребує знання раціональних технологічних параметрів: температури та концентрації діборану, а також швидкості його надходження до реактора розкладання.

Завданням справжніх досліджень є розробка методики розрахунків константи швидкості хімічної реакції та товщини дифузійного шару під час осадження бору на поверхні вуглецевих волокон у проточному термохімічному реакторі на основі опису фізико-хімічних процесів, які відбуваються у його робочому об'ємі.

Реактор для осадження бору подають як кварцовий циліндр, усередині якого, коаксіально до нього, розташовують інший кварцовий циліндр меншого діаметра. На бічній поверхні циліндра меншого діаметра рівномірно укладають вуглецеві волокна, які піддають нагріванню ніхромовим нагрівачем, що розташований усередині даного циліндра. На вхід реактора подають гідрид бору, на його виході одержують діборан, що не прореагував, а також продукти його повного та неповного розкладання. Реактор є ізобарним, що значно спрощує моделювання процесу осадження бору [3].

У реакторах даного типу реалізують конвективно-дифузійне перенесення маси компонентів реакційного середовища. Рівняння перенесення реагуючих компонентів за умов хімічного перетворення в поточному середовищі представляють у вигляді:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial \tau} + \operatorname{div} \vec{q}_{\text{а}\rightarrow\delta,i} + \operatorname{div} \vec{q}_{\delta\rightarrow i,\text{а}} = q_{\delta\rightarrow i,\text{а}}, \quad (1)$$

де ρ_i – парціальна щільність ³-го реагуючого компонента середовища; $\vec{q}_{\text{а}\rightarrow\delta,i}$, $\vec{q}_{\delta\rightarrow i,\text{а}}$ – вектори питомого потоку перенесення маси ³-го компонента у разі дифузії та

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

конвекції відповідно; $q_{\delta^3, i}$ – питома об'ємна продуктивність процесу хімічного перетворення; τ – тривалість процесу.

Вектори питомого перенесення маси i -го компонента у разі дифузії $\vec{q}_{a \delta^3, i}$ та конвекції $\vec{q}_{e \delta^3, i}$ визначають відповідно до співвідношень:

$$\vec{q}_{a \delta^3, i} = -D_{iN} \cdot \nabla \rho_i ; \quad (2)$$

$$\vec{q}_{e \delta^3, i} = \vec{U} \cdot \rho_i , \quad (3)$$

де D_{iN} – коефіцієнт дифузії 3 -го компонента у газовому середовищі з N компонентів; \vec{U} – швидкість потоку газового середовища.

Питому об'ємну продуктивність процесів хімічного перетворення можна подати нижченаведеним співвідношенням:

$$q_{\delta^3, i} = k_i \cdot \prod_{i=1}^N \rho_i^{n_i} , \quad (4)$$

де k_i , n_i – константа швидкості та порядок хімічної реакції за 3 -им компонентом відповідно.

Для зручності розглядання рівняння (1) подають через молярні концентрації, та після підставляння співвідношень (2) і (3), одержують:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} + \operatorname{div}(\vec{U} C_i - D_{iN} \cdot \nabla C_i) = k_i \cdot \prod_{i=1}^N C_i^{n_i} , \quad (5)$$

де \tilde{N}_i – концентрація 3 -го компонента в об'ємі реакційного середовища.

Якщо відбувається хімічна взаємодія речовин і з'являється необхідність дослідження конвективно-дифузійного перенесення кожного компонента, складають систему, що містить N рівнянь типу (5), записаних для N компонентів.

Вважаючи, що об'ємні реакції є відсутніми, рівняння (5) можна записати як

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} + \operatorname{div}(\vec{U} C_i - D_{iN} \cdot \nabla C_i) = 0 . \quad (6)$$

Інтегрування рівняння (6) припускає, що початкові та граничні умови процесу є відомими. Початкові умови описують розподіл концентрації за реакційним об'ємом на початковий момент часу. Граничні умови визначають умови хімічної взаємодії на границі сполучення реакційних газів і нагрітих поверхонь, її газопроникність та активність.

Щільність потоку компонентів газового середовища на реакційну поверхню j_k^i визначається співвідношенням:

$$j_k^i = D_{iN} \cdot \left. \frac{\partial C_i}{\partial \Pi} \right|_{\tilde{A}} = q_{a \delta^3, \delta}^i , \quad (7)$$

де $q_{a \delta^3, \delta}^i$ – швидкість гетерогенної хімічної реакції; $\tilde{A}, \tilde{\Pi}$ – границя та нормаль реакційної поверхні відповідно.

Якщо швидкість реакції задають першим порядком, то одержують співвідношення:

$$q_{a \delta^3, \delta}^i = k_i^a \cdot C_0^i \cdot S_{\delta \delta} , \quad (8)$$

де k_i^a – константа швидкості гетерогенної реакції; \tilde{N}_0^i – концентрація 3 -го компонента газового середовища на поверхні; $S_{\delta \delta}$ – питома площа реакційної поверхні.

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

Очевидно, що концентрація реакційного середовища (діборану) біля поверхні змінюватиметься доти, доки швидкість дифузії з об'єму реактора та швидкість стоку на реакційну поверхню відрізнятимуться одна від одної. З часом біля реакційної поверхні встановиться стаціонарна концентрація реакційного середовища, а швидкість дифузії буде дорівнювати швидкості стоку. Якщо прийняти лінійним закон змінювання концентрації від ядра реактора до реакційної поверхні, то градієнт даної концентрації визначають за допомогою рівняння [4]:

$$\frac{dC}{dl} = \frac{C_i - C_0}{\delta}, \quad (9)$$

де δ – товщина дифузійного шару.

Підставляючи формули (8) і (9) до рівняння (7), одержують співвідношення між концентрацією реакційного середовища у потоці та його концентрацією на питомій реакційній поверхні реактора:

$$D_{in} \cdot \frac{(C_i - C_o^i)}{\delta} = S_{i\dot{e}\ddot{o}} \cdot k_i^a \cdot C_0^i. \quad (10)$$

Звідки

$$C_0^i = \frac{\beta_i \cdot C_i}{S_{i\dot{e}\ddot{o}} \cdot k_i^a + \beta_i}, \quad (11)$$

де β_i – константа швидкості дифузії ($\beta_i = D_{in} / \delta$).

З метою спрощення рівняння (6) вводять наступні припущення:

– розглядають круговий віссиметричний реактор циліндричної форми, для якого всі функції, що описують структуру газових потоків, не залежать від окружної координати;

– швидкість газового потоку спрямована уздовж осі реактора, а швидкість дифузії газів уздовж його осі є малою;

– досліджують стаціонарний, сталій та ізотермічний режим роботи реактора;

– всі гомогенні та гетерогенні реакції відповідають першому порядку.

У реакторі реакційною поверхнею слугує площа поверхні вуглецевого волокна та трубчастого каркаса, на якому закріплене волокно. Якщо враховувати, що вуглецеве волокно, яке укладене за напрямом радіуса до каркасу, має незначну товщину та зазори між окремими волокнами є достатньо значними, то дифузійними процесами в об'ємі волокна з високою мірою достовірності можна нехтувати.

Питома поверхня вуглецевого волокна на одиницю довжини каркасу може бути записана як

$$S_{i\dot{e}\ddot{o}}^A = \frac{2m}{r \cdot \rho \cdot L_a}, \quad (12)$$

де m – маса вуглецевого волокна, укладеного уздовж каркасу; r , ρ – радіус і щільність вуглецевого волокна відповідно; L_a – довжина укладання волокна на каркасі.

Питому реакційну поверхню у реакторі визначають за допомогою співвідношення

$$S_{i\dot{e}\ddot{o}} = \left(2\pi \cdot R + \frac{2m}{r \cdot \rho \cdot L_a} \right), \quad (13)$$

де R – радіус трубчастого каркасу.

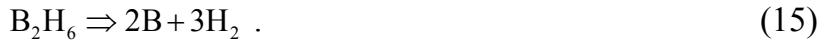
КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ

З урахуванням наведених припущень рівняння перенесення реакційного середовища реактором можна записати як

$$\frac{d(U \cdot C_i)}{dz} + k_i^a \cdot \frac{\beta_i \cdot C_i}{S_{i\text{end}} \cdot k_i^a + \beta_i} = 0 , \quad (14)$$

де U – швидкість потоку діборану уздовж осі реактора; z – координатна вісь, спрямована уздовж осі реактора.

На реакційній поверхні реалізується процес осадження твердого осаду у вигляді полікристалічного бору за реакцією:



Процес розкладання діборану (15) відбувається в інтервалі температури 500...700 °C з появою іншого газоподібного продукту – водню. Як результат реакції (15), концентрація діборану уздовж реактора зменшуватиметься через його розкладання та розбавлення воднем.

Вводячи ступінь розкладання діборану α , можна записати

$$C_{H_2}^{H_2} = 3\alpha \cdot C_{\text{end}}^{B_2H_6} ; \quad (16)$$

$$C^{B_2H_6} = C_{\text{end}}^{B_2H_6} \cdot (1 - 4\alpha) ; \quad (17)$$

$$U = U_{\text{end}} \cdot (1 + 2\alpha) , \quad (18)$$

де $C_{\text{end}}^{B_2H_6}$, U_{end} – концентрація діборану та швидкість газового потоку на вході до реактора відповідно; α – ступінь розкладання діборану.

Враховуючи співвідношення (16)-(18), рівняння (14) можна переписати у вигляді

$$\left(\frac{2 + 16\alpha}{1 - 4\alpha} \right) \cdot \frac{d\alpha}{dz} + \frac{\Omega}{\theta + \beta} = 0 , \quad (19)$$

де $\Omega = \frac{k_{B_2H_6}^a \cdot \beta}{U_{\text{end}}} ; \quad \theta = S_{i\text{end}} \cdot k_{B_2H_6}^a$.

Для рівняння (19) граничну умову задають у вигляді

$$\alpha|_{z=0} = 0 . \quad (20)$$

Тоді вирішення даного рівняння можна подати як

$$4\alpha - 1,5 \ln(1 - 4\alpha) = \frac{\Omega \cdot z}{\theta + \beta} . \quad (21)$$

Ступінь розкладання діборану за вказаних умов є величиною достатньо малою. Тоді, розкладаючи натуральний логарифм у ряд Макларена та нехтуючи членами другого порядку, одержують

$$\alpha = \frac{\Omega \cdot z}{10(\theta + \beta)} . \quad (22)$$

Із рівняння (18) виходить

$$\alpha|_{z=L} = 0,5 \left(\frac{U_{\text{end}}}{U_{\text{end}}} - 1 \right) , \quad (23)$$

де L – довжина реакційної зони; U_{end} – швидкість реакційних газів на виході з реактора.

Співвідношення (22), що записано для $z = L$, дорівнює співвідношенню (23). Тоді після нескладних перетворень можна одержати

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

$$k_{B_2H_6}^{\ddot{a}} = \frac{5D_U \cdot \beta}{(\beta \cdot \alpha - 5D_U \cdot S_{\dot{i}\dot{e}\dot{o}})} , \quad (24)$$

де $D_u = U_{\dot{a}\dot{e}\dot{o}} - U_{\ddot{a}\ddot{o}}$.

Рівняння (24) задає значення константи швидкості розкладання діборану на поверхні вуглецевих волокон, що закріплено на трубчастому каркасі.

Виміряну швидкість осадження бору на поверхні вуглецевих волокон можна визначити як

$$W_A = \frac{\Delta m \cdot (z + \Delta z)}{\rho_A \cdot S_{\dot{i}\dot{e}\dot{o}} \cdot \Delta z \cdot \tau} , \quad (25)$$

де W_A – лінійна швидкість розкладання діборану; $\Delta m = m_{\dot{A}\dot{a}} - m_{\ddot{a}}$ – маса осадженого бору на довжині Δz ; ρ_A – питома вага бору.

Розрахункове значення швидкості осадження бору обчислюють з використанням співвідношення

$$W_A = \frac{k_{B_2H_6}^{\ddot{a}} \cdot \beta \cdot C_{\dot{a}\dot{o}}^{B_2H_6} \cdot [1 - \alpha(z)] \cdot S_{\dot{i}\dot{e}\dot{o}}}{S_{\dot{i}\dot{e}\dot{o}} \cdot k_{\dot{A}_2\dot{I}_6}^{\ddot{a}} + \beta} . \quad (26)$$

Праві частини співвідношень (25) і (26) дорівнюють одна одній. Тоді виходить.

$$\beta = \frac{\Delta m}{\left[C_{\dot{a}\dot{o}}^{B_2H_6} \cdot (1 - \alpha) \cdot \rho_B \cdot S_{\dot{i}\dot{e}\dot{o}} \cdot \Delta z \cdot \tau \right] - \frac{\Delta m}{k_{B_2H_6}^{\ddot{a}} \cdot S_{\dot{i}\dot{e}\dot{o}}} . \quad (27)}$$

Співвідношення (27) задає значення швидкості дифузії з об'єму реактора на реакційну поверхню. З урахуванням залежності коефіцієнта β від коефіцієнта дифузії досить просто визначити товщину дифузійного шару.

Висновки

На основі вирішення задачі перенесення газового середовища у круговому проточному термохімічному реакторі ізобарного типу із розкладанням діборану на нагрітій поверхні вуглецевих волокон запропоновано підхід до визначення константи його розкладання та дифузії із об'єму реактора на поверхню вуглецевих волокон.

Література

1. Скачков В. А. Бороуглеродные композиционные материалы / В. А. Скачков, В. И. Иванов, А. Л. Иващенко // Стратегия качества в промышленности и образовании: материалы междунаучн.-практич. конференции. – Днепропетровск-Варна : Пороги-ТУ Варна, 2006. – Т. 1. – С. 184.
2. Гурин В. А. Исследование газофазного уплотнения пироуглеродом пористых сред методом радиально движущейся зоны пиролиза / В. А. Гурин, И. В. Гурин, С. Г. Фурсов // Вопросы атомной науки и техники. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 1999. – Вып. 4 (76). – С. 32-45.
3. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций / Е. Т. Денисов. – М. : Высшая школа, 1988. – 392 с.
4. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. – М. : Наука, 1967. – 491 с.

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

УДК 662.761:662.762:662.763

АЛГОРИТМ ТА ПРОГРАМА РОЗРАХУНКУ ГАЗИФІКАЦІЇ ВУГІЛЛЯ

Концевой А.Л., Концевой С.А., Васенко Л.В.

АЛГОРИТМ И ПРОГРАММА РАСЧЕТА ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЯ

Концевой А.Л., Концевой С.А., Васенко Л. В.

**ALGORITHM AND PROGRAM FOR CALCULATIONS OF COAL
GASIFICATION**

Kontsevoy A.L., Kontsevoy S.A., Vasenko L.V.

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»
kontsev@xtf.kpi.ua**

Розроблено алгоритм та програму розрахунку в середовищі MATHCAD рівноважного складу газу з врахуванням кількості та складу вугілля, яке піддається паро-киснево-повітряній газифікації. Особливістю запропонованої математичної моделі є можливість складання матеріального балансу процесу. Вивчено вплив температури і надлишку водяної пари на рівноважний склад компонентів і ступінь газифікації.

Ключові слова: газифікація вугілля, термодинаміка, математична модель, рівноважний склад

Разработаны алгоритм и программа расчета в среде MATHCAD равновесного состава газа с учетом количества и состава угля, который подвергается паро-кислородно-воздушной газификации. Особенностью предложенной математической модели является возможность составления материального баланса процесса. Изучено влияние температуры и избытка водяного пара на равновесный состав компонентов и степень газификации

Ключевые слова: газификация угля, термодинамика, математическая модель, равновесный состав

An algorithm and a program in MATHCAD for calculations of the equilibrium composition of gas with consideration of quantity and composition of coal which undergoes the steam-oxygen-air gasification are developed. The peculiarity of proposed model is the possibility of the material balance to be created. The influence of temperature and excess steam on the equilibrium composition of components and the degree of gasification were studied.

Keywords: coal gasification, thermodynamics, mathematical model, equilibrium composition

1. Вступ

Газифікація твердого палива широко використовувалася до 60-х років минулого століття і була витиснена конверсією природного газу. В умовах обмежених запасів нафти і газу в Україні виникає необхідність перегляду структури паливно-

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

енергетичного комплексу країни і переорієнтація його на більш широке застосування вугілля.

Раціональне використання твердого палива передбачає переробку твердого палива у вуглеводневу сировину та водень шляхом його газифікації. За геологічними запасами викопного вугілля [Україна](#) посідає перше місце в Європі і восьме місце в світі. Розвідані запаси вугілля в Україні складають 34,0 млрд. т умовного палива або близько 50 млрд. т (станом на 1998 р.). Прогнозні запаси – близько 120 млрд. т. В структурі балансових запасів представлені всі марки вугілля від бурого до високометаморфізованих антрацитів, при цьому вугілля характеризується порівняно великою зольністю – близько 25%.

2. Постановка проблеми

Газифікація – високотемпературний процес взаємодії вуглецю палива з окиснювачами, що проводиться з метою отримання суміші горючих газів (H_2 , CO , CH_4). Як окиснювачі або газифікуючі агенти застосовують кисень, водяну пару або суміш цих речовин. У залежності від складу, співвідношення початкових речовин, температури, тиску і тривалості взаємодії можна отримати газові суміші різного складу. Вибір виду газифікації визначається складом генераторного газу та подальшим його використанням (газ для енергетичних установок, синтез-газ для виробництва аміаку, метанолу чи водню та ін.) [1–4].

3. Аналіз досліджень і публікацій

Рівноважний склад генераторних газів залежить від умов процесу газифікації (температури, тиску, складу і виду дуття). Існуюча методика термодинамічного розрахунку [2] передбачає рішення системи шести рівнянь методом послідовних наближень і визначає склад генераторного газу, отриманого при газифікації ідеального вугілля, яке на 100% складається з вуглецю. Враховуючи рік видання, скоріш за все ці розрахунки були здійснені без використання комп’ютерів. При цьому відсутні відомості про вихід генераторного газу і ступінь газифікації вугілля, а також про термодинамічний розрахунок з врахуванням реальних складів вугілля та дуття. Отримані результати можуть бути використані тільки для визначення впливу параметрів процесу на відсотковий склад генераторного газу.

4. Мета роботи

Розробити універсальні алгоритм та програму розрахунку рівноважного складу генераторного газу і складання матеріального балансу з врахуванням кількості та складу вугілля, яке піддається паро-киснево-повітряній (паровій, повітряній, паро-кисневій або пароповітряній) газифікації.

5. Модель термодинамічного розрахунку

З термодинамічної точки зору реакцій (1 – 3) достатньо повно описують різноманітні методи газифікації:



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

Константи рівноваги за температури T , K визначають з наступних формул:

$$Kp1 = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}; Kp2 = \frac{(P_{CO} \cdot P_{H_2O})}{(P_{CO_2} \cdot P_{H_2})}; Kp3 = \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2};$$
$$\lg Kp1 = -8947,7/T + 2,4673 \cdot \lg(T) - 0,0010824 \cdot T + 1,16 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 2,772;$$
$$\lg Kp2 = -2217,5/T - 0,297 \cdot \lg(T) - 0,0003525 \cdot T + 5,08 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + 3,26;$$
$$\lg Kp3 = 3348/T - 5,95 \cdot \lg(T) + 0,00186 \cdot T - 1,095 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 11,79.$$

Наступний алгоритм базується на попередньому розрахунку вихідних об'ємів газів, що утворюються при взаємодії певної кількості вугілля з окисниками згідно умовно незворотної брутто реакції (4) та допоміжних реакцій (5, 6), які перебігають при газифікації вугілля реального складу:



де

$$n_1 = 2, n_2 = 1, n_3 = 0, n_4 = 2, n_5 = 0 \text{ для повітряного дуття};$$

$$n_1 = 1, n_2 = 0, n_3 = 1, n_4 = 1, n_5 = 1 \text{ для парового дуття};$$

$$n_1 = 3, n_2 = 1, n_3 = 1, n_4 = 3, n_5 = 1 \text{ для паро-киснево-повітряного дуття};$$



Цей прийом дозволяє задати кількість і склад вихідного газу, що за оборотними реакціями (1 – 3) визначає рівноважний склад генераторного газу.

При проведенні повітряної газифікації вугілля, в складі якого наявна сірка, утворюється суміш H_2S та SO_2 . При виконанні термодинамічного розрахунку важко врахувати в якому співвідношенні утворюються ці гази. Враховуючи те, що в складі вугілля присутній водень в такій кількості, якої достатньо для повного зв'язування сірки до H_2S , можна припустити, що в генераторному газі буде наявний тільки H_2S , а можливістю утворення SO_2 можна знехтувати. Для інших видів газифікації враховано утворення лише H_2S , оскільки парове дуття призводить до надлишку водню.

Для парового дуття в реакції (4) не передбачена наявність кисню, але кисень може бути наявний в складі вугілля, для такого випадку передбачені розрахунки за реакцією (6).

Щоб визначити рівноважний склад генераторного газу, необхідно розрахувати ступені перетворення: x – по CO , y – по CO_2 , та z – по H_2 реакцій (1 – 3), відповідно. Для цього складена система 3-х рівнянь (7) – залежності констант рівноваги від рівноважних концентрацій (парціальних тисків) відповідних компонентів, виражених через їх вихідні об'єми та ступені перетворення. Рівноважний склад генераторного газу можна визначити за наступними рівняннями, M^3 :

$$V^k_{CO} = V^0_{CO} - V^0_{CO} \cdot x + (V^0_{CO} \cdot x / 2 + V^0_{CO_2}) \cdot y;$$
$$V^k_{CO_2} = V^0_{CO_2} + V^0_{CO} \cdot x / 2 - (V^0_{CO} \cdot x / 2 + V^0_{CO_2}) \cdot y;$$
$$V^k_{H_2O} = V^0_{H_2O} + (V^0_{CO} \cdot x / 2 + V^0_{CO_2}) \cdot y;$$
$$V^k_{H_2} = V^0_{H_2} - V^0_{H_2} \cdot z - (V^0_{CO} \cdot x / 2 + V^0_{CO_2}) \cdot y;$$
$$V^k_{CH_4} = V^0_{CH_4} + V^0_{H_2} \cdot z / 2;$$

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

$$\begin{aligned} V_{H_2S}^k &= V_{H_2S}^0; \\ V_{N_2}^k &= V_{N_2}^0, \end{aligned}$$

де V_i^k – об’єм компоненту генераторного газу у стані рівноваги; V_i^0 – об’єм компоненту вихідного газу – визначення цих об’ємів робиться в попередніх розрахунках згідно стехіометрії реакцій (4 – 6) з врахуванням кількості і складу вугілля та дуття.

Оскільки молярна частка компоненту $N_i^k = V_i^k / \sum V_i^k$, а його парціальний тиск $P_i^k = N_i^k \cdot P$ (P – загальний тиск, атм), після ряду перетворень система трьох рівнянь приймає вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} Kp1 = \frac{(V_{CO}^0 - V_{CO}^0 \cdot x + (V_{CO}^0 \cdot x / 2 + V_{CO_2}^0) \cdot y)^2}{(V_{CO}^0 - V_{CO}^0 \cdot x / 2 + V_{CO_2}^0 + V_{H_2O}^0 + V_{H_2}^0 - V_{H_2}^0 \cdot z / 2 + V_{CH_4}^0 + V_{H_2S}^0 + V_{N_2}^0) \cdot (V_{CO_2}^0 + V_{CO}^0 \cdot x / 2 - (V_{CO}^0 \cdot x / 2 + V_{CO_2}^0) \cdot y)} \cdot P \\ Kp2 = \frac{(V_{CO}^0 - V_{CO}^0 \cdot x + (V_{CO}^0 \cdot x / 2 + V_{CO_2}^0) \cdot y) \cdot (V_{H_2O}^0 + (V_{CO}^0 \cdot x / 2 + V_{CO_2}^0) \cdot y)}{(V_{CO_2}^0 + V_{CO}^0 \cdot x / 2 - (V_{CO}^0 \cdot x / 2 + V_{CO_2}^0) \cdot y) \cdot (V_{H_2}^0 - V_{H_2}^0 \cdot z - (V_{CO}^0 \cdot x / 2 + V_{CO_2}^0) \cdot y)} \\ Kp3 = \frac{(V_{CH_4}^0 + V_{H_2}^0 \cdot z / 2) \cdot (V_{CO}^0 - V_{CO}^0 \cdot x / 2 + V_{CO_2}^0 + V_{H_2O}^0 + V_{H_2}^0 - V_{H_2}^0 \cdot z / 2 + V_{CH_4}^0 + V_{H_2S}^0 + V_{N_2}^0)}{(V_{H_2}^0 - V_{H_2}^0 \cdot z - (V_{CO}^0 \cdot x / 2 + V_{CO_2}^0) \cdot y)^2 \cdot P} \end{array} \right. \quad (7)$$

Система рівнянь (7) є універсальною для всіх видів дуття. Вид дуття впливає на визначення об’ємів компонентів вихідного газу V_i^0 .

Рішення систем здійснювалося в системі MATHCAD. З метою перевірки адекватності запропонованої математичної моделі у вигляді системи трьох рівнянь, виконано розрахунок для ідеального вугілля і стехіометричної кількості пари і кисню (повітря збагачене киснем): $n_2 = 1$, $n_3 = 1$ для реакції (4) (таблиця 1). Відхилення отриманих результатів від довідкових даних [2] є незначним і знаходиться в межах прийнятної похибки, що дозволяє використовувати цю модель в розрахунках з реальними складами вугілля та дуття. Відмітимо, що наші попередні розрахунки в середовищах QBASIC і MATHCAD, виконані згідно методики [2], співпадають з результатами саме стовпчика 6 таблиці 1.

Особливістю запропонованої математичної моделі є можливість складання матеріального балансу, при цьому розраховується необхідна кількість дуття певного складу на задану масу вугілля – стовпчик 2, кількість вихідного газу, що утворюється згідно реакцій (7 – 9) – стовпчик 3, кількість і склад отриманого генераторного газу – стовпчики 4 – 6. Внаслідок можливого протікання реакції (1), що проявляється особливо при низьких температурах, в стовпчику 4 надано масу вуглецю, що не прореагував.

В таблицях 2 і 3 надано вплив температури і складу дуття на результати розрахунків маси вугілля, що не прореагувало (вихідна маса дорівнює 100 кг), ступеней перетворення за реакціями (1 – 3) і рівноважного складу.

Аналіз отриманих даних свідчить про те, що при стехіометричному співвідношенні пари і кисню (таблиця 2) спостерігається неповне використання вугілля від 19,2 (900°C) до 0,223 кг (1300°C). При надлишку пари (таблиця 3) рівновага реакції (2) зміщується в напрямку утворення CO₂ і H₂ (від’ємні значення y , починаючи з температури 800°C), що сприяє зсуву рівноваги реакції (1) в напрямку

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

утворення CO, а рівноваги реакції (3) – в напрямку утворення метану. Для перебігу цих реакцій необхідна додаткова кількість вуглецю (від'ємні значення m , починаючи з температури 865°C, таблиця 3), оскільки початково задана кількість вугілля (100 кг) враховується в розрахунках згідно реакції (7).

Таблиця 1
Результати розрахунків рівноважного складу генераторного газу,
отриманого з ідеального вугілля

Температура 900 °C, тиск 20 атм., об'ємне співвідношення в дутті: N ₂ /O ₂ = 1; H ₂ O/O ₂ = 1						
Компонент	Прихід, кг	Вихідний газ, кг	Витрата в стані рівноваги, кг	Рівноважний об'єм, м ³ .	Рівноважний склад, % об.	Довідкові дані, % об.
1	2	3	4	5	6	7
Вугілля	100,00		19,20			
Пар	50,00					
O ₂	88,89					
N ₂	77,78					
CO ₂		0,00	52,65	26,804	9,98	11,05
CO		233,33	150,78	120,624	44,93	43,10
H ₂		5,56	3,84	43,001	16,02	16,10
CH ₄		0,00	2,42	3,393	1,26	1,04
N ₂		77,78	77,78	62,222	23,18	23,42
H ₂ O		0,00	9,99	12,435	4,63	5,29
Всього	316,67	316,67	316,67	268,479	100,00	100,00

Таблиця 2
Вплив температури на параметри газифікації
(тиск 20 атм., об'ємне співвідношення в дутті: N₂/O₂ = 1; H₂O/O₂ = 1)

Tem-ра	Маса	Ступінь перетворення			Рівноважний склад газу, %					
		T, °C	m, kg	x	y	z	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄
900	19,2	0,42	0,317	0,109	9,98	44,93	16,02	1,26	23,2	4,631
1000	7,561	0,177	0,354	0,076	3,64	54,59	17,67	0,81	21,3	2,0
1050	4,451	0,11	0,378	0,063	2,13	56,88	18,21	0,66	20,8	1,3
1100	2,576	0,069	0,403	0,052	1,26	58,21	18,61	0,53	20,5	0,854
1150	1,474	0,044	0,427	0,043	0,76	58,96	18,91	0,44	20,4	0,57
1200	0,829	0,028	0,45	0,036	0,47	59,4	19,14	0,36	20,2	0,389
1300	0,223	0,013	0,491	0,025	0,20	59,8	19,43	0,26	20,1	0,192

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

Таблиця 3

Вплив температури на параметри газифікації
(тиск 20 атм., об'ємне співвідношення в дутті: $N_2/O_2 = 1$; $H_2O/O_2 = 2$)

Tem-ра T, °C	Маса m, kg	Ступінь перетворення			Рівноважний склад газу, %					
		x	y	z	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	H ₂ O
600	41,488	0,997	0,098	0,505	31,734	3,643	8,193	5,938	23,52	26,971
700	31,836	0,791	0,071	0,463	27,732	11,846	13,571	5,047	21,823	19,98
800	14,381	0,417	-0,571	0,387	18,949	26,888	18,718	3,734	19,299	12,411
860	0,857	0,128	-2,741	0,333	12,742	37,03	21,161	2,95	17,726	8,39
865	-0,281	0,104	-3,37	0,328	12,254	37,821	21,339	2,889	17,605	8,093
870	-1,411	0,08	-4,636	0,324	11,774	38,597	21,512	2,829	17,486	7,802

Результати термодинамічних і матеріальних розрахунків для вугілля реального складу за запропонованою нами методологією надано в роботі [5]. Порівняння отриманих результатів свідчить про досить суттєву різницю складу генераторного газу для ідеального і реального вугілля за однакових умов газифікації.

Висновки

Отримані результати підтверджують можливість використання алгоритму і розробленої програми в середовищі МАТНСАД для розрахунку рівноважного складу генераторного газу, отриманого газифікацією вугілля. Вивчено вплив температури і складу дуття на вміст компонентів генераторного газу. Багатоваріантна розрахунки визначають температуру початку повного перетворення вугілля. Викладеного матеріалу достатньо для того, щоб зробити власну програму розрахунку окремого виду газифікації.

Література

1. Саранчук В.І., Ільяшов М.О., Ошовський В.В., Білецький В.С. Основи хімії і фізики горючих копалин. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. – с. 640.
2. Справочник азотчика. / Под редакцией Е. Я. Мельникова. – М.: Химия, 1967. – 492 с.
3. Jarunghammachote S., Energy A. Dutta Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier. – Field of Study, School of Environment, Resources and Development, Asian Institute of Technology, P.O. Box 4, Klongluang, Pathumthani 12120, Thailand, Received 9 August 2006. – 10 p.
4. Higman Christopher, Van der Burgt Maarten Gasification. – Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, USA, 2003. – 390 p. – ISBN 0-7506-7707-4.
5. Концевой А.Л., Голубева М.В. Термодинамічні аспекти газифікації вугілля з врахуванням його складу та складу дуття. III Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю. Україна, Вінниця, 21 – 24 вересня 2011 р. Збірник наукових статей, т.2, с. 581 – 584.

УДК 536.24:621.791.55

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ
ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩЕГО ТЕЛА ПРИ РАБОТЕ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО
ТЕПЛОВОГО АККУМУЛЯТОРА**

Белименко С.С., Казимиров И.П.

**ВИЗНАЧЕННЯ ЗМІНИ ТЕМПЕРАТУРИ ТІЛА, ЩО АКУМУЛЮЄ, ПРИ
РОБОТІ ТВЕРДОТЛОГО ТЕПЛОВОГО АККУМУЛЯТОРА**

Бєліменко С.С., Казіміров І.П.

**DETERMINATION OF CHANGE OF TEMPERATURE OF HEAT-RETAINING
BODY DURING WORK OF TVERDOTE'L'NOGO THERMAL ACCUMULATOR**

Belimenko S.S., Kazimirov I.P.

**Предприятие ООО «Теплотехника»,
Украинский государственный химико- технологический университет
г. Днепропетровск, Украина
director@teplotehnika.dp.ua**

На основе полученной математической модели теплового поля в аккумулирующем теле теплового аккумулятора проведено моделирование его работы с водяной системой охлаждения. Получено экспериментальное подтверждение адекватности модели теплового поля теплоаккумулирующего тела. Предложенная математическая модель позволяет на этапе проектирования оптимизировать параметры теплового аккумулятора.

Ключевые слова: тепловой аккумулятор, заряд, разряд, условия теплопередачи, преобразование Лапласа, граничные условия

На основі отриманої математичної моделі теплового поля в тілі , що акумулює, теплового аккумулятора проведено моделювання його роботи з водяною системою охолоджування. Отримано експериментальне підтвердження адекватності моделі теплового поля тіла, що акумулює. Запропонована математична модель дозволяє на етапі проектування оптимізувати параметри теплового акумулятора.

Ключові слова: тепловий аккумулятор, заряд, розряд, умови теплопередачі, перетворення Лапласа, граничні умови

Based on the derived mathematical model of the thermal field in the accumulating body heat storage simulated his work with water cooling system. Experimental confirmation of the model adequacy of the thermal field heat accumulating body. The proposed mathematical model allows the design phase to optimize the parameters of the heat accumulator,

Keywords: thermal battery, charge, discharge, heat transfer conditions, the Laplace transform, the boundary conditions

Введение

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

В настоящее время основным направлением энергосбережения является экономия затрат на теплоснабжение в промышленных и жилых зданиях за счет запасенной тепловой энергией в ночной время и отдаче ее в дневные часы. При проектировании тепловых аккумуляторов (ТА) необходимо знать характер распределения теплового поля теплоаккумулирующего тела (ТАТ) в любой момент времени, поскольку особенности процессов заряда и разряда твердотельного теплового аккумулятора определяют его конструктивные особенности и весогабаритные характеристики,

В настоящий момент для расчета температурного поля ТА наиболее широко применяют численные методы [1,2]. Получение характеристик нестационарного теплового поля ТАТ ТА возможно при составлении математической модели на основе базовых дифференциальных уравнений теплопередачи [3] и решения их при заданных начальных и граничных условиях [4]. Во многих случаях рабочие элементы ТА состоят из двух слоев: стали (труба теплообменника) и теплоаккумулирующего материала [5]. Ранее была предложена математическая модель теплового поля ТАТ ТА с двухслойной моделью теплопередачи [6].

На рис.1 представлена расчетная схема для анализа температурного поля в случае двухслойного рабочего элемента

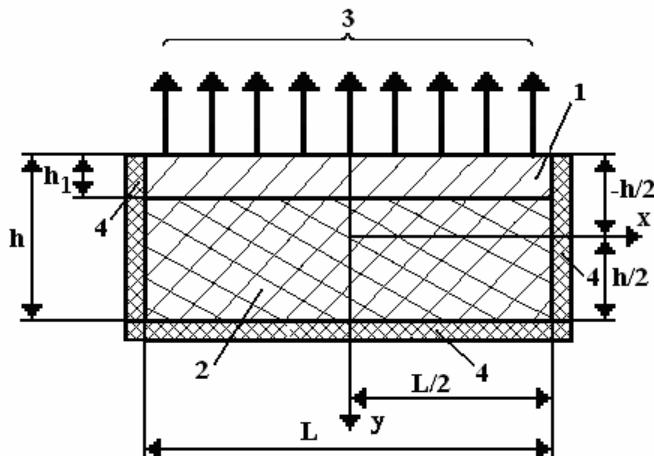


Рис. 1. Расчетная схема для анализа температурного поля:

- 1 – верхний слой- сталь;
- 2 – нижний слой – теплоаккумулирующий материал;
- 3 – поток теплоносителя;
- 4 – теплоизоляция

Для данного случая рассмотрено температурное поле в каждом из слоев с учетом, условий на границе слоев. При этом базовая система уравнений представлена следующим образом

$$\rho_1 \cdot C_{p1} \cdot \frac{\partial T_1}{\partial t} = \lambda \cdot \frac{\partial^2 T_1}{\partial y^2}; \quad \rho_2 \cdot C_{p2} \cdot \frac{\partial T_2}{\partial t} = \lambda \cdot \frac{\partial^2 T_2}{\partial y^2}, \quad (1)$$

где индексы 1 и 2 представляют собой параметры соответственно для первого и второго слоев.

Границные условия для верхнего слоя

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

$$\left. \begin{array}{l} \lambda_1 \cdot \frac{\partial T_1}{\partial y} \Big|_{y=-h/2} = q_T, \\ T_1 = T_{gr} \Big|_{y=h_1-h/2}, \end{array} \right\} \quad (2)$$

где T_{gr} – температура на границе слоев.

Выполнены преобразования Лапласа для уравнений (1) по времени и граничных условий (2), соответственно получены следующие операторные аналоги

$$\left. \begin{array}{l} \frac{d^2 T^L}{dy^2} - \frac{s}{a} \cdot T^L = -\frac{T_n}{a}; \\ \lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=-h/2} = \frac{q_T}{s}, \\ \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=h/2} = 0, \end{array} \right\} \quad (3)$$

где T^L – изображение температуры T ; a – коэффициент температуропроводности, $a = \lambda / (\rho \cdot C_p)$; s – переменная преобразования Лапласа; T_n – начальная температура охлаждающей среды в канале.

Граничное условие для нижнего слоя в зоне контакта с верхней пластиной соответствует граничному условию четвертого рода, то есть равенству температур соприкасающихся поверхностей, а на нижней поверхности тела 2 справедливо второе условие из системы (2).

Начальные условия для двух слоев одинаковы и заданы следующим образом: $T = T_n$ при $t = 0$;

Решение уравнений (1) произведено с использованием интегрального преобразования Лапласа. Получены следующие решения в изображениях соответственно для указанных уравнений:

$$T_1^L = \frac{T_n}{s} + \frac{T_{gr} - T_n}{s} \cdot \frac{\cosh[a_{11} \cdot \sqrt{s} \cdot (h/2 + y)]}{\cosh(a_{11} \cdot \sqrt{s} \cdot h_1)} + \\ + \frac{q_T}{\lambda_1 \cdot \alpha_{11} \cdot s \cdot \sqrt{s}} \cdot \left\{ \frac{\sinh[a_{11} \cdot \sqrt{s} \cdot (h/2 - h_1)] \cdot \tanh(\alpha_{11} \cdot \sqrt{s} \cdot h/2) \cdot \sinh(\alpha_{11} \cdot \sqrt{s} \cdot y)}{\cosh(\alpha_{11} \cdot \sqrt{s} \cdot h_1)} + \right. \\ \left. + \frac{\sinh(\alpha_{11} \cdot \sqrt{s} \cdot y)}{\cosh(\alpha_{11} \cdot \sqrt{s} \cdot h/2)} + \frac{\sinh[a_{11} \cdot \sqrt{s} \cdot (h/2 - h_1)] \cdot \cosh(\alpha_{11} \cdot \sqrt{s} \cdot y)}{\cosh(\alpha_{11} \cdot \sqrt{s} \cdot h_1)} \right\}; \quad (4)$$

$$T_2^L = \frac{T_n}{s} + \frac{T_{gr} - T_n}{s} \cdot \frac{\cosh[\alpha_{12} \cdot \sqrt{s} \cdot (h/2 - y)]}{\cosh[\alpha_{12} \cdot \sqrt{s} \cdot (h - h_1)]}, \quad (5)$$

где $\alpha_{11} = \sqrt{\rho_1 \cdot C_{p1} / \lambda_1}$, $\alpha_{12} = \sqrt{\rho_2 \cdot C_{p2} / \lambda_2}$.

Нахождение оригиналов слагаемых в уравнениях (4,5), приведено в [6]. Оригинал выражения (4), то есть уравнение для распределения температуры в верхнем слое получен в таком виде:

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

$$T_1(t,y) = T_{gr} + \frac{2 \cdot (T_{gr} - T_n)}{\pi} \cdot T_{12}(t,y) + \frac{q_T}{\lambda_1 \cdot \alpha_{11}} \cdot [T_{13}(t,y) + T_{14}(t,y)] \quad (6)$$

где y – координата, которая изменяется в пределах $y = -h/2 \div (h_1 - h/2)$;

$$T_{12}(t,y) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k \cdot \cos(hy_k)}{(k-0,5)} \cdot \exp(-b1_k \cdot t); \quad T_{13}(t,y) = \frac{2 \cdot a_{11} \cdot h_1}{\pi^2} \cdot \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k \cdot \sin(h1_k)}{(k-0,5)^2} \times \\ \times [\tan(h2_k) \cdot \sin(yh1_k) + \cos(yh1_k)] \cdot tb1_k;$$

$$T_{14}(t,y) = \frac{a_{11} \cdot h}{\pi^2} \cdot \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1} \cdot \sin(2 \cdot yh_k) \cdot tb2_k}{(k-0,5)^2};$$

$$tb1_k = [1 - \exp(-b1_k \cdot t)], \quad tb2_k = [1 - \exp(-b2_k \cdot t)]; \quad hy_k = \pi \cdot (k-0,5) \cdot \frac{(h/2+y)}{h_1},$$

$$b1_k = \frac{\pi^2 \cdot (k-0,5)^2}{a_{11}^2 \cdot h_1^2}, \quad h1_k = \pi \cdot (k-0,5) \cdot \left(\frac{h}{2 \cdot h_1} - 1 \right); \quad h2_k = \pi \cdot (k-0,5) \cdot \frac{h}{2 \cdot h_1},$$

$$yh1_k = \pi \cdot (k-0,5) \cdot \frac{y}{h_1}, \quad yh_k = \pi \cdot (k-0,5) \cdot \frac{y}{h}, \quad b2_k = \frac{4 \cdot \pi^2 \cdot (k-0,5)^2}{a_{11}^2 \cdot h^2}.$$

Температурное поле в нижнем слое рассчитано по такой зависимости

$$T_2(y,t) = T_{gr} + \frac{2 \cdot (T_{gr} - T_n)}{\pi} \cdot T_{21}, \quad (7)$$

$$\text{где } T_{21} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k \cdot \cos \left[\pi \cdot (k-0,5) \cdot \frac{h/2-y}{h-h_1} \right]}{k-0,5} \cdot \exp(-b3_k \cdot t), \quad b3_k = \frac{\pi^2 \cdot (k-0,5)^2}{a_{12}^2 \cdot (h-h_1)^2},$$

y_1 – координата, которая изменяется в пределах $y_1 = (h_1 - h/2) \div h/2$.

Таким образом, получены выражения (6,7) для определения распределения температуры в двухслойном теплоаккумулирующем теле ТА.

Постановка задачи

После получения математической модели возникает необходимость ее экспериментальной проверки. Развитие и проверка теоретических положений для описания процессов теплообмена в рабочих объемах ТА, позволит получить описание теплового поля в любой момент времени, а также оптимизировать параметры проведения теплообменных процессов в ТА. Целью настоящей работы является экспериментальная проверка математической модели теплового поля ТА.

Анализ исследований

Пример определения изменения температуры в ТА ТА посредством расчета в пакете Mathcad для разработанной математической модели двухслойной системы приведен в [6]. Исходные данные для расчета: верхний слой ТА – сталь, нижний слой – огнеупорный материал, теплообмен осуществляется с водной средой.

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

Подставив в предложенную модель исходные данные, для реального ТА, описанного в [7,8], получим решения, которые представлены на рис.2.

Модель для ТАТ ТА – двухслойная, теплообмен осуществляется, через стенку трубы и теплоаккумулирующий материал. Границочные условия второго рода – задается тепловой поток.

Для подтверждения разработанных математических моделей было проведено исследование распределения температуры в ТАТ ТА.

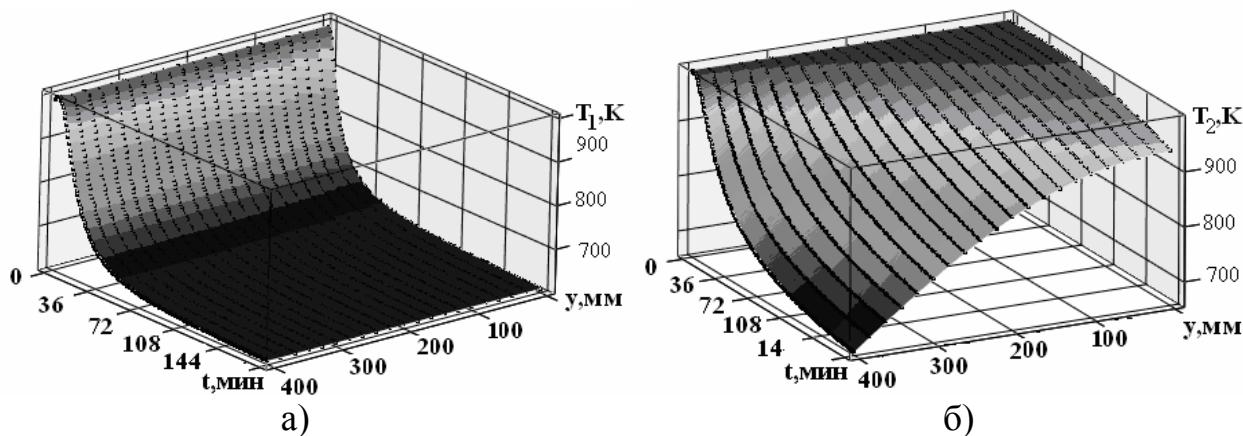
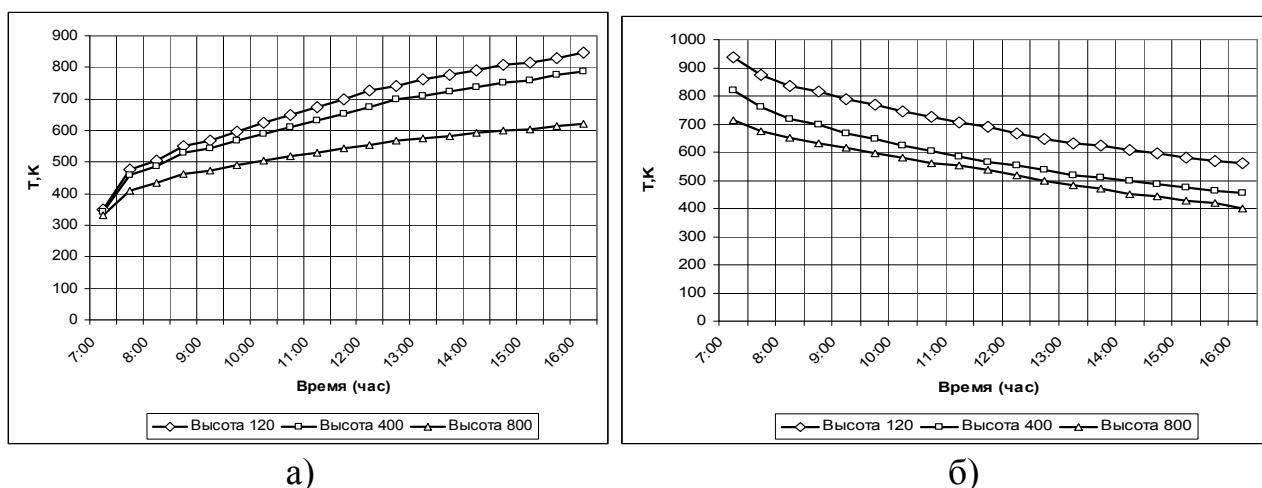


Рис. 2. Температурное поле для двухслойной системы:
а)– в верхней слое, б)– в нижнем слое

Экспериментальные данные по заряду и разряд ТА приведены на рис. 3.

Теплофизические характеристики ТАТ ТА для расчета: теплопроводность (λ_{eff}) = 2,1 Вт/(м·К), удельная теплоемкость материала (C_p)= 650 Дж/(кг·К). Результаты сопоставления и оценки теоретических исследований для фиксированного расположения датчика, высота расположения исследуемого теплоаккумулирующего элемента – 400мм, глубина расположения датчика – 60мм.



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

Рис.3. Тепловое поле ТАТ :

- а–заряд ТА, глубина расположения термопары 110 мм,
- б – разряд ТА глубина расположения термопары 20 мм

Результаты экспериментальных зависимостей приведенных на рис.3, а также теоретической модели, в соответствии с уравнениями (6,7) приведены на рис. 4. Временной интервал теоретического и экспериментального исследования ограничен 180мин, поскольку дальнейшее изменение температуры ТАТ ТА, практически линейно.

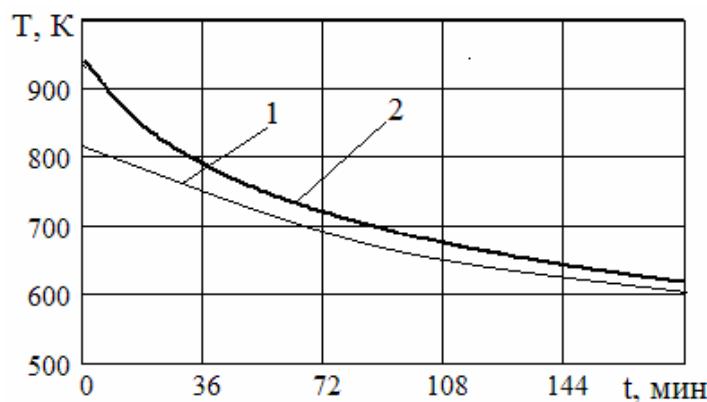


Рис.4. Экспериментальные и теоретические зависимости изменения температурного поля в ТАТ при разряде:

1 – экспериментальный график, 2 – теоретический

Выводы

Распределение температурных полей в ТАТ ТА полученное экспериментально, а также результаты анализа теоретических моделей, показывает достаточную адекватность полученных результатов. Так характер изменения температуры ТАТ при разряде ТА приведенный на рис. 6 практически повторяет характер изменения температуры ТАТ, полученный при исследовании полученных моделей. Таким образом, можно считать, что результаты, полученные экспериментально и теоретически –адекватны.

Литература

1. STAR-CD version 3.15. Methodology. CD Adapco Group, Computational Dynamics Limited, 2001.
2. Холатов А.А. Моделирование гидродинамики и теплообмена при обтекании воздухом поверхностей с канавками различной формы / А.А.Холатов, Г.В. Коваленко, С.Г. Кобзарь // Промышленная теплотехника. – 2004. – Т.26, №5. – С. 20–26.
3. Лыков А.В. Тепломассообмен / А.В. Лыков – М.:Энергия, 1972. – 560 с.
4. Соляр Т.Я. Визначення нестационарних температурних полів та напружень у кусково-однорідних кільцевих пластинах на основі числовово-аналітичної формули обернення перетворення Лапласа / Т.Я. Соляр // Мат. методи та фіз.-мех. поля. – 2009. – Т. 52, № 3. – С. 148–155.
5. Левенберг В.Д. Аккумулирование тепла / В.Д. Левенберг – М.: Мир, 1991, с. 315.

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

6. Кузяев И.М. Моделирование тепловых процессов в рабочих объемах химического и теплоэнергетического оборудования / И.М. Кузяев, И.П.Казимиров, С.С. Белименко // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – №1. – С. 160 – 167.
7. Беліменко С.С. Системи опалювання теплоакумуляційними нагрівачами / С.С. Беліменко // Екоінформ – 2011. – №6. – С.18–19.
8. Беліменко С.С. Електротеплоакумуляційні нагрівачі – шлях до енергонезалежності України / С.С. Беліменко // Праці інституту електродинаміки НАНУ. –К. 2006– Спеціальний випуск. – С. 80–83

УДК 661.872.532-12

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Костынюк А.О., Качалова А.С., Николенко Н.В.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ

Костинюк А.О., Качалова А.С., Ніколенко Н.В.

COMPUTER SIMULATION OF THERMAL TREATMENT PROCESS

Kostyniuk A.O., Kachalova A.C., Nikolenko N.V.

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г.
Днепропетровск, Украина
andry_kost@mail.ru

Методом компьютерного моделирования исследованы процессы термического разложения смеси $Fe_2(MoO_4)_3$ – MoO_3 – NH_4NO_3 в интервале температур 100–500°C. Получены кривые распределения содержания компонентов твердой фазы в зависимости от времени и температуры процесса. Найденные временные интервалы реализации основных стадий процесса термического разложения осадков молибдата железа позволяют определить оптимальные технологические параметры процесса синтеза катализатора.

Ключевые слова: железо-молибденовый катализатор, кинетика, математическая модель, триоксид молибдена

Методом комп'ютерного моделювання досліджено процеси термічного розкладання суміші $Fe_2(MoO_4)_3$ – MoO_3 – NH_4NO_3 в інтервалі температур 100–500°C. Отримано криві розподілу вмісту компонентів твердої фази в залежності від часу та температури процесу. Знайдені часові інтервали реалізації основних стадій процесу термічного розкладання осадів молібдату заліза дозволяють визначити оптимальні технологічні параметри процесу синтезу катализатора.

Ключові слова: залізо-молібденовий катализатор, кінетика, математична модель, триоксид молібдену

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

Using computer simulation was investigated the processes of thermal decomposition of the mixture $Fe_2(MoO_4)_3-MoO_3-NH_4NO_3$ in the temperature range 100–500°C. The curves of the distribution of the solid phase components depending on the time and process temperature were drawn. It was found the time intervals of the thermal decomposition process of iron molybdate precipitation that make a possible to determine the optimal technological parameters of the catalyst synthesis.

Keywords: iron-molybdenum catalyst, kinetics, mathematical model, molybdenum trioxide

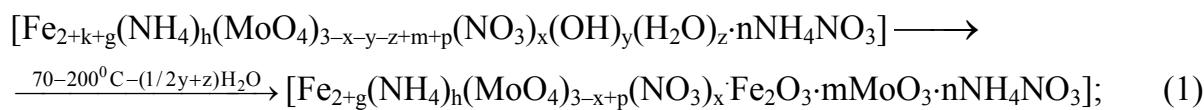
В настоящей работе на примере контактной массы железо-молибденового катализатора изучена возможность компьютерного моделирования твердофазных превращений в процессе термической обработки. Железо-молибденовый катализатор конверсии метанола представляет собой молибдат железа(III), содержащий дополнительно избыточное количество оксида молибдена(VI). В процессе конверсии метанола в формальдегид этот катализатор считается одним из лучших, так как позволяет проводить процесс при относительно низких температурах и получать на выходе высококонцентрированный формальдегид с низким содержанием метанола и муравьиной кислоты в товарном продукте. Несмотря на успешное промышленное использование, работы по его изучению и совершенствованию не прекращаются до сих пор [1,2].

Экспериментально установлено, что процесс отжига системы $Fe_2(MoO_4)_3-MoO_3-NH_4NO_3$ возможно рассматривать как совокупность последовательно-параллельных стадий испарения примеси азотной кислоты, дегидратации и кристаллизации аморфных фаз, разложения примесей непрореагировавших прекурсоров и твердофазной реакции между оксидами железа и молибдена [3].

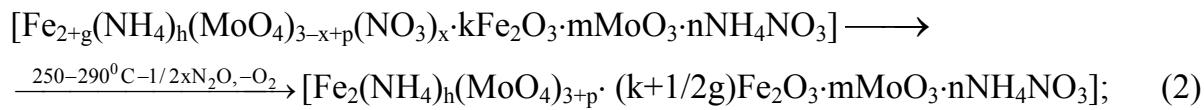
В настоящей работе с помощью компьютерного моделирования получены данные о кинетических параметрах стадий термического разложения системы $Fe_2(MoO_4)_3-MoO_3-NH_4NO_3$, а также сопоставлены полученные результаты с реальными экспериментальными данными.

Согласно данным [4], схема превращений в процессе отжига осадка состава $[Fe_{2+k+g}(NH_4)_h(MoO_4)_{3-x-y-z+m+p}(NO_3)_x(OH)_y(H_2O)_z \cdot nNH_4NO_3]$ может быть представлена в виде следующих стадий:

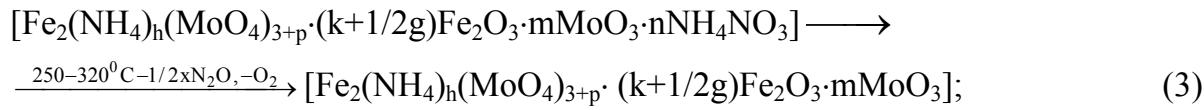
– дегидратация осадка (превращение примесей гидроксида железа и молибденовой кислоты в их оксидные фазы):



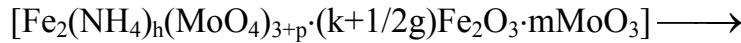
– разложение примеси нитрата железа:



– разложение примеси нитрата аммония:



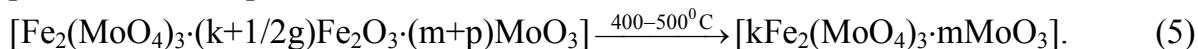
– разложение примеси гептамолибдата аммония:



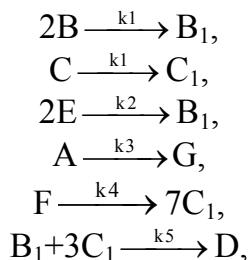
КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ



– образование молибдата железа из оксидов железа и молибдена, полученных при разложении нитрата железа и молибдата аммония:



При построении математической модели принимали, что в условиях открытой системы стадии (1)–(4) можно рассматривать как параллельные и практически необратимые. Основанием для такого предположения является быстрое удаление из зоны реакции газообразных продуктов процессов дегидратации и разложения, а также относительно большие отличия в температурах, при которых зарегистрированы эндо- и экзоэффекты на ДТА-кривых и эффекты уменьшения массы на ТГ-кривых [4]. Очевидно, что из-за значимых отличий величин кинетических параметров и начальных концентраций исходных реагентов стадии (1)–(4) реализуются практически последовательно по мере повышения температуры образца. В отличие от этих стадий, стадия (5) реализуется по мере образования в фазе осадка микрофаз оксидов железа и молибдена. Поэтому схему превращений рассматривали в следующем виде:



где буквами А – Г обозначены реагенты уравнений (1)–(5), k_i – константы скорости.

Согласно данным [3], скорости стадий дегидратации осадка и термического разложения его примесей хорошо описываются кинетическими уравнениями первого порядка. Этот вывод сделан на основании определения степени симметричности эндо- и экзоэффектов на ДТА-кривых. Установлено, что фактор симметричности для наблюдаемых экстремумов на зависимостях $\Delta T(T)$ для образцов молибдатов железа, полученных смешением растворов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, близок к единице, что свидетельствует о возможности описания скорости процессов уравнениями первого порядка.

Исследования стадии (5) в модельных условиях показали, что взаимодействие оксидов железа и молибдена начинается с заметной скоростью уже при температуре 400°C . При этом скорость реакции твердофазного синтеза молибдата железа из оксидов железа и молибдена хорошо подчиняется уравнению Журавлева-Лесохина-Темпельмана:

$$F_{\text{ЖЛТ}} = \left[(1 - X)^{-1/3} - 1 \right]^2 = kt,$$

где X – степень превращения реагентов; k – наблюдаемая константа скорости, определяемая коэффициентами диффузии ионов в фазе реагентов и (или) продукта их взаимодействия; t – время изотермической выдержки.

Таким образом, согласно закону действующих масс и с учетом выше изложенных допущений, математическую модель процесса термического разложения

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

системы $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3-\text{MoO}_3-\text{NH}_4\text{NO}_3$ можно представить в виде системы дифференциальных уравнений:

$$\frac{d}{dt}C_B = -2k_1 C_B; \quad (6)$$

$$\frac{d}{dt}C_C = -k_1 C_C; \quad (7)$$

$$\frac{d}{dt}C_E = -2k_2 C_E; \quad (8)$$

$$\frac{d}{dt}C_A = -k_3 C_A; \quad (9)$$

$$\frac{d}{dt}C_F = -k_4 C_F; \quad (10)$$

$$\frac{d}{dt}C_{B1} = k_1 C_B + k_2 C_E - k_5 \left[\frac{2}{3} C_{B1}^{\frac{-4}{3}} \left(C_{B1}^{\frac{-1}{3}} - 1 \right) \right]; \quad (11)$$

$$\frac{d}{dt}C_{C1} = k_1 C_C + 7k_4 C_F - 3k_5 \left[\frac{2}{3} C_{C1}^{\frac{-4}{3}} \left(C_{C1}^{\frac{-1}{3}} - 1 \right) \right]; \quad (12)$$

$$\frac{d}{dt}C_D = k_5 \left[\frac{2}{3} C_{B1}^{\frac{-4}{3}} \left(C_{B1}^{\frac{-1}{3}} - 1 \right) \right], \quad (13)$$

Кинетические уравнения составлены с учетом стехиометрических коэффициентов выше приведенной схемы превращений. Константы скорости определяли по уравнению Аррениуса: $k=k_0\exp(-E_a/RT)$.

В таблице представлены результаты определения кинетических параметров k_{0i} и E_i основных стадий процессов термического разложения системы $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3-\text{MoO}_3-\text{NH}_4\text{NO}_3$.

Таблица 1

Кажущиеся энергии активации и предэкспоненциальные множители уравнения Аррениуса для процессов термического разложения системы $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3-\text{MoO}_3-\text{NH}_4\text{NO}_3$ [4]

№	Стадии процесса	$k_0, \text{мин}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
1	Дегидратация	$1,51 \cdot 10^6$	48,7
2	Разложение примеси нитрата железа	$1,97 \cdot 10^{10}$	96,5
3	Разложение нитрата аммония	$4,83 \cdot 10^{28}$	286,0
4	Разложение примеси молибдата аммония	$1,17 \cdot 10^9$	109
5	Реакция между микрофазами оксидов железа и молибдена	$1,05 \cdot 10^7$	146,0

После подстановки в уравнения (6)–(11) значений энергий активации и предэкспоненциальных множителей уравнения Аррениуса и их численного решения были получены зависимости распределения мольных долей всех компонентов реакционной смеси от времени и температуры отжига. Расчеты проводили при различных содержаниях примесей в системе $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3-\text{MoO}_3-\text{NH}_4\text{NO}_3$, варьируя их количества в диапазоне от 1 до 10,0%. Следует отметить, что наличие примесной фазы оксида железа в железо-молибденовом катализаторе на начальных стадиях его

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

термической подготовки была подтверждена экспериментально данными рентгенофазового и электронно-зондового анализов [3,4]. Анализ содержания ионов железа и молибдена в различных точках поверхности образца молибдата железа, полученного способом осаждения при смешивании реагентов при соотношении Fe/Mo=1:1,5, показал варьирование этого соотношения в диапазоне от 0,3:1,0 до 1,7:1,0. Эти данные хорошо объясняются высоким содержанием примеси гидроксида железа в осадке молибдата железа.

На рис. 1–3 в качестве примера представлены результаты расчетов изменения состава реакционной смеси $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-MoO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ в процессе отжига в диапазоне температур 100–500 $^{\circ}\text{C}$.

Согласно полученным данным, при температуре 100 $^{\circ}\text{C}$ примерно через 30 мин наблюдается полное завершение процессов дегидратации $\text{MoO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (рис. 1, а; 2, а). Последующие стадии разложения примесей $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, как и твердофазная реакция между оксидами железа и молибдена, не осуществляются даже при увеличении времени изотермической выдержки на порядок. При температуре 250 $^{\circ}\text{C}$ происходит разложение всех примесей, которое достигается примерно через 100 мин (рис. 1, б).

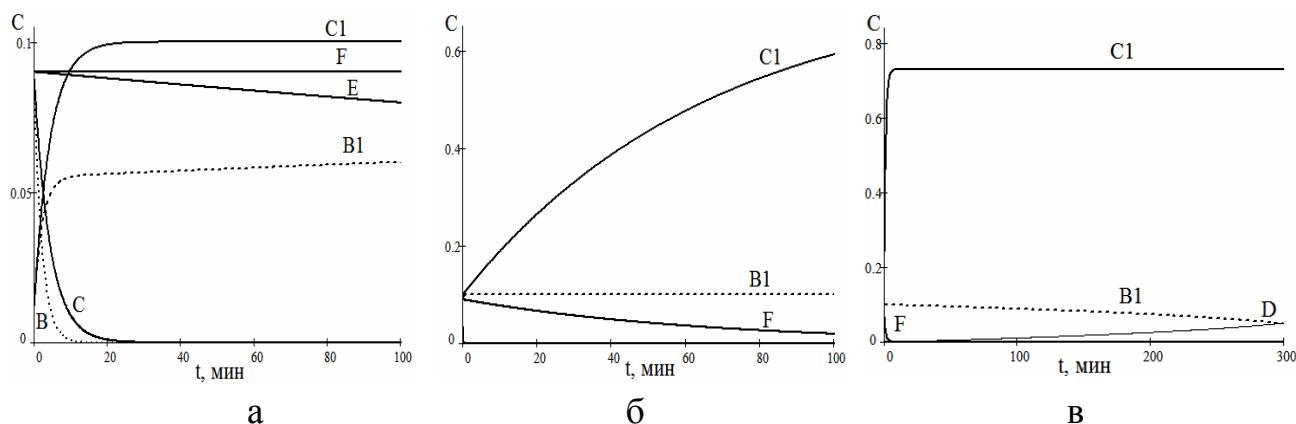


Рис. 1. Изменение содержаний компонентов твердой фазы в системе $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-MoO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ в изотермических условиях при температуре:
а – 100 $^{\circ}\text{C}$; б – 250 $^{\circ}\text{C}$; в – 350 $^{\circ}\text{C}$
B – $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (9%); C – H_2MoO_4 (9%); E – $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (9%); F – $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (9%), B_1 – Fe_2O_3 (1%); C_1 – MoO_3 (1%); D – $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (0%),
где в скобках указаны начальные содержания реагентов

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

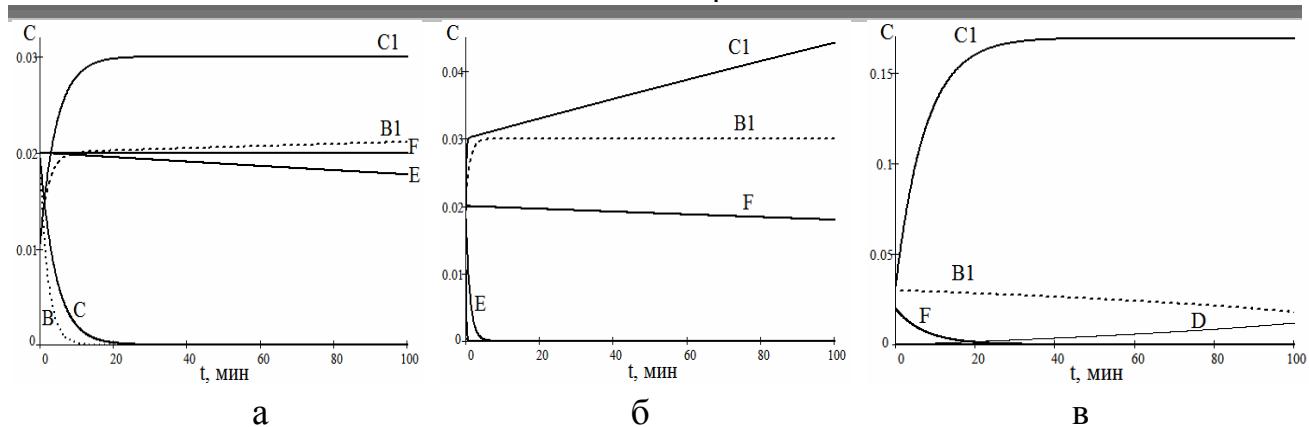


Рис. 2. Изменение содержаний компонентов твердой фазы в системе $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3-\text{MoO}_3-\text{NH}_4\text{NO}_3$ в изотермических условиях при температуре:
 а – 100^0C ; б – 250^0C ; в – 300^0C
 В – Fe(OH)_3 (2%); С – H_2MoO_4 (2%); Е – $\text{Fe(NO}_3)_3$ (2%); F – $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (2%), B_1 –
 Fe_2O_3 (1%); С1 – MoO_3 (1%); D – $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (0%),
 где в скобках указаны начальные содержания реагентов

Заметное образование фазы $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ наблюдается при температурах отжига более 300^0C и быстро увеличивается при увеличении температуры до 500^0C (рис. 1,в; 2,в и 3). Следует отметить, что ускорить процесс превращения Fe_2O_3 и MoO_3 в молибдат железа путем дальнейшего повышения температуры не представляется возможным из-за ускорения процессов сублимации и перекристаллизации оксида молибдена. Согласно данным рентгенофазового анализа, дифрактограммы образцов молибдата железа, прокаленных при температуре 650^0C , претерпевают качественные изменения: величины интенсивностей рефлексов MoO_3 по отношению к интенсивности рефлексов фазы $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ закономерно уменьшаются. Также наблюдается спекание частиц катализатора, обусловленное кристаллизацией паров оксида молибдена [4].

Проведенные расчеты показывают, что время полного превращения примесной фазы Fe_2O_3 , образующейся после разложения Fe(OH)_3 и $\text{Fe(NO}_3)_3$, при ее исходном содержании от 1 до 10% и температуре отжига 500^0C составляет 10–24 ч. Следует отметить, что этот результат получен в приближении равномерного распределения примеси Fe_2O_3 по объему катализатора. Поскольку в железо-молибденовом катализаторе используется избыток триоксида молибдена, то можно предположить, что возможная неравномерность смешивания фаз Fe_2O_3 и MoO_3 незначительно повлияет на результаты определения времени полного превращения примесей.

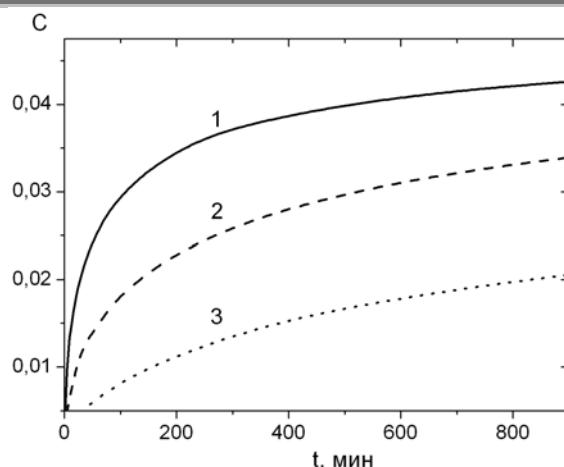


Рис. 3. Изменение содержания молибдата железа в системе $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3-\text{MoO}_3-\text{NH}_4\text{NO}_3$ в изотермических условиях при температурах:
1 – 500°C ; 2 – 450°C ; 3 – 400°C

Результаты расчетов подтверждены данными экспериментальных определений фазового состава образцов катализатора. Найденные временные интервалы реализации основных стадий процесса термической обработки осадков молибдата железа позволяют определить оптимальные технологические параметры процесса синтеза железо-молибденового катализатора.

Література

1. House, M.P. Selective oxidation of methanol on iron molybdate catalysts and the effects of surface reduction [Text] / M.P. House, A.F. Carley, M. Browker // Journal of Catalysis. – 2007. – Vol. 252. – P. 88–96.
2. Bowker, M. The selective oxidation of methanol on iron molybdate catalysts [Text] / M. Bowker, R. Holroyd, M. House [et al.] // Topics in Catalysis. – 2008. – Vol. 48, № 1–4. – P. 158–165.
3. Костынюк, А.О. Оптимизация способа приготовления железо-молибденового катализатора [Текст] / А.О. Костынюк, А.Н. Абрамова, Н.В. Николенко // Вопросы химии и хим. технологии. – 2011. – № 1. – С. 118–123.
4. Костынюк, А.О. Кинетика и механизм процессов термического разложения и фазообразования в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3$ [Текст] / А.О. Костынюк, В.В. Земцов, Н.В. Николенко // Вопросы химии и хим. технологии. – 2010. – № 6. – С. 98–106.

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

УДК 66.061.34:546.723+546.776

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЩЕЛОЧНОГО И
АММИАЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МОЛИБДЕНА**

Самчилеев И. С., Скнар И.В., Кирпикина А. Е., Николенко Н. В.

**КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ЛУЖНОГО ТА АМІАЧНОГО
ВИЛУГОВУВАННЯ МОЛІБДЕНУ**

Самчиліїв І. С., Скнар І.В., Кирпікіна А. Е., Ніколенко Н. В.

**COMPUTER SIMULATION OF ALKALINE AND AMMONIA LEACHING OF
MOLYBDENUM**

Samchileev I. S., Sknar I.V., Kyrpukina A. E., Nikolenko N.V.

**ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
Днепропетровск, Украина,
samchileev@ukr.net**

Изучена возможность математического описания процессов щелочного и аммиачного выщелачивания молибдена в приближении модели фронта химической реакции. Впервые теоретически и экспериментально доказано, что при проведении выщелачивания во внутридиффузионном режиме лимитирующей стадией процесса при использовании растворов щелочи является диффузия молибдат-ионов, а при использовании аммиачных растворов – диффузия молекул гидроксида аммония.

Ключевые слова: выщелачивание, молибден, диффузия

Вивчено можливість математичного опису процесів лужного та аміачного вилуговування молібдену в наближенні моделі фронту хімічної реакції. Вперше теоретично і експериментально доведено, що при проведенні вилуговування у внутридифузійному режимі лімітуючою стадією процесу при використанні розчинів лугу є дифузія молібдат-іонів, а при використанні аміачних розчинів - дифузія молекул гідроксиду амонію.

Ключові слова: вилуговування, молібден, дифузія

The possibility of a mathematical description of the processes of alkali and ammonia leaching of molybdenum in front approximation model of a chemical reaction was studied. For the first time theoretically and experimentally it was proved that during the leaching of pore-diffusion mode limiting step process using solutions of alkali molybdate was the diffusion of ions, and using ammonia solutions - the diffusion of molecules of ammonium hydroxide.

Keywords: leaching, molybdenum, diffusion

Молибден – дорогостоящий металл, который нашел широкое применение в промышленности. Он лежит в основе производства многих химических соединений, сплавов и катализаторов. Разработка технологии извлечения молибдена из вторичного сырья представляет собой нетривиальную научную проблему, поскольку

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

состав сырьевого источника определяет способ и условия проведения процесса [1,2]. В настоящей работе изучена возможность выщелачивания молибдена из отработанного железо-молибденового катализатора. По химическому составу этот катализатор представляет собой смесь молибдата железа(III) с триоксидом молибдена. После окончания срока службы катализатор отправляют на переработку с целью утилизации дорогостоящего молибдена. В Украине до сих пор отсутствует технология переработки отработанного железо-молибденового катализатора, что не позволяет организовать полномасштабное производство катализатора, включающее как стадию его синтеза, так и репроцессинга.

Цель данной работы заключалась в исследовании закономерностей процессов выщелачивания молибдена методом компьютерного моделирования. На первом этапе исследований были изучены закономерности процесса разложения молибдата железа способом выщелачивания растворами аммиака и щелочи. Исследования проводили в модельном проточном реакторе с объемом жидкой фазы 50 см³ при объемном расходе циркулирующего раствора через слой зерен катализатора 0,20–0,25 л/мин. Навеску гранулированного молибдата железа массой 1,00 г помещали в трубку реактора диаметром 10 мм и фиксировали с двух сторон пористыми полимерными фильтрами. Реактор помещали в водяную баню для поддержания постоянной температуры. С целью определения динамики изменения концентрации молибдена в процессе его выщелачивания периодически проводили отбор проб раствора (объем пробы не превышал 1 мл). Концентрацию молибдена определяли спектрофотометрическим роданидным методом.

Полученные экспериментальные данные по кинетике выщелачивания молибдена использовали для разработки математической модели процесса [3,4]. Поскольку на поверхности катализатора в процессе выщелачивания молибдена формируется пленка гидроксида железа(III), то при разработке математической модели использовали модель гетерогенного процесса «твердое тело – жидкость», известной как модель «фронта химической реакции».

Согласно этой модели, после образования пленки инерта на поверхности зерна катализатора механизм процесса извлечения молибдена возможно рассматривать как совокупность ряда стадий диффузии и химической реакции. Для определения факторов оптимизирующего воздействия процесса выщелачивания молибдена необходимы данные о механизме исследуемого гетерогенного процесса. Как известно, время достижения заданной степени превращения может быть определено по уравнению:

$$\frac{t}{t_i} = X + \left[1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) \right] + \left[1 - (1-X)^{1/3} \right], \quad (1)$$

где X – степень превращения ключевого компонента реакционной смеси, t_i – время полного превращения твердого реагента.

Первый, второй и третий члены уравнения определяют вклады, соответственно, стадий внешней диффузии реагента в приповерхностном слое раствора, внутренней диффузии в слое инерта и химической реакции на поверхности твердого реагента. Для определения лимитирующей стадии процесса нами были построены теоретические зависимости $X(t/t_i)$ по уравнению (1) для каждой стадии в отдельности

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

(рис.1). На полученные графики $X(t/t_n)$ были нанесены данные кинетических исследований по выщелачиванию молибдена.

Установлено, что экспериментальные данные по выщелачиванию молибдена растворами щелочи для всех изученных концентраций хорошо совпадают с теоретической зависимостью $X(t/t_n)$ для внутридиффузационного режима (рис.1). Такое совпадение позволяет сделать вывод, что лимитирующей стадией процесса извлечения молибдена во всем изученном концентрационном диапазоне является стадия диффузии реагентов через слой инерта – гидроксида железа.

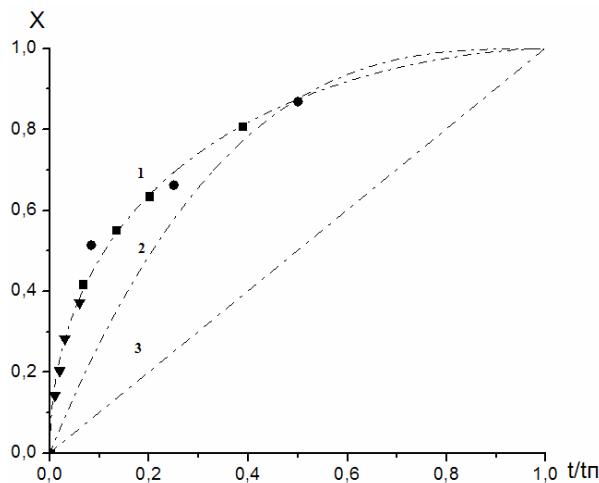


Рис.1. Сопоставление экспериментальных данных по извлечению молибдена растворами NaOH с теоретическими зависимостями $X(t/t_n)$ при лимитирующих стадиях диффузии через слой продукта (1), химической реакции (2) и внешней диффузии (3)
(Концентрации растворов NaOH – 0,1 (\blacktriangledown), 0,5 (\blacksquare) и 1,0 (\bullet) моль/л)

Представляет интерес определить какая стадия внутридиффузационного процесса – диффузия OH^- -ионов или диффузия молибдат-ионов – является лимитирующей стадией процесса выщелачивания молибдена в изученных экспериментальных условиях. Как известно, скорости диффузии ионов OH^- и MoO_4^{2-} на основании закона Фика можно описать уравнениями:

$$W_1 = -4\pi R_0 D_1 \frac{z_y}{1-z_y} (C_{1,y} - C_{1,i}), \quad (2)$$

$$W_2 = -4\pi r_y D_2 \frac{z_y}{1-z_y} (C_{2,y} - C_{2,i}) \quad (3)$$

где R_0 – радиус частицы, r_y – радиус ядра частицы, D_1 и D_2 – коэффициенты диффузии ионов OH^- и MoO_4^{2-} , z_y – безразмерный радиус ядра частицы, $C_{1,p}$ – концентрация ионов OH^- у наружной поверхности частицы, $C_{1,y}$ – концентрация ионов OH^- у поверхности ядра, $C_{2,y}$ – концентрация ионов MoO_4^{2-} на поверхности ядра частицы, $C_{2,p}$ – концентрация ионов MoO_4^{2-} на наружной поверхности частицы.

Максимальная движущая сила для ионов OH^- имеет место на начальном этапе процесса. При условии $C_{0,1} \approx C_{1,p}$ (где $C_{0,1}$ – концентрация OH^- ионов в ядре потока) имеем: $C_{1,y} \ll C_{1,p}$ и $C_{1,p} - C_{1,y} \approx C_{0,1}$. Аналогично для молибдат-ионов примем, что $C_{0,2} = C_{2,y}$, где $C_{0,2}$ – концентрация MoO_4^{2-} ионов на поверхности ядра,

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

освобождаемая при растворении молибдата железа. Поскольку $C_{2,\text{п}} \ll C_{2,\text{я}}$, то $C_{2,\text{я}} - C_{2,\text{п}} \approx C_{2,\text{я}}$.

Поэтому уравнения (2) и (3) можно переписать в виде:

$$W_1 = -4\pi R_0 D_1 \frac{z_y}{1-z_y} C_{0,1}, \quad (4)$$

$$W_2 = -4\pi r_y D_2 \frac{z_y}{1-z_y} C_{0,2}. \quad (5)$$

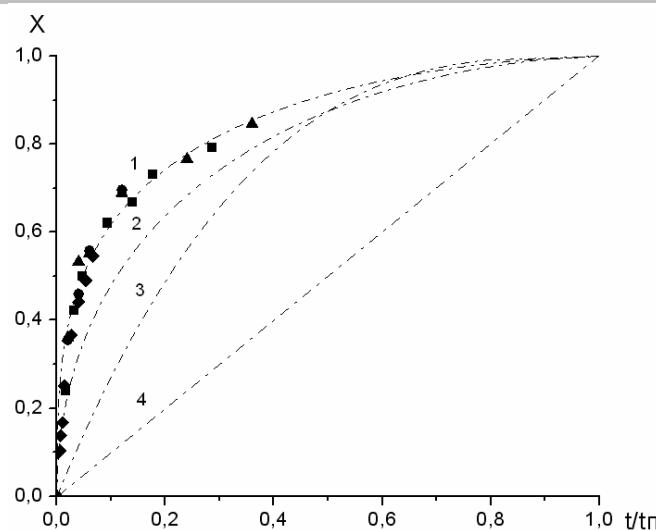
Таким образом, для начального этапа процесса выщелачивания уравнения скорости диффузии OH^- и MoO_4^{2-} -ионов имеют одинаковый вид. Также одинаковы и зависимости $X(t/t_n)$ для этих ионов. Поэтому данные рис.1 не позволяют получить ответ на вопрос, диффузия какого иона является скоростьопределяющим процессом. Учитывая, что радиус иона MoO_4^{2-} более чем в 2 раза больше радиуса гидроксид-иона (0,345 и 0,153 нм, соответственно) можно предположить, что $D_2 \ll D_1$ и $W_2 \ll W_1$, т.е. лимитирующей стадией процесса должна являться диффузия молибдат-ионов в слое инерта на поверхности зерна катализатора.

В отличие от извлечения молибдена растворами NaOH закономерности его выщелачивания растворами аммиака не удается описать с помощью выше рассмотренной модели гетерогенного процесса. Сопоставление экспериментальных данных с теоретическими зависимостями $X(t/t_n)$ показало, что экспериментальные кинетические кривые не совпадают ни с одной из кривых $X(t/t_n)$ даже в предположении, что в процессе выщелачивания изменяются его лимитирующие стадии. По нашему мнению, основная причина таких закономерностей заключается в том, что в растворах аммиака даже при условии его большого избытка концентрация гидроксид-ионов не может оставаться постоянной, так как по мере накопления в растворе ионов аммония (продукта реакции выщелачивания) уменьшается степень диссоциации NH_4OH . Очевидно, что нарушение условия $C_{0,1} = \text{const}$ ограничивает применимость уравнения (1) при описании процесса выщелачивания в растворах аммиака. Поэтому нами было получено новое уравнение для скорости диффузии в слое инерта, в котором учитывали изменение концентрации ионов OH^- по мере растворения молибдата железа и накопления в растворе ионов аммония:

$$\frac{t}{t_i} = 1 - 3,75(1-X)^{\frac{2}{3}} + 1,5(1-X)^{\frac{5}{3}} + 2,5(1-X) - 1,25(1-X)^2, \quad (6)$$

которое позволяет рассчитать степень превращения молибдата железа в зависимости от относительного времени контакта реагентов. Результаты таких расчетов представлены на рис.2 (кривая 1). Как видно из рисунка, все экспериментальные точки хорошо совпадают с теоретической зависимостью $X(t/t_n)$, что позволяет сделать вывод, что скорость аммиачного выщелачивания молибдена в выбранных экспериментальных условиях определяется скоростью диффузии ионов OH^- через слой гидроксида железа на поверхности зерен катализатора.

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



Таким образом, проведенные исследования показывают, что процессы выщелачивания молибдена из отработанного катализатора растворами щелочи и аммиака в выбранных экспериментальных условиях протекают во внутридиффузионном режиме. Поэтому их интенсификация возможна только за счет дополнительного дробления зерен катализатора (т.е. при уменьшении R_0 , т.к. $t_n \sim R_0^2$) и при увеличении концентрации выщелачивающего реагента (т.к. $t_n \sim 1/C_0$). Общепринято считать, что других способов влияния на процесс в этом режиме нет, так как коэффициент дифузии слабо зависит от температуры и является индивидуальным параметром образуемого продукта реакции – слоя инерта. По нашему мнению, представляет интерес исследовать возможность влияния на «проницаемость» слоя гидроксида железа ряда синтетических поверхностно-активных веществ [3].

Можно предположить, что такие технологические добавки в выщелачивающие растворы смогут повысить эффективность процесса, поскольку они могут оказывать определенное влияние на процесс кристаллизации гидроксида железа и тем самым повышать дефектность его структуры и влиять на величину коэффициентов дифузии ионов и молекул в его слое. С целью проверки данной гипотезы нами были проведены исследования с использованием метода компьютерного моделирования. Вычислительные эксперименты проводили при варьировании величин коэффициентов дифузии D и размера зерен катализатора R_0 . Результаты расчетов представлены на рис.3.

Данные компьютерного моделирования показывают, что при прочих равных условиях изменение размера частиц катализатора и увеличении коэффициента дифузии молекул аммиака значимо влияет на время достижения полной степени превращения. При этом увеличение коэффициента дифузии в меньшей степени влияет на скорость выщелачивания, чем снижение размера частиц отработанного катализатора.

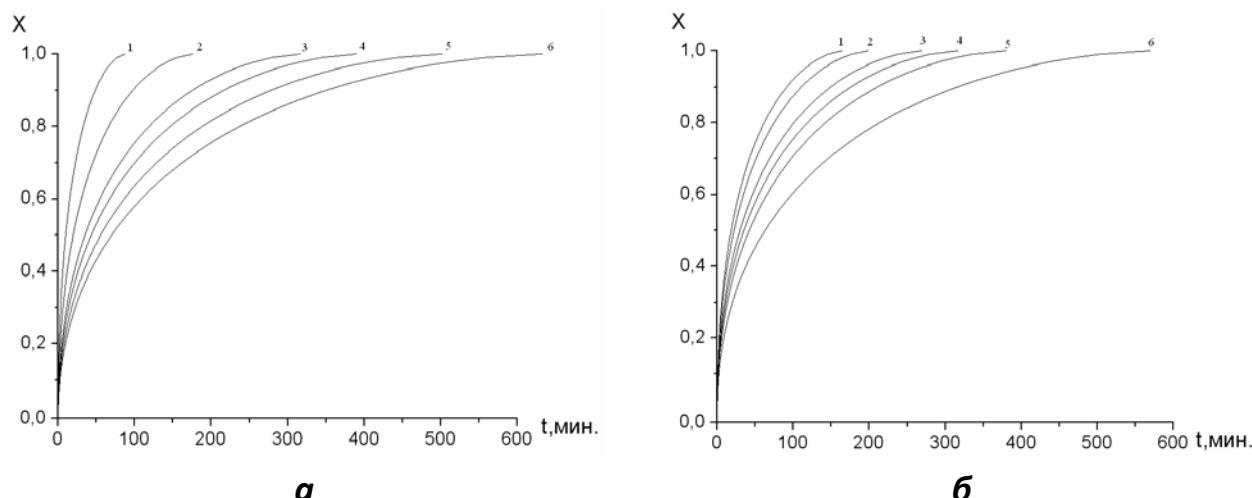


Рис.3. Динамика изменения степени превращения при аммиачном выщелачивании молибдена при различных радиусах R_0 частиц катлизатора (а) и коэффициентах диффузии молекул аммиака (б):
 $R_0 = 0,1$ (1), $0,25$ (2), $0,5$ (3), 1 (4), $1,5$ (5) и 2 мм (6);
 $D = 1 \cdot 10^{-2}$ (1), $5 \cdot 10^{-3}$ (2), $1 \cdot 10^{-3}$ (3), $5 \cdot 10^{-4}$ (4), $1 \cdot 10^{-4}$ (5), $5 \cdot 10^{-5}$ (6).

Поэтому интенсификация процесса выщелачивания за счет снижения размера частиц представляется более эффективным приемом, чем применение добавок ПАВ, способных изменить «проницаемость» слоя гидроксида железа. Полученные данные позволяют определить оптимальные условия промышленной реализации процесса выщелачивания молибдена из отработанного железо-молибденового катализатора.

Література

1. *Takahide Nakamura, Syouhei Nishihama, Kazuharu Yoshizuka. A novel extractant based on d-glucosamine for the extraction of molybdenum and tungsten // Solvent extraction research and development.* – 2009. – Vol.16. – P.47-56.
2. *Extraction of molybdenum by a supported liquid membrane method / Carlos Basualto, Jose Marchese, Fernando Valenzuela, Adolfo Acosta // Talanta.* – 2003. – № 59. – P.999-1007.
3. *Извлечение молибдена из отработанного железо-молибденового катализатора способом «мокрого» выщелачивания / И. С. Самчилеев, И. В. Скнар, А. Н. Абрамова, Н. В. Николенко // Вопросы химии и химической технологии.* – 2013. – № 5. – С.155–162.
4. *Самчилеев И.С. Скнар И.В. Математическое моделирование процесса экстрагирования молибдена из отработанного железо-молибденового катализатора // Хімія і сучасні технології : VI Міжнар. наук.-техніч. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 24–26 квітня 2013 р. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2013. С. 67.*

УДК 661.321

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РЕАКТОРА-СМЕСИТЕЛЯ ОТДЕЛЕНИЯ
ДИСТИЛЛЯЦИИ ПРОИЗВОДСТВА СОДЫ И ЕГО КОМПЬЮТЕРНАЯ
РЕАЛИЗАЦИЯ**

Філоненко Д.В., Шестопалов А.В.

**МАТЕМАТИЧНИЙ ОПИС РЕАКТОРА-ЗМІШУВАЧА ВІДДІЛЕННЯ
ДИСТИЛЯЦІЇ ВИРОБНИЦТВА СОДИ І ЙОГО КОМП'ЮТЕРНА РЕАЛІЗАЦІЯ**

Філоненко Д.В., Шестопалов О.В.

**MATHEMATICAL DESCRIPTION OF REACTOR-MIXER OF SODA
PRODUCTION DISTILLATION DEPARTMENT AND ITS COMPUTATIONAL
SIMULATION**

Filonenko D.V., Shestopalov O. V.

**Национальний технический университет
«Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина
pheonix_alex@mail.ru**

Получено математическое описание реактора-смесителя отделения дистилляции производства соды. Приводятся результаты численных исследований разложения хлористого аммония гидроокисью кальция. Их анализ позволил определять эффективность работы реакционной зоны реактора.

Ключевые слова: реактора-смесителя, математическое описание, числовые методы

Одержано математичний опис реактора-змішувача відділення дистиляції виробництва соди. Наводяться результати числових досліджень розкладання хлористого амонія гідроокисом кальцію. Їх аналіз дозволив визначати ефективність роботи реакційної зони реактора.

Ключові слова: реактора-змішувача, математичний опис, числові методи

Mathematical description of reactor-mixer of soda production distillation department been obtained. Results over of computational simulation researches of decomposition of ammonium chloride by the hydroxide of calcium are represented. The analysis allowed determining efficiency of work of reactionary zone in reactor.

Keywords: reactor-mixer, mathematical description, computational simulation

1. Введение

Разработка реактора-смесителя отделения дистилляции с целью снижения объема реакционной зоны является весьма актуальной задачей, так как позволит в несколько раз уменьшить циркуляционный поток кристаллов ангидрита в реакторе-смесителе и более полно использовать малоактивную часть суспензии гидрата кальция.

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

Известные сегодня математические модели реактора-смесителя основаны на заданных значениях характеристик и потому не могут быть непосредственно использованы для расчетов конструкций в схеме содового производства, поскольку не позволяют точно рассчитывать материальные и тепловые балансы и степень отгонки NH₃ из-за существенных изменений технологических параметров входных материальных потоков. В связи с этим существует необходимость разработки математической модели реактора-смесителя, которая включает систему уравнений покомпонентного материального и теплового балансов [1].

Модель структуры взаимодействующих материальных потоков является основой при составлении математического описания процесса, так как вид этой модели и значения ее параметров являются определяющими при дальнейшем ее решении.

Математическое описание реактора-смесителя необходимо при проектировании дистилляционной аппаратуры повышенной мощности с оптимальными параметрами процесса и конструкции, поскольку качество работы дистилляционной колонны во многом определяется работой смесителя.

Необходимость использования для оценки процесса смешения физического аналога структуры потоков привела к созданию целого ряда моделей, таких как: модель идеального вытеснения, модель идеального смешения, ячечная модель, рециркуляционная модель, диффузионная модель (поршневой поток, осложненный турбулентной диффузией), комбинированная модель. Согласно [2] считается, что выбор типа модели смещивания должен быть основан на сопоставлении моментов экспериментальной и теоретической С - кривых, при этом необходимо учитывать различные дополнительные сведения о процессе (наличие байпаса, застойных зон, струйных потоков).

2. Математическое моделирование реактора-смесителя

Основой математической модели реактора-смесителя принята однопараметрическая диффузионная модель, согласно которой процесс разделения хлористого аммония гидроокисью кальция описывается системой дифференциальных уравнений второго порядка материального и теплового балансов элементарного объема жидкостного потока в смесителе и дифференциальным уравнением зависимости константы скорости реакции от температуры:

$$D_L \frac{d^2 f_A}{dh^2} - U_L \frac{df_A}{dh} - k_t C_{A_0} C_{B_0} f_A^2 f_B = 0; \quad (1)$$

$$D_L \frac{d^2 f_B}{dh^2} - U_L \frac{df_B}{dh} - k C_{A_0}^2 f_A^2 f_B = 0; \quad (2)$$

$$D_L \rho_L C_{PL} \frac{d^2 t}{dh^2} - U_L \frac{dt}{dh} \rho_L C_{PL} - q k_t C_{A_0}^2 C_{B_0} f_A^2 f_B = 0; \quad (3)$$

$$\frac{dk_t}{dh} = \mu_0 \frac{dt}{dh}. \quad (4)$$

В этих уравнениях:

f_A – доля неразложившегося хлорида аммония;

f_B – доля неразложившейся гидроокиси кальция;

C_A и C_{A_0} – соответственно текущее и начальное значение концентрации хлорида аммония, кг/м³;

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

C_B и C_{B_0} – соответственно текущее и начальное значение концентрации гидроокиси кальция, $\text{кг}/\text{м}^3$;

U_L – средняя скорость жидкостного потока в реакторе, $\text{м}/\text{с}$;

D_L – коэффициент продольного перемешивания, $\text{м}/\text{с}$;

h – высота реакционной зоны;

k_t – константа скорости реакции разложенного хлористого аммония гидроокисью кальция, $\text{м}^6/\text{кг}^3\text{сек}$;

ρ_L – плотность жидкостного потока в реакторе, $\text{кг}/\text{м}^3$;

C_{PL} – средняя теплоемкость жидкости в реакторе, $\text{ккал}/(\text{кг}\cdot^\circ\text{C})$;

q – тепловой эффект реакции разложения хлористого аммония гидроокисью кальция, $\text{ккал}/(\text{кг}\cdot\text{NH}_4\text{Cl})$;

t – температура жидкостного потока, $^\circ\text{C}$.

2. Результаты экспериментального исследования

Коэффициент продольного перемешивания D_L был определен экспериментально на промышленном реакторе-смесителе. Использовалась методика, основанная на получении функции распределения концентрации трассирующего вещества во времени в жидкости на выходы из реактора (С-кривой) при импульсной подаче трассирующего вещества на вход аппарата. Индикатором служил 0,5% раствор флуоресцента, анализ проб жидкости, поступающей из смесителя, проводился фотоэлектронным калориметром ФЭК-2м, предварительно отградированном на жидкости смесителя.

На рис. 1 представлена усредненная С-кривая реактора-смесителя диаметром 3,2 м и высотой 7,75 м (эффективный реакционный объем 63,5 м^3), оборудованного рамной мешалкой, скорость вращения которой составляла 17 об/мин.

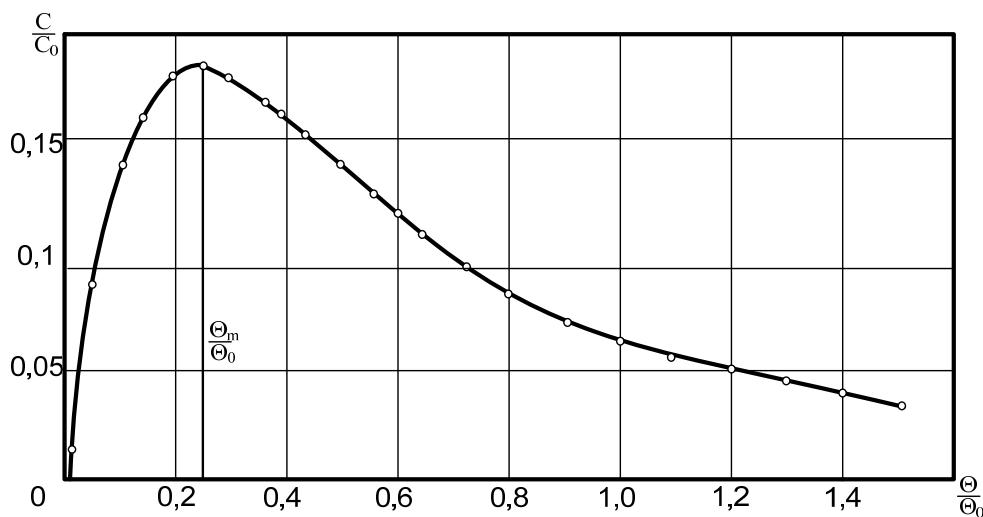


Рис. 1 Усредненная С-кривая реактора-смесителя
диаметром 3,2 м и высотой 7,75 м

Во время эксперимента нагрузка дистилляционной колонны по жидкости составляла 140 $\text{м}^3/\text{час}$, расход известкового молока 52 $\text{м}^3/\text{час}$. Полученная С-кривая была обработана по известной методике [3]; в результате было найдено значение

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

аналога диффузіонного критерія Пекле, характеризуючого степень продольного перемішування рідини в реакторі

$$Pe'_L = \frac{2}{\sigma^2}, \quad (5)$$

де Pe'_L – аналог диффузіонного критерія Пекле;

σ^2 – дисперсія, визначена за рівнянням

$$\sigma^2 = \frac{\bar{\tau}^2}{(\bar{\tau})^2}, \quad (6)$$

де $\bar{\tau}$ – середнє часу перебування трасера в апараті, визначене за рівнянням

$$\bar{\tau} = \frac{\sum \tau_i C_{\phi i}}{\sum C_{\phi i}}, \quad (7)$$

в якому

$C_{\phi i}$ – концентрація трасера в випадковій i -й пробі;

τ_i – час від початку вприску трасера до моменту збору i -ї проби.

$$\sigma^2 = \frac{\sum \tau_i^2 C_{\phi i}}{\sum C_{\phi i}} - \left(\frac{\sum \tau_i C_{\phi i}}{\sum C_{\phi i}} \right)^2. \quad (8)$$

Заданий за рівнянням (5) і параметрами С-кривої критерій Пекле $Pe = 3,99$.

С іншої сторони

$$Pe'_L = \frac{U_L H}{D_L}, \quad (9)$$

де H – висота реакційної зони смесителя, на якому проводилися експериментальне дослідження, м.

За рівнянням (9) визначається коефіцієнт продольного перемішування

$$D_L = \frac{U_L H}{Pe'_L}, \quad (10)$$

для реактора-смесителя, на якому проводився експеримент, $D_L = 0,0145 \text{ м}^2/\text{с}$ при $U_L = 0,00747 \text{ м}/\text{с}$ і $H = 7,75 \text{ м}$.

3. Комп'ютерне моделювання процеса в реакторі-смесителе

Рівняння (1), (2) і (3) аналітичного розв'язання не мають, тому при реалізації математичної моделі реактора-смесителя використовувалися числові методи інтегрування [2], в частності метод Рунге-Кутта четвертого порядку точності, який дає малу похибку і легко программирується для застосування комп'ютерної моделі.

Для їх комп'ютерної реалізації моделі була складена блок-схема розв'язання рівнянь (1), (2), (3) і (4). В блокі 1 вводяться в розрахунок початкові концентрації і температура рідини, потрібна ступінь розкладення хлористого аммонію f_H на виході з реактора, діаметр реактора-смесителя D_M , вивантаження по рідині $L \text{ м}^3/\text{сек}$, початковий крок інтегрування Δh_c і дозволена похибка інтегрування δ . В

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

блоках 5-9 проводится расчет $\Delta\Phi_{ij}$ на i -м шаге интегрирования в i -м пересчете, где $\Phi = \frac{df}{dk}$, в блоках 10-14 производится расчет Δf_{ij} на i -м шаге интегрирования.

Для оценки правильности выбора шага Δh_{ij} применяется двойной пересчет: величину Δf_i вычисляют вначале с некоторым шагом Δh_{j-1} , а затем с двойным шагом Δh_j (блок 16). Если расхождение значений Δf_i , полученных в i -м и j -м пересчете превышают допустимую погрешность (блок 17), шаг интегрирования уменьшают в 2 раза (блок 18) и вновь производят расчет. Если условия в блоке 17 выполняются, осуществляется переход к интегрированию второго дифференциального уравнения системы. В блоках 19-23 рассчитывается ΔT_i на i -м шаге интегрирования ($T = \frac{dt}{dh}$), в блоках 24-28 определяется Δt_i . Далее определяется степень разложения NH_4Cl и температура на $i+1$ -м шаге интегрирования

$$f_{i+1} = f_i + \Delta f_i \quad (\text{блок 29})$$

$$t_{i+1} = t_i + \Delta t_i \quad (\text{блок 30})$$

плотность и теплоемкость жидкости (блоки 31 и 32). В блоке 33 результаты расчета выводятся на печать; в блоке 34 проверяется достижение заданной степени разложения хлористого аммония – если это условие в блоке 34 не выполняется, осуществляется переход к $i+1$ -му шагу интегрирования.

Следует отметить, что на данном этапе реализован алгоритм упрощенной задачи: расходы хлорида аммония и гидроокиси кальция в реакторе были приняты в соответствие со стехиометрией, не учитывалась дополнительная подача пара в реактор, не рассматривался процесс кристаллизации гипса в аппарате. Построение более сложного и более близкого к реальному процессу математического описания – задача дальнейших исследований. В то же время, при реализации упрощенного варианта можно получить определенные практические результаты. Для представления системы дифференциальных уравнений (1-4) в машинном виде и снижения порядка системы вводятся следующие обозначения функций и их производных:

$$y_0 = f_{A1}; \quad y_1 = f_{B1}; \quad y_2 = t_i; \quad y_3 = k_{ti};$$

$$y_4 = \frac{df_A}{dh}; \quad y_5 = \frac{df_B}{dh}; \quad y_6 = \frac{dt}{dh};$$

После подстановки численных значений коэффициентов:

$$C_{A_0} = 114; \quad C_{B_0} = 105; \quad U_L = 0,0074; \quad D_L = 0,0145;$$

$$\rho_L = 1120; \quad C_P = 0,814; \quad q = 55.$$

Система записывается в общем виде:

$$y'_0 = y_4; \quad y'_1 = y_5; \quad y'_2 = y_6; \quad y'_3 = 0,0001775y_6;$$

$$y'_4 = 825517 y_0^2 y_1 y_2 + 0,5152 y_4; \quad y'_5 = 896275 y_0^2 y_1 y_2 + 0,5152 y_5;$$

$$y'_6 = 5677148 y_0^2 y_1 y_2 + 0,5152 y_6.$$

Начальные условия:

$$y_0(0) = 0,02; \quad y_1(0) = 0,01; \quad y_2(0) = 95; \quad y_3(0) = 0,00228;$$

$$y_4(0) = 0; \quad y_5(0) = 0; \quad y_6(0) = 0.$$

Начальное значение аргумента $t_0 = 0$.

Конец интервала интегрирования $M_0 = 0$.

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

Шаг интегрирования $H_0 = -0,25$

Для проверки адекватности модели результаты расчета были сопоставлены с данными экспериментальных исследований рис. 2.

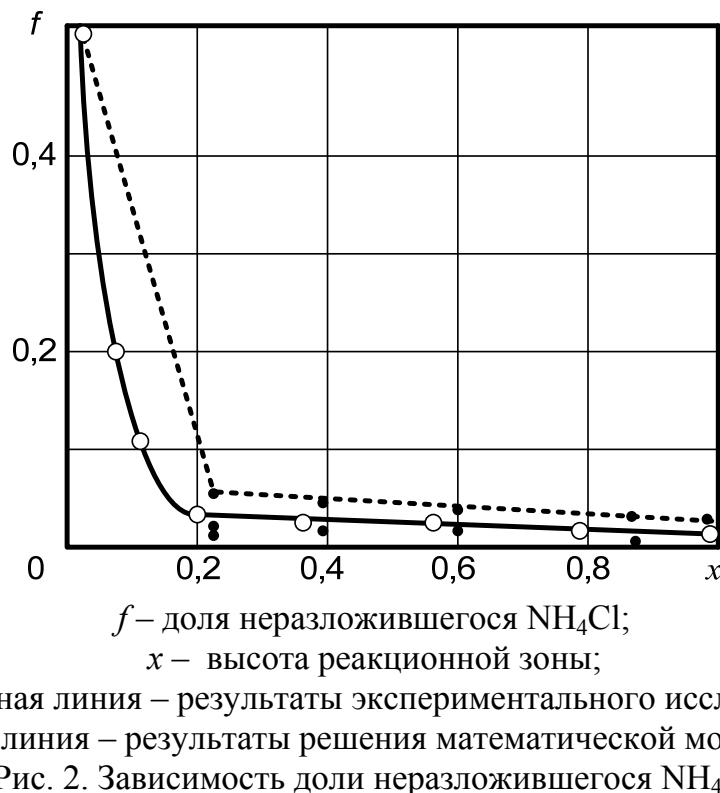


Рис. 2. Зависимость доли неразложившегося NH_4Cl
от высоты реакционной зоны

4. Заключение

В результате анализа полученных данных была установлена сходимость экспериментальных данных с результатами решения математической модели, что позволяет получить вполне удовлетворительные результаты при расчете величины реакционной зоны и считать процесс взаимодействия активной гидроокиси кальция с хлоридом аммония, идущим в кинетической области. В то же время, необходимо также учитывать процесс разложения малоактивной извести, кинетика которого отличается от принятых в данной модели допущений расчета реагирующих компонентов в стехиометрических соотношениях, что свидетельствует о перспективности дальнейших исследований и поиска путей повышения эффективности работы реактора-смесителя отделения дистилляции.

Литература

1. Філоненко Д.В. Шестопалов А.В. Аналіз напрямлений усовершенствування реактора-смесителя отделення дистилляційного производства / Д. В. Філоненко, А. В. Шестопалов // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХПІ», – 2013. – № 26 (999). – С.194–198.
2. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии: учеб.пособие для вузов / В. В. Кафаров. – 2-е изд., перераб. – М.: Химия, 1971.–496с.
3. Мікулин Г.І. Дистилляция в производстве соды [Текст]/ Мікулин Г.І., Поляков И.К. – М.: Госхимиздат, 1956. – 348 с.

УДК 66.095.81

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДИАБАТИЧЕСКОГО
НИТРОВАНИЯ БЕНЗОЛА И ТОЛУОЛА**

Красильникова А. А., Кондратов С. А.

**МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ АДІАБАТИЧНОГО НІТРУВАННЯ
БЕНЗОЛУ І ТОЛУОЛУ**

Красильникова А. О., Кондратов С. О.

**MATHEMATICAL MODELING OF ADIABATIC NITRATION OF BENZENE
AND TOLUENE**

Krasylnikova A., Kondratov S.

Інститут хіміческих технологій

Восточноукраинского национального университета імені В. Даля

г. Рубежнє, Україна

krasina@list.ru

Разработана имитационная компьютерная модель стационарного процесса непрерывного адиабатического нитрования ароматических соединений, сопровождающегося отгонкой части реакционной массы. Исследованы закономерности адиабатического нитрования бензола и толуола.

Ключевые слова: адиабатическое нитрование, бензол, толуол, отходы, компьютерное моделирование, отгонка, имитационная модель

Розроблена імітаційна комп'ютерна модель стаціонарного процесу безперервного адіабатичного нітрування ароматичних сполук, що супроводжується відгонкою частини реакційної маси. Досліджено закономірності адіабатичного нітрування бензolu і толуолу.

Ключові слова: адіабатичне нітрування, бензол, толуол, відходи, комп'ютерне моделювання, відгін, імітаційна модель

A simulation computer model of the stationary process of continuous adiabatic nitration of aromatic compounds, accompanied by distillation of the reaction mass were developed. Regularities of the adiabatic nitration of benzene and toluene were studied.

Keywords: adiabatic nitration, benzene, toluene, waste, computer modeling, distillation, simulation model

Нитробензол и нитротолуолы – важнейшие продукты промышленного органического синтеза, основа для дальнейшего получения полимеров, красителей, лекарственных препаратов, взрывчатых веществ. В настоящее время, с точки зрения экономических показателей и требований экологии, наиболее перспективным методом получения нитросоединений ароматического ряда является адиабатическое нитрование. Сущность метода заключается в том, что процесс нитрования в смеси

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

серная кислота – азотная кислота – вода проводят без отвода выделяющегося тепла, при высокой температуре. Далее за счет выделенного тепла, производят концентрирование отработанной серной кислоты, после чего она возвращается в технологический цикл [1-3].

В настоящее время технология адиабатического нитрования описана более чем в 10 патентах, однако теоретические аспекты технологии не разработаны, что затрудняет проектирование промышленных установок, решение задач оптимизации и автоматического управления технологическим процессом [4-7]. Кроме того, экспериментальное изучение закономерностей непрерывного адиабатического нитрования при достаточно высоких температурах связано с рядом трудностей и повышенной опасностью. Поэтому актуальной проблемой является разработка компьютерной модели, на которой можно было бы исследовать базовые особенности технологического процесса.

Целью настоящей работы является разработка теоретических основ адиабатического нитрования, создание на этой основе имитационной компьютерной модели стационарного процесса и изучение на ней закономерностей адиабатического мононитрования бензола и толуола.

В основу исследований заложены следующие допущения:

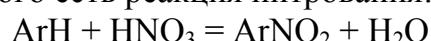
а) считали, что в реакторе непрерывного действия при повышенной температуре реакция нитрования протекает полностью. Ввиду применения на практике избытка углеводорода по сравнению с азотной кислотой, считали, что единственным продуктом является мононитропроизводное;

б) считали, что фазовые равновесия в системе устанавливаются мгновенно;

в) пренебрегали теплопотерями в окружающую среду;

г) реакционную массу рассматривали, как смесь двух несмешивающихся жидкостей: водного раствора серной кислоты и раствора нитропродукта и углеводорода. При этом теплоемкость и давление паров реакционной массы рассматривали, как аддитивную функцию составляющих, а растворы нитропродуктов и углеводородов рассматривали, как идеальные.

При разработке физико-химической модели рассматривали 2 последовательных процесса: нитрование и испарение. В процессе нитрования выделяется количество тепла Q , источниками которого есть реакция нитрования:



и сопутствующие физико-химические процессы (разбавление серной кислоты выделяющейся водой и извлечение HNO_3 из кислотной смеси) [8-9].

Для моделирования процесса испарения использовали следующий алгоритм:

а) непрерывный процесс испарения заменили дискретным с малым шагом h количества молей однократно испаряемых продуктов. Ввиду малого значения шага считали, что при испарении h моль состав паровой фазы оставался постоянным;

б) исходя из состава реакционной массы, рассчитывали ее теплоемкость (C_p), ожидаемую температуру $t_{ож.} = Q/C_p$, температуру кипения ($t_{кип.}$) и состав паровой фазы: мольные доли y_i компонентов (воды, углеводорода, нитропродукта);

в) если выполнялось условие:

$$t_{ож.} - t_{кип.} < \varepsilon = 0,05^\circ\text{C}, \quad (2)$$

свидетельствующее о выравнивании ожидаемой температуры и температуры кипения – расчет прекращали.

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

Если это условие не выполнялось:

г) рассчитывали количества компонентов hy_i , переходящих в паровую фазу и их энталпию H ;

д) пересчитывали состав и количество жидкой фазы и ее теплоту;

е) возвращались на п. б).

Расчеты проводили до тех пор, пока не начнет выполняться условие (1).

Расчет температуры кипения проводили путем решения относительно температуры t нелинейного уравнения:

$$P_{H_2O} + P_1 + P_2 = P_{am}; \quad (3)$$

где P_{H_2O} – давление паров воды над раствором серной кислоты; P_1 , P_2 – давления паров углеводорода и нитропродукта; P_{am} – внешнее давление при котором происходит испарение

Величину P_{H_2O} как функцию состава и температуры получали интерполяцией справочных данных бикубическим сплайном. Давления P_1 и P_2 рассчитывали по уравнению:

$$P_i = \mu_i \cdot \exp\left(A_i + \frac{B_i}{t + C_i}\right) (i=1,2) \quad (4)$$

где μ_i – мольная доля i -го компонента в органической фазе; A_i , B_i , C_i – параметры уравнения Антуана для давления паров i -го компонента.

Было установлено, что рассмотренный алгоритм обладает сходимостью: при уменьшении величины шага h состав и количество смеси в точке, отвечающей выполнению условия (2), стремятся к постоянному значению [10-11].

На модели адиабатического нитрования бензола и толуола выявлены следующие закономерности:

1 Если вести нитрование нитросмесью приготовленной из 99% азотной кислоты, то :

а) С увеличением избытка бензола и толуола наблюдается уменьшение температуры кипения массы и одновременное уменьшение концентрация отработанной серной кислоты.

б) При уменьшении давления в системе с 760 до 200 мм рт. ст. концентрация серной кислоты увеличивается для бензола и толуола с 81 до 84 %, то есть достигается желательная концентрация. При этом наблюдается снижение температуры кипения смеси и в процессе испарения практически весь бензол и толуол, а также большая часть нитропродукта переходят в паровую фазу.

в) При введении в систему нитросмеси, предварительно нагретой до 40°C при проведении процесса под атмосферным давлением для бензола и толуола наблюдается повышение стационарной температуры и увеличение концентрации отработанной кислоты до требуемого уровня.

2 Если вести нитрование нитросмесью приготовленной из 65% азотной кислоты, то теплоты процесса (суммы теплот нитрования и разбавления) достаточно для проведения адиабатического процесса. При уменьшении давления в системе с 760 до 100 мм рт. ст. позволяет вести процесс при температуре близкой к 100°C, а также продуктам оставаться полностью в жидкой фазе, при этом получить отработанную

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

серную кислоту с концентрацией не менее 72%, которую можно использовать для приготовления нитросмеси без дополнительного укрепления.

Полученные результаты могут быть использованы при проектировании опытно-промышленной установки адиабатического нитрования.

Література

1. *Беркман, Б. Е.* Промышленный синтез ароматических нитро соединений и аминов [Текст] / Б. Е. Беркман. // М.: Химия. – 1964. – С. 344.
2. *Жилин, В. Ф.* Синтез и технология нитропроизводных бензола и толуола [Текст] / В. Ф. Жилин, В. Д. Збарский // Рос. хим. Журнал. – 2006. – Т.50, №3. – С. 104-115.
3. *Козлова, О. В.* Эффективность гетерогенных катализаторов газофазного нитрования бензола [Текст] / О. В. Козлова, А. Г. Базанов, Н. Г. Зубрицкая // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2010. – № 8. – С. 52-54.
4. *Jurgen Munnig.* Process for the continuous preparation of nitrobenzene [Текст] / Jurgen Munnig et al. // United States Patent. – Jan. 22, 2013. - №US8,357,827 B2.
5. *Li-Ping Ghen* Toluene mono-nitration in semi-batch reactor [Текст]/ Li-Ping Ghen, Wang-Hua Chen, Ying Liu // Central European Journal of Energetic Materials. – 2008. - №5(2). – p.37-47.
6. *Andreas Rausch.* Process for the preparation of nitrobenzene by adiabatic nitration [Текст] / Andreas Rausch et al. // United States Patent. – Jul. 23, 2009. - №US2009/0187051 A1.
7. *Philip Herkimer Groggins.* Unit Processes in Organic Synthesis [Текст] / Philip Herkimer Groggins. // New York.: McGraw-Hill. – 1988. – p. 1042.
8. *Tadeusz Urbanski.* Chemistry and technology of explosives [Текст] / Tadeusz Urbanski. // Warszawa.: PWN–Polish Scientific publishers. – 1964. – p. 635.
9. *Lenchitz, C.* Thermodynamic properties of several nitrotoluenes [Текст]/ C.Lenchitz, R. W Velicky, G. Silvestro, L. P. Schlosberg // J. Chem. Thermodyn. – 1971. - №3. – p.689-692.
10. *Кондратов, С. А.* Модель адиабатического нитрования ароматических соединений [Текст] / С. А. Кондратов, А. А. Красильникова // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2013. №3/6 (63). – С. 16-21.
11. *Красильникова, А. А.* Моделирование непрерывного адиабатического нитрования бензола [Текст] / А. А. Красильникова, С. А. Кондратов // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2013. №6/6 (66). – С. 15-19.

УДК 66.095.81

**МОДЕЛИРОВАНИЕ НИТРОВАНИЯ БЕНЗОЛА В
РЕАКТОРЕ ИДЕАЛЬНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ**

Кондратов С.А., Аль Хамадани М.Д.

**МОДЕЛЮВАННЯ НІТРУВАННЯ БЕНЗОЛУ У РЕАКТОРІ ІДЕАЛЬНОГО
ПЕРЕМІШУВАННЯ**

Кондратов С.О., Аль Хамадані М.Д.

**THE SIMULATION OF THE NITRATION OF BENZENE IN THE BATH IDEAL
MIXING REACTOR**

Kondratov S., Al Khamadani M.D.

Институт химических технологий

Восточноукраинского национального университета имени В. Даля

г. Рубежное, Украина

kondratovsa@gmail.com

Разработаны математические модели непрерывного процесса нитрования бензола в реакторе идеального перемешивания в стационарном и переходном режимах. Рассмотрены и обсуждены результаты моделирования

Ключевые слова: бензол, нитрование, моделирование, реактор идеального перемешивания

Розроблено математичні моделі безперервного процесу нітрування бензолу в реакторі ідеального перемішування в стаціонарному і переходному режимах. Розглянуто та обговорено результати моделювання.

Ключові слова: бензол, нітрування, моделювання, реактор ідеального перемішування

The mathematical models of a continuous process of the nitration of benzene in the bath ideal mixing reactor in a steady state and transient conditions were created. The results of the simulation was discussed.

Keywords: modeling, benzene, nitration, reactor of ideal mixing

Нитробензол – один из базовых продуктов органического синтеза, основа для дальнейшего получения полимеров, красителей, лекарственных препаратов, взрывчатых веществ. В настоящее время в Украине реализована классическая технология получения этого продукта, основанная на нитровании бензола серно-азотной кислотной смесью со снятием тепла внешним теплоносителем и последующей денитрацией-концентрированием отработанной серной кислоты и возвратом ее в цикл [1]. Современные подходы к совершенствованию технологии промышленного производства базируются на широком использовании компьютерных моделей для выявления закономерностей и оптимизации процессов. Цель настоящей

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

работы – разработка математической модели нитрования бензола, ее компьютерная реализация и исследование на ней закономерностей нитрования в промышленном реакторе.

Модель непрерывного процесса нитрования составлена в виде системы из двух дифференциальных уравнений идеального перемешивания:

$$\begin{cases} \frac{dC}{dt} = \frac{C_0 - C}{\tau} - W(C) \\ \frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau} + \frac{q_p \cdot W(C)}{\rho \cdot C_p} + \frac{Q_{\phi.x.} - Q_{cm}}{v_s \cdot \tau \cdot \rho \cdot C_p} - \alpha(T - T_{mh}) \end{cases} \quad (1)$$

где $\tau = \frac{V}{v}$ – среднее время пребывания массы в системе, c ; V – рабочий объем

реактора, m^3 ; v – суммарная объемная скорость подачи бензола и нитросмеси, $m^3 \cdot s^{-1}$; C_0 , C – концентрации бензола, соответственно, на входе в реактор и на выходе, $kmol \cdot m^{-3}$; $W(C)$ – текущее значение скорости реакции в реакторе, $kmol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$; ρ – плотность реакционной массы; v_s – суммарная объемная скорость подачи реагентов, $m^3 \cdot s^{-1}$; V – рабочий объем реактора, m^3 ; T , T_0 , T_{mh} – соответственно, температура массы в реакторе, на входе в реактор и средняя температура теплоносителя в системе теплосъема, $^\circ C$; q_p – скорость выделения теплоты в процессе нитрования, $Dж \cdot s^{-1}$; Q_{cm} – теплопотери через стенку нитратора; $Q_{\phi.x.}$ – теплота физико-химических процессов (разбавления кислотной смеси водой, выделяющейся в реакции), $Dж \cdot s^{-1}$; $\alpha = \frac{k \cdot F}{\rho \cdot V \cdot C_p}$ – приведенная теплоотдача; k – теплоотдача через систему теплообмена, $Dж \cdot град^{-1} \cdot с^{-1} \cdot м^{-2}$; F – поверхность теплообмена, m^2 ; C_p – удельная теплоемкость реакционной массы.

Первое из них – уравнение материального баланса, второе – уравнение теплового баланса. На разработанной модели были выявлены закономерности пускового периода и стационарного процесса нитрования (рис.1):

1) в пусковом периоде при низкой начальной температуре в реакторе ($20^\circ C$) наблюдается сначала накопление удельного количества азотной кислоты и бензола, проходящее через максимум а затем, при наступлении стационарного состояния, их уменьшение в 3-4 раза. Накопление непрореагировавших бензола и азотной кислоты создает потенциальную опасность неуправляемого протекания процесса. С повышением пусковой температуры наблюдается уменьшение максимальной концентрации непрореагировавших бензола и азотной кислоты, вплоть до полного исчезновения максимума при $60 - 65^\circ C$.

2) Исследовано количество стационарных решений модели. Установлено, что система имеет одно стационарное решение, зависящее от времени пребывания массы в реакторе. С увеличением времени пребывания увеличивается стационарные температура и степень превращения. При этом наблюдается линейная корреляция между стационарной температурой и стационарной степенью превращения на выходе из реактора.

3) Используя статистическое моделирование и экспертное оценивание, исследовано влияние неопределенности в значениях входных параметров, а также уравнения скорости на результат – неопределенность стационарных температуры и

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

степени превращения. Установлено, что неопределенность в выходных параметрах снижается при увеличении концентрации отработанной кислоты до 70 % и времени пребывания выше 600 с. При снижении концентрации отработанной кислоты до 66 % наблюдается значительное возрастание неопределенности степени превращения. Эта неопределенность может быть снижена при увеличении времени пребывания в реакторе до 4000 – 6000 с.

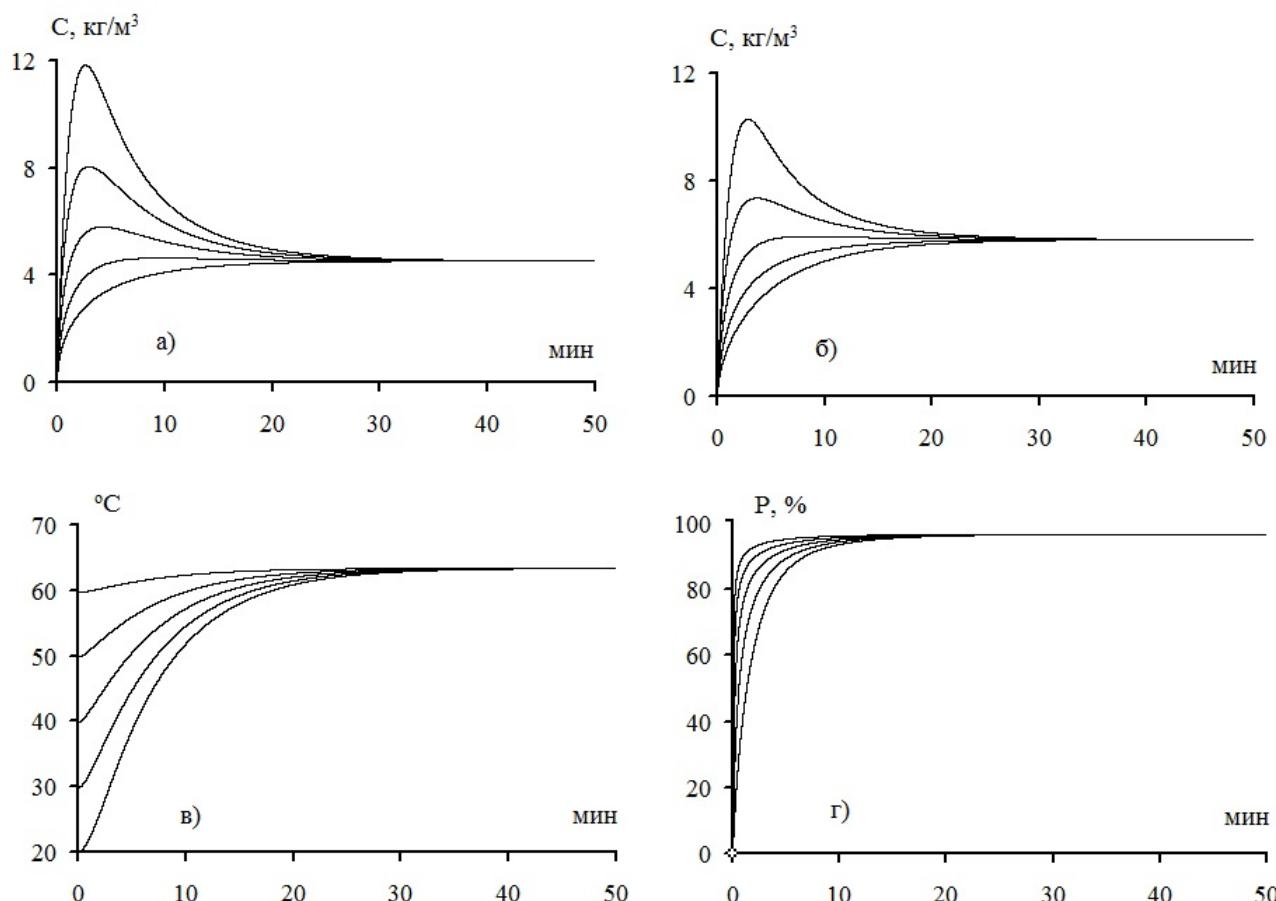


Рис.1. Залежність від часу концентрацій бензола (а) і азотної кислоти (б), температури (в) і ступеня превращення (г) в реакторі нітрування бензола

На основании проведенных исследований сформулированы практические рекомендации для проведения нитрования в промышленном реакторе: пуск процесса следует проводить после предварительного подогрева отработанной кислоты в реакторе до 60-65 $^{\circ}\text{C}$, а оптимальный состав кислотной смеси должен быть таким, чтобы концентрация серной кислоты в отработанной кислоте составляла 70-72 %.

Література

1. Kent and Riegel's handbook of industrial chemistry and biotechnology / ed. J.A.Kent [Text]. – N.Y.: Springer, 2007. – v.1, p. 396.
2. Кондратов С.А. Моделирование пускового периода реактора непрерывного нитрования бензола / С. А. Кондратов, А. Г. Ковган А.Г., М. Д. аль-Хамадани [Текст] // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В.Даля, 2012. – Т. 17 (188) – С. 153–158.

УДК 66.013.512

**УНИФИЦИРОВАННОЕ КОНФИГУРИРОВАНИЕ ХИМИКО-
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ**

Концевой С.А., Годзевич В.И.

УНІФІКОВАНЕ КОНФІГУРУВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ СХЕМ

Концевой С.А., Годзевич В.И.

UNIFIED CONFIGURATION OF CHEMICAL ENGINEERING SCHEMES

Kontsevoi S.A., Godzovich V.I.

**Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт»
serkon157@ukr.net**

Описан способ конфигурирования химико-технологических схем (*XTC*), при котором полученный результат не зависит от исполнителя, использующего предложенное соглашение на перевод текстового или графического не унифицированного представления схемы в унифицированное. Графические программные средства (редактор *yEd*) в сочетании с математическими программами (*SciLab*), использующими XML файлы для обмена данными, позволяют рассчитывать *XTC* в зависимости от её конфигурации.

Ключевые слова: конфигурация схем, унифицированное кодирование, текстовые форматы, визуализация схем, XML, GraphML

Описано спосіб конфігурування хіміко-технологічних схем (*XTC*), при якому отриманий результат не залежить від виконавця, який використовує запропоновану угоду на переклад текстового або графічного не уніфікованого представлення схеми в уніфіковане. Графічні програмні засоби (редактор *yEd*) у поєднанні з математичними програмами (*SciLab*), які використовують XML файли для обміну даними, дозволяють розраховувати *XTC* залежно від її конфігурації.

Ключові слова: конфігурація схем, уніфіковане кодування, текстові формати, візуалізація схем, XML, GraphML

*A method for configuration of chemical engineering schemes (CES) is offered. In this case, the result is independent of the developer and uses the proposed agreement on the translation of a text or a graphic representation of non-unified into a unified scheme. Graphics software (Editor *yEd*) and math program (*SciLab*), using XML files for data exchange, will calculate CES, depending on its configuration.*

Keywords: configuration of schemes, unified coding, text formats, visualization of schemes, XML, GraphML

Введение

В настоящее время инженеру, который занимается разработкой и анализом химико-технологических схем (*XTC*) необходимо иметь возможность создавать и

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

обмениваться базами данных разрабатываемых схем, включающими как их графическое представление, так и расчётные результаты. Однако на данный момент большинство таких схем существуют в графическом формате чертёжных программ (AutoCad), который не интегрирован или слабо интегрирован (посредством VBA) с выполнением расчётов ХТС. Специализированные коммерческие системы предоставляют такую возможность на основе закрытых форматов, но чаще всего не предназначены для компьютерного синтеза на основе неграфического описания технологических схем.

Постановка проблеми

По нашему мнению, для эффективного обмена информацией между разработчиками ХТС (как в открытых, так и коммерческих системах) необходимо использование специализированных открытых компьютерных форматов. При этом схема в таком формате должна быть объективно представляемой в независимости от стиля и технического вкуса разработчика, то есть быть унифицированной. Другими словами, схема, выполненная на основе текстового описания или неунифицированного чертежа разными людьми, будет выглядеть одинаково, а сгенерированные компьютерные описания будут также идентичными. Такая идентичность не только улучшит взаимопонимание между разработчиками, но и позволит вести базы данных по возможным конфигурациям ХТС.

Аналіз ісследований и публикаций

В современных программах всё шире используются унифицированные способы представления различной информации (графической, текстовой, численной) в формате XML и производных от него (GraphML). Однако в случае ХТС отсутствует унифицированный способ их представления, прежде всего в их конфигурационном аспекте: исходя из текстового описания технологических стадий и их последовательности, включая рециклы и байпасы, разные специалисты нарисуют разные схемы, реализующие одно и тоже описание. В контексте кодирования таких схем в XML формате будут получены не идентичные файлы, и чем сложнее схема, тем больше будет возможных вариантов текстового описания. Таким образом, в программах, использующих XML для описания схемы расчёта (например, Xcos SciLab), параметры ХТС будут рассчитываться многократно с одним и тем же результатом. Ещё существенней проблема отсутствия единого представления ХТС при разработке экспертных программ синтеза технологических схем. Без единого подхода в описании схемы программа не сможет различать разные варианты описания одной схемы от действительно разных схем, реализующих одинаковую задачу.

Общепринятым правилом современных расчетов, в том числе и расчетов химико-технологических производств, есть «утаивание» вычислительных процедур через предоставление к услугам пользователя графического интерфейса. Также универсальные программные комплексы (Hysys, ChemCAD и т.п.) для расчета химико-технологических систем не предоставляют информацию о способе сохранения структуры ХТС. Такая закрытость, очевидно, порождает ряд организационных и технических проблем.

После исследования ряда публикаций были выявлены инициативы, направленные на унификацию обмена и представление топологии химико-

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

технологических процессов. В частности, XMLPlant [1], где был использован XML. XML документ состоит из текстовых знаков, и пригоден к чтению человеком и компьютерной обработки для хранения структуры, и CAPEOpen [2] – стандарт обмена данными между программами химико-технологического моделирования. По ряду причин эти инициативы не приобрели фактического признания среди производителей программных комплексов. На рынке есть ряд программных продуктов, которые позволяют рассчитать потоки XTC, но они жестко ограничивают все возможности по обмену данными.

Уніфікація представлених XTC

Нами предлагается унифицированный способ черчения XTC (рис. 1), на основе которого можно создавать как табличные (табл. 1), так и кодированные текстовые описания технологических схем. Далее полученные кодировки переводятся в XML формат или напрямую используются в программах на языках общего или специального назначения.

Таблица 1

Описание XTC в табличном виде

	A	B	C	D
1	Исходная вода	1 ступень ОО	2 ступень ОО	Обессол. вода
2	Рецикл концентрата 1 ст.	Концентрат 1		
3	Рецикл концентрата 2 ст.		Концентрат 2	
4	Отходы	Стоки 1 ст.	Стоки 2 ст.	

В приведённом примере 2-х ступенчатой обратноосмотической (ОО) установки, следует отметить возможность простой текстовой кодировки линий с оборудованием (прописные буквы) и без него (строчные), а рецикл описывается обратной (по алфавиту) последовательностью букв:

1:aBCd;2:ba;3:ca;4:b2c3.

В предлагаемом способе верхняя горизонтальная технологическая линия (уровень 1) представляет собой основной поток (от исходных веществ до основного продукта), выбор которого может определяться из нескольких критериев: производительности, числа аппаратов (если линия с максимальным расходом не очевидна), функциональности (в процессах очистки воды). Выбор критерия «основности» заранее оговаривается. Последовательность следующих уровней определяется очерёдностью ответвления от основной линии, при этом линии с оборудованием идут раньше (выше), чем без него (рециклы и байпасы).

Данный способ представления XTC не всегда эффективно использует пространство чертёжного листа, но позволяет получить одинаковые чертежи и кодировку на их основе, выполненные специалистами на основе текстового описания или неунифицированной схемы. Кроме этого, улучшается формальный контроль схемы по числу уровней для данной технологии и проверка по текстовой кодировке, что существенно в преподавании и при проектировании ответственных технологических участков.

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

Конфигурирования ХТС на основе XML

Рассмотрим программные средства для создания унифицированного представления ХТС с возможностью последующего использования для анализа (расчётов) и выбора оптимальной конфигурации на основе выполненных расчётов.

Для реализации нашей идеи предлагается использовать редактор yEd. Данный редактор хорошо зарекомендовал себя на всех популярных платформах и имеет алгоритмы для автоматической визуализации структуры произвольного графа. Также этот редактор сохраняет информацию в формате GraphML (на основе XML), что позволяет в дальнейшем провести расчет схемы с использованием информации об ее конфигурации.

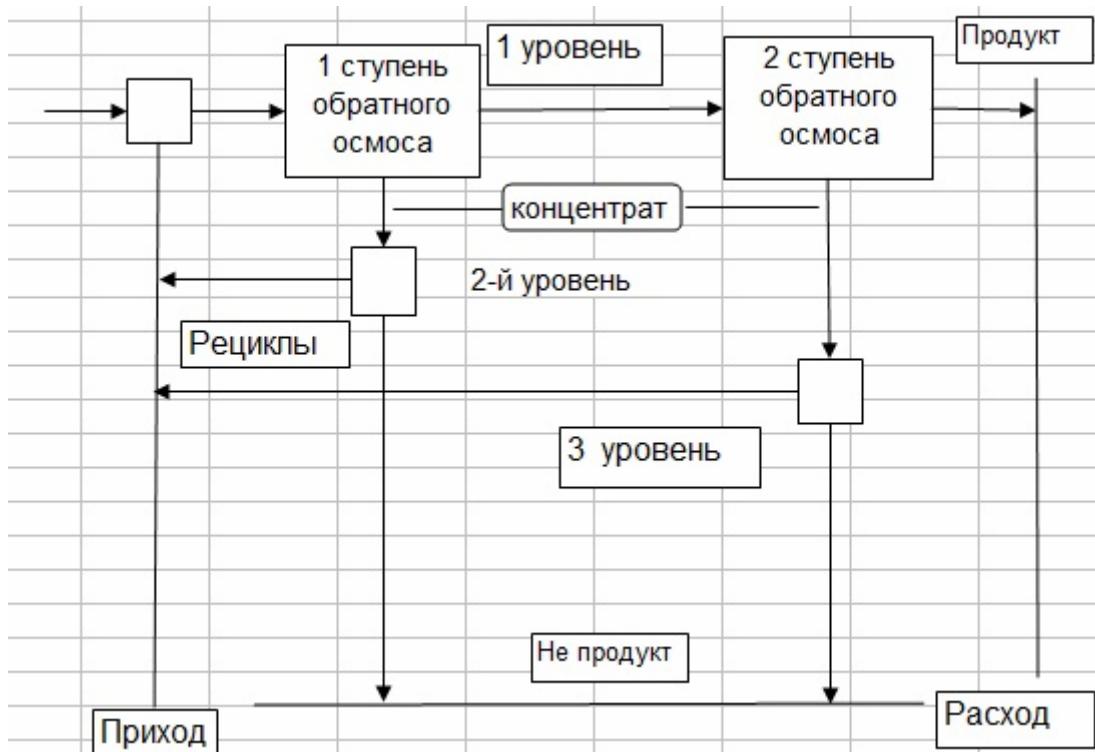


Рис. 1. Схема двухступенчатой ОО установки с рециклом части концентрата (редактор Excel)

Для примера разработанной процедуры покажем созданный в данном редакторе вариант схемы ОО установки (рис. 2).

Кроме топологии схемы водопотребления, примененный инструмент дает возможность задать параметры аппаратов и потоков, которые будут сохранены вместе с конфигурацией указанной схемы (в файле XML). В представленном примере такими параметрами избраны расход и состав входных потоков для 1-й и 2-й стадии обработки воды.

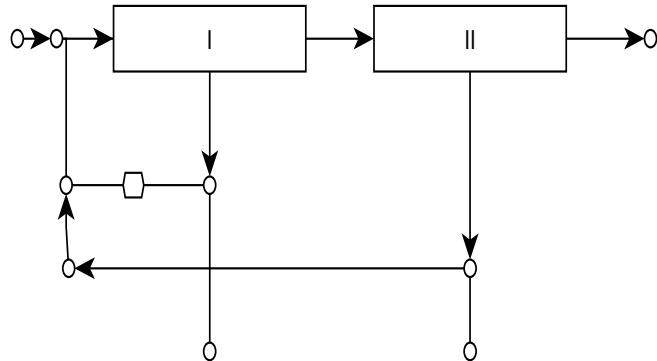


Рис.2. Схема двухступенчатой ОО установки с рециклом части концентратуа
(редактор yEd)

В силу ограниченности места приведем сокращенную запись схемы - фрагмент XML-файла, который описывает одно из рёбер графа:

```
<edge id="e0" source="n0" target="n2">
  <data key="d10">
    <y:ArcEdge>
      <y:Path sx="0.0" sy="0.0" tx="0.0" ty="0.0">
        <y:Point x="85.0" y="112.0"/>
      </y:Path>
      <y:LineStyle color="#000000" type="line" width="1.0"/>
      <y:Arrows source="none" target="standard"/>
      <y:Arc height="0.0" ratio="0.0" type="fixedRatio"/>
    </y:ArcEdge>
  </data>
</edge>
```

В приведённом фрагменте данные топологии выделены жирным начертанием, а данные визуализации – курсивом. Анализируя весь листинг видно, что данные топологии и визуализации частично перемешаны. Это не существенно при дальнейшем программном расчёте схемы, поскольку самая структура формата XML спроектирована так, что позволяет выбрать лишь те данные, которые нужны для конкретного применения.

Для автоматического получения уникального индекса, который будет идентифицировать схему среди других, может быть использована технология XSLT. XSLT (eXtensible Stylesheet Language Transformations) – язык преобразования XML-документов. Спецификация XSLT входит в состав XSL и является рекомендацией W3C.

Описание на основе форматов графов

Представленный выше подход к кодированию ХТС имеет недостаток – избыточную информацию для специалиста в предметной области. С другой стороны, представление на основе таблиц не рационально используют пространство листа при черчении.

Используемые в настоящее время текстовые форматы для кодирования графов лишены первого недостатка, а специализированные программы (бесплатные GraphViz

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

и yEd) имеют разнообразные настройки для отображения заданной конфигурации, что позволяет оптимизировать пространство листа для отображения схемы, что преодолевает минусы табличного представления.

Из форматов графов следует отметить два TGF (Trivial Graph Format) и DOT (расширение .gv или .dot). Формат DOT (GraphViz) прямо не поддерживается в программе yEd, но существуют конверторы DOT в GraphML, с которым работает yEd.

Для представления схемы одноступенчатой ОО установки в DOT-формате используем явное представление смесителя и разделителя в ориентированном графе (неориентированный — graph):

```
digraph osmos1 {  
    «смеситель» -> «мембрана» -> «бак пермеата»;  
    «мембрана» -> «разделитель» -> «смеситель»; // рецикл концентрата  
    «разделитель» -> «бак стоков»;  
}
```

Следует отметить, что последовательность описаний связей в графе является не существенной, т.е. при размещении строки с рециклом концентрата в третьей линии, а не во второй, граф будет отображаться идентичным образом при выборе конкретного стиля отображения. Однако, текстовые представления двух вариантов (после преобразования текстового файла в строку) будут отличаться при использовании компьютерных функций сравнения строк. Следовательно, предложенная унификация представления XTC (последовательность уровней схем) остаётся актуальной и для описанных форматов, поскольку обеспечивает однозначную идентификацию схем и в строчной кодировке.

Выводы

Таким образом, использование предлагаемого подхода представляется полезным для синтеза, расчётов и анализа любых химико-технологических схем. Формат технологических схем на основе таблиц, форматов графов, XML (GraphML) и связанных с ними информационных технологий позволит надёжно верифицировать схемы и открывает доступ к их широкому взаимному обмену, в том числе и на коммерческой основе.

Дальнейшие расчёты с использованием данных о конфигурации схемы и её параметров могут реализовываться на языках общего назначения (Python, VBA), а также в специализированных математических программах (SciLab, MatLab).

Литература

1. Valter James, Stahl David. Technology for Interoperability [Текст]. / N.Y., Wiley, 2009. – 150 с.
2. CAPE-OPEN Laboratories Network (CO-LaN) [Электронный ресурс] / - Режим доступу: <http://colan.org/index-1.html>.

УДК 544.42, 661.56

АНАЛИЗ ОБРАЗОВАНИЯ N₂O В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА НА ПЛАТИНЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Близнюк О.Н., Савенков А.С., Кузнецов П.В., Масалитина Н.Ю.

АНАЛІЗ УТВОРЕННЯ N₂O В ПРОЦЕСІ ОКИСНЕННЯ АМІАКУ НА ПЛАТИНІ З ВИКОРИСТАННЯМ МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ

Близнюк О.М., Савенков О.С., Кузнецов П.В., Масалітіна Н.Ю.

ANALYSIS FORMATION OF NITROGEN (I) OXIDE IN THE OXIDATION OF AMMONIA ON PLATINUM WITH MATHEMATICAL MODELS

Blyznyuk O.N., Savenkov A.S., Kuznetsov P.V., Masalitina N.U.

Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина,
onbliznjuk@ukr.net

Проведен анализ образования N_2O и предложена кинетическая модель процесса окисления аммиака до NO на катализаторе на основе металлов платиновой группы с учетом образования N_2O , H_2O , N_2 и физико-химических свойств аммиачно-воздушной смеси и нитрозного газа, которую можно рекомендовать для расчетов реакторов окисления аммиака.

Ключевые слова: окисление аммиака, катализатор, кинетическая модель

Проведено аналіз утворення N_2O і запропоновано кінетичну модель процесу окиснення аміаку до NO на каталізаторі на основі металів платинової групи з урахуванням утворення N_2O , H_2O , N_2 та фізико-хімічних властивостей аміачно-повітряної суміші та нітрозного газу, яку можна рекомендувати для розрахунків реакторів окиснення аміаку.

Ключові слова: окиснення аміаку, каталізатор, кінетична модель

Formation of nitrogen (I) oxide in the ammonia oxidation are analyzed. Kinetic model of ammonia oxidation to NO on platinum group metals (PGM)-based catalysts allows for N_2O , H_2O and N_2 creation and physico-chemical properties of ammonia/air mixture and nitrous gas has been developed, which may be recommended to use in catalyst ammonia oxidation reactor design.

Keywords: ammonia oxidation, catalyst, kinetic model

Введение

В настоящее время единственным промышленным способом получения азотной кислоты является каталитическое окисление аммиака кислородом воздуха с последующим поглощением полученных оксидов азота водой. Процесс производства азотной кислоты включает в себя несколько стадий:

- 1) контактное окисление аммиака кислородом воздуха;
- 2) абсорбцию оксидов азота водой с образованием азотной кислоты;

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

3) каталитическую очистку хвостовых газов.

Суммарный процесс можно представить в виде уравнения:

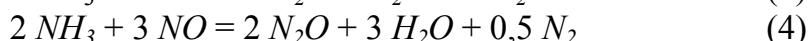


Стадия окисления аммиака определяет показатели всего производства азотной кислоты, расходные коэффициенты по аммиаку, вложения катализатора на основе металлов платиновой группы (МПГ), энергетические возможности технологических схем. В последнее время для процесса разработаны новые пакеты платиноидных катализаторных сеток, отработаны технологические режимы, созданы математические модели, позволяющие рассчитать реактор окисления аммиака, в широком интервале изменения параметров [1–6].

Постановка задачи

Одновременно было выявлено, что наряду с оксидом азота (II), при высокотемпературном окислении аммиака образуется от 2,8 до 3,8 кг N_2O на тонну HNO_3 , в зависимости от степени конверсии NH_3 . Международные соглашения обязывают уменьшить выбросы N_2O в технологии азотной кислоты не более 1,85 кг/г 100% HNO_3 (1 т N_2O эквивалентны 310 т CO_2) [5-7]. Исходя из этого нами было, проведены исследования возможностей уменьшения образования N_2O в процессе окисления аммиака на металлах платиновой группы (МПГ) под давлением 0,786 МПа. Катализатор: $Pt - 90\%$; $Rh - 10\%$; $D_{\text{пр}} = 0,072 \cdot 10^{-3}$ м.

Закись азота N_2O образуется в производстве HNO_3 как нежелательный продукт при каталитическом окислении аммиака по следующим химическим реакциям



Анализ исследований

Исследования проводились проточным методом на укрупненной лабораторной установке, позволяющей моделировать промышленные условия под давлением. Была определена концентрация N_2O и степень окисления аммиака в N_2O в зависимости от следующих технологических параметров:

температуры, К: 1073; 1123; 1173, 1223;

времени контакта, $\tau \cdot 10^4$, с: 0,5 – 1,0 – 1,5 – 2,0 – 2,5;

линейной скорости (н. у.), м/с: 2 – 4 – 6 – 8 – 10.

Результаты исследования зависимости выхода N_2O от времени контакта приведены на рис. 1.

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

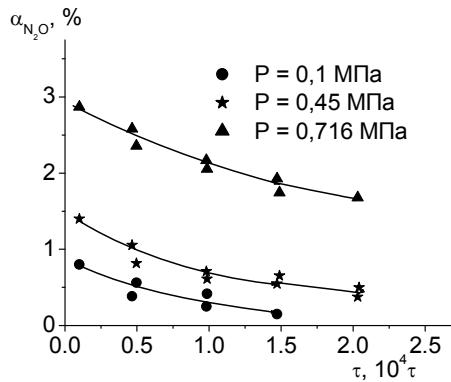


Рис. 1. Зависимость степени окисления NH_3 в N_2O от времени контактирования; $T = 1123$ К

Из характера кривых видно, что увеличение времени контакта приводит к уменьшению выхода оксида азота (I). Это связано с увеличением выхода основного продукта окисления аммиака – оксида азота (II). При малых временах контакта, из-за высокой нагрузки по аммиаку на катализатор, создаются условия для адсорбции аммиака и его превращения в оксид азота (I). Повышение времени контакта, или увеличение числа контактных сеток уменьшает напряженность катализатора, и создаются условия для направления процесса в сторону целевой реакции образования оксида азота (II).

Увеличение времени контакта приводит к уменьшению выхода N_2O . Это связано с увеличением целевого продукта NO .

Влияние линейной скорости на выход оксида азота (I) приведено на рис. 2.

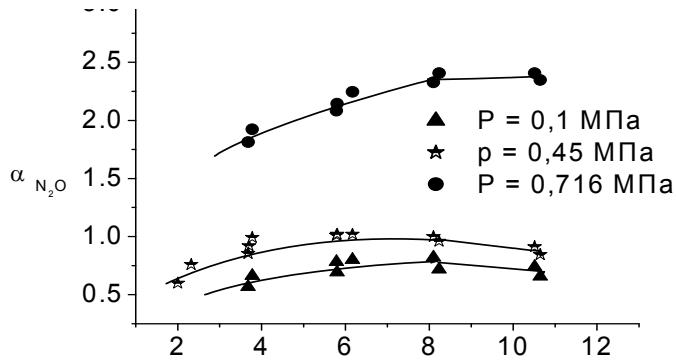


Рис. 2. Зависимость степени окисления NH_3 в N_2O от линейной скорости, м/с; $T = 1123$ К

Полученные данные подтверждают, что реакция окисления аммиака – быстрый процесс, протекающий в области внешней диффузии, и поэтому линейная скорость газового потока при постоянном времени контакта оказывает влияние на выход оксида азота (I). Увеличение линейной скорости улучшает массообмен между поверхностью катализатора и компонентами аммиачно-воздушной смеси, и при определенных величинах коэффициентов обмена выход оксида азота (I), при прочих равных параметрах, достигает максимального значения и далее не меняется.

Повышение температуры от 1123 до 1223 К приводит к уменьшению выхода оксида азота (I) (рис. 3).

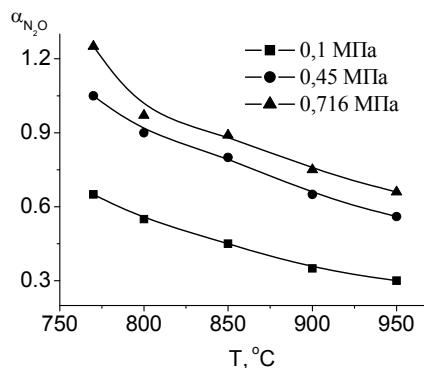


Рис. 3. Залежність ступеня окислення NH_3 в N_2O від температури

При високих температурах платиноїдні сетки в избытке покриты кислородом, и на них происходит селективное окисление аммиака в оксид азота (II) за счет подавления побочных конкурирующих реакций.

Для поддержания высокого выхода оксида азота (II) при ведении процесса под давлением и обеспечения минимальных потерь аммиака в виде оксида азота (I) необходимо поддерживать оптимальные линейные скорости газового потока (2 – 4 м/с), повышенные температуры катализа (1150 – 1190 К) и время контакта ($1,3 \cdot 10^{-4}$ – $1,7 \cdot 10^{-4}$) сек.

При високих температурах платиноїдні сетки в избытке покриты кислородом и на них происходит селективное окисление до NO за счет снижения выхода N_2O . Увеличение линейной скорости улучшает массообмен между поверхностью катализатора и компонентами АВС, что и повышает выход N_2O до определенного предела.

С учетом полученных экспериментальных данных был рассчитан материальный баланс промышленного процесса окисления аммиака в агрегате азотной кислоты под давлением 0,716 МПа. $G_{HNO_3} = 15000$ кг/час, $C_{NH_3} = 10,5\%$ об., $\alpha_{NO} = 1\%$, $\alpha_{N_2O} = 1,5\%$. В результате расчета материального баланса процесса окисления аммиака по разработанной компьютерной программе установлено:

- При $\alpha_{N_2O} = 0,5\% : C_{N_2O} = 0,03\%$ об., $G(N_2O / HNO_3) = 1,88$ кг N_2O /т HNO_3 ;
- При $\alpha_{N_2O} = 1,0\% : C_{N_2O} = 0,05\%$ об., $G(N_2O / HNO_3) = 3,77$ кг N_2O /т HNO_3 ;
- При $\alpha_{N_2O} = 1,5\% : C_{N_2O} = 0,08\%$ об., $G(N_2O / HNO_3) = 5,7$ кг N_2O /т HNO_3 .

Полученные экспериментальные данные по образованию N_2O и расчеты материального баланса процесса окисления NH_3 в агрегатах 0,716 МПа были обработаны с помощью предложенной математической модели с учетом N_2O . Впервые для расчета была введена реакция окисления NH_3 до N_2O ($\alpha_{N_2O} = 0,5 – 2,5\%$).

Стехіометрический базис маршрутів реакції окислення аммиака для платиноїдного катализатора має вид:



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



Скорости по маршрутам (5–8) были описаны выражениями:

$$v_1 = k_1 \cdot P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{O}_2}^{0.5} \quad (9)$$

$$v_2 = k_2 \cdot P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{O}_2} \quad (10)$$

$$v_3 = k_3 \cdot P_{\text{NH}_3} \quad (11)$$

$$v_4 = k_4 \cdot P_{\text{N}_2\text{O}}, \quad (12)$$

где: k_1, k_2, k_3, k_4 – константы скоростей по маршрутам.

Кинетическая модель реакции, связанная с расходованием аммиака и образованием NO имеет следующий вид:

$$v_{\text{NH}_3} = -k_1 P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{O}_2}^{0.5} - k_2 P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{O}_2} - k_3 P_{\text{NH}_3} \quad (13)$$

$$v_{\text{NO}} = k_1 P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{O}_2}^{0.5} - k_4 P_{\text{NO}}^2 \quad (14)$$

$$v_{\text{N}_2\text{O}} = k_2 P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{O}_2}. \quad (15)$$

Математическое описание процесса окисления аммиака в слое катализатора представлено следующими выражениями:

$$\frac{dx_i}{d\tau} = \frac{\beta_i \cdot S_{y\partial}}{10^4 \cdot y_{0i}} \cdot (y_i - y_{is}) \quad (16)$$

$$\frac{dx_n}{d\tau} = \frac{\beta_n \cdot S_{y\partial}}{10^4 \cdot y_{0i}} \cdot (y_n - y_{ns}), \quad (17)$$

где: $i=1, 2$; x_i – степень превращения NH_3 и O_2 ;

$n = 3, 4, 5, 6$ – количество молей $\text{NO}, \text{H}_2\text{O}$, мол. доли;

$\text{N}_2\text{O}, \text{N}_2$ – образовавшихся из одного моля аммиака;

y_{0i} – начальная мольная доля NH_3 и O_2 в смеси;

y_i, y_{is} – текущая мольная доля NH_3 и O_2 в объеме и на поверхности катализатора.

Концентрацию веществ на поверхности катализатора определяли из следующей системы уравнений:

$$\frac{\beta_i \cdot P}{R \cdot \tau} (y_i - y_{is}) = \sum_{j=1}^4 V_{ij} \cdot v_j \quad (18)$$

$$\alpha(T_s - T_0) = \sum_{j=1}^4 H_j \cdot v_j \quad (19)$$

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

$$y_{6S} = 1 - \sum_{i=1}^5 y_{is}, T_s = \text{const}, \quad (20)$$

где: $i=1, 2, 3, 4, 5, 6$ – $NH_3, O_2, NO, H_2O, N_2O, N_2$;

T_0 – температура смеси в газовом объеме;

T_s – температура поверхности катализатора;

r_j – скорость реакции по j -му маршруту (реакции 5–8);

ΔH_j – тепловой эффект реализации по j -му маршруту;

α – коэффициент теплопередачи от сеток к газовому потоку, $\text{кДж}/\text{м}^2 \cdot \text{кг}$.

Выводы

По разработанной математической модели проведен расчет степеней окисления аммиака на платиноидных катализаторах в NO, N_2O, N_2 с учетом физико-химических свойств газовой смеси. Предложенную кинетическую модель можно рекомендовать для расчетов реакторов окисления аммиака.

Литература

1. Савенков А. С. Каталитические свойства поверхности платины в реакции окисления аммиака и математическое моделирование процесса // Каталитические и массообменные процессы под давлением в технологии неорганических веществ. – Харьков: Основа, 1993. – С. 46–63.
2. Бесков В. С., Бруштейн Е. А., Головня Е. В. Моделирование процесса окисления аммиака на платиноидных сетках // Катализ в промышленности. – 2008. – № 2. – С. 31–36.
3. Бесков В.С., Вяткин Ю.Л., Савенков А.С. Теоретическая оптимизация реакции окисления аммиака // Теоретические основы химической технологии. – 1980. – Т. 14, № 3. – С.442–445.
4. Бесков В.С., Кузенков А.П., Новиков Э.А. и др. Математическая модель промышленного реактора окисления аммиака на платиноидном катализаторе // Химическая промышленность. – 1977. – № 9. – С. 691–693.
5. Близнюк О.М., Савенков А.С., Яковишин В.О., Масалітіна Н.Ю., Огурцов О.М. Утворення N_2O в технології нітратної кислоти // Хімічна промисловість України. – 2010. – №3(98). – С. 3–7.
6. Cybulski A., Moulijn J.A., Stankiewicz A. Novel. Concepts in Catalysis and Chemical Reactors. – WILEY-VCH – 2010 – 372 p.
7. Vannice M.A. Kinetics of Catalytic Reactions. – Springer – 2005 – 240 p.

УДК 66.023.2

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ В МІКРОРЕАКТОРІ

Мірошниченко Ю.А., Безносик Ю.О.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ В
МИКРОРЕАКТОРЕ

Мирошниченко Ю.А., Безносик Ю.А.

MODELLING OF PROCESSES OF CHEMICAL TECHNOLOGY IN
MICROREACTOR

Miroshnychenko Yu., Beznosyk Yu.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут», Київ, Україна
Julianna@ukr.net

В даній роботі проведено огляд літературних даних по застосуванню мікроструктурних реакторів для оптимізації хіміко-технологічних процесів та реакцій, детальний опис яких можливий з використанням сучасних методів та засобів моделювання. На основі встановлених техніко-економічних переваг мікросистемних пристрій доведено доцільність їх впровадження у виробництво.

Ключові слова: мікрореактор, структурований реактор, мікроканал, кінетика, моделювання

В данной работе проведен обзор литературных данных по применению микроструктурных реакторов для оптимизации химико-технологических процессов и реакций, детальное описание которых возможно с использованием современных методов и средств моделирования. На основе установленных технико-экономических преимуществ микросистемных приборов доказана целесообразность их внедрения в производство.

Ключевые слова: микрореактор, структурный реактор, микроканал, кинетика, моделирование

In this paper an overview of published data on the application of microreactors for the optimization of chemical processes and reactions, detailed description of which is possible with the use of modern techniques and modelling tools, was performed. Based on the technical and economic advantages of microsystem devices, it has been proved the expediency of their implementation in the manufacturing.

Keywords: microreactor, structured reactor, microchannel, kinetics, modeling

Вступ

Зрушення технічного прогресу в область мікротехнологій являється пріоритетним напрямком дослідження для багатьох галузей науки й виробництва (рис. 1) [2]. В наш час застосування мікроструктурних реакторів замість традиційних

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

апаратів являється новим альтернативним підходом, який інтенсивно розвивається в багатьох наукових центрах США, Канади, Нідерландів, Німеччини, Швеції [9]. Тут було проведено дослідження процесів і реакцій у мікрореакторах та створено довідники з детальним описом методик виконання експериментів. При цьому науковий та практичний інтерес полягає в можливості оптимальної організації різних процесів хімічної технології. Реалізація даних процесів у мікрореакційній системі вимагає попереднього математичного моделювання операцій, що надає значні технологічні та економічні переваги.



Рис. 1. Галузі застосування мікроструктурних реакторів [2]

Постановка задачі

Вивчення технологічних характеристик мікроструктурного реактора для розробки математичної моделі хімічного процесу та проведення теоретичного експерименту.

Загальна характеристика мікроструктурного реактора. Мікроструктурними реакторами називають хімічні апарати, внутрішні розміри яких менші 1 мм [1]. Характерні розміри внутрішніх каналів у мікроструктурних реакторах знаходяться в діапазоні від мікрометра до міліметра (табл. 1).

Таблиця 1
Порівняння розмірів внутрішніх каналів макро-, мікро- і наноприладів [8]

Параметр	Макро	Мікро	Нано
Діапазон розмірів	$(1 \div 10^{-3})\text{м}$	$(10^{-3} \div 10^{-6})\text{м}$	$(10^{-6} \div 10^{-9})\text{м}$
Одиниці вимірювання	1 мм	1 мкм	1 нм
Відношення величини робочої поверхні до об'єму	$100\text{-}1000\text{ м}^2/\text{м}^3$	$10000\text{-}50000\text{ м}^2/\text{м}^3$	$\sim 100000\text{ м}^2/\text{м}^3$

Основні переваги мікрореакційних систем. Мікрореактори відіграють важливу роль в подальшому розвитку хімічного машинобудування в мікромасштабі, тоді як хімізм, механізм реакції в значній мірі залишається незмінним. Тому їх

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

головна особливість – покращення режиму руху потоку та забезпечення інтенсифікації масо- і теплопереносу [1]. Серед ключових переваг мікрореакційної техніки виділимо такі:

1. Зменшення лінійних розмірів.

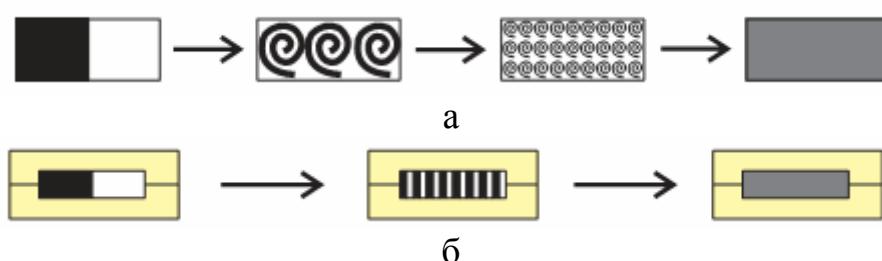
В результаті зменшення лінійних розмірів системи, рушійні сили для масо-, теплопереносу чи дифузійного потоку в розрахунку на одиницю об'єму чи одиницю поверхні зростають [1]. У зв'язку з цим при масштабуванні виникає проблема відводу теплоти реакції, особливо для сильно екзотермічних та швидкопротікаючих реакцій. Оскільки коефіцієнт теплообміну обернено пропорційний діаметру каналу, то в мікроструктурних реакторах з мікроканалами, ширина яких зазвичай знаходиться в діапазоні 50-500 мкм, а стінка між каналом для проведення реакції і каналом теплопереносу при необхідності може бути зменшена до 20-50 мкм, він досягає величини до 25000 Вт/м²·К. Отримане значення коефіцієнта, виміряне в мікропристроях, перевищує, у крайньому разі, на один порядок значення, що відповідають стандартним теплообмінним апаратам [11]. Максимально ефективний теплообмін повинен забезпечувати миттєве нагрівання та охолодження реакційних сумішей, підтримуючи ізотермічні умови реакції в усіх точках системи.

2. Збільшення відношення величини поверхні до об'єму.

В результаті зменшення розмірів мікроканалів відношення величини поверхні до об'єму помітно зростає. Як показано в табл. 1, специфічна поверхня каналів мікрореактора перевищує поверхню стандартних приладів більше, ніж у 50 разів. Це може бути використано для інтенсифікації процесів, наприклад, у каталітических газофазних реакторах, де внутрішні стінки апарату покривають активною речовиною.

3. Зростання коефіцієнта масопереносу.

Основною відмінністю мікроструктурних реакторів від стандартних об'ємних полягає в ламінарності руху потоків рідин та газів, що визначається числом Рейнольдса [2; 5]. Застосування капілярів дозволяє досягти практично ідеального перемішування реагентів за рахунок повторного циркуляційного перемішування крапель рідини під впливом тертя сегментованої рідини об стінки мікроканалів (рис. 2) [5, 7].



4. Багатократне збільшення числа елементів.

Характерною властивістю мікроструктурних приладів є багатократне повторення основних елементів. Вони можуть працювати як послідовно, що застосовується в приладах попереднього відбору, так і паралельно, використовуючи спільну лінію живлення [1].

5. Гнучкість виробництва.

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

На відміну від кластичних виробничих установок, збільшення продуктивності мікрореакторів досягається не за рахунок збільшення їх розмірів, а шляхом збільшення кількості установок [6]. Сполучення окремих приладів виконується з допомогою каналів та зон з рівним розподілом потоку. Зростання числа установок гарантує, що бажані характеристики основного приладу зберігаються при зростанні загального об'єму системи.

6. Безпека та екологічність.

Мінімальна кількість реакційної суміші в мікрореакторі мінімізує небезпеку вибуху при проходженні термічно складних реакцій. Тому структуровані мікрореактори неперервної дії називають глобальним рішенням екологічних проблем для хімічних процесів та технологій. Також важливу роль відіграє значне зменшення кількості реагентів, як для лабораторних досліджень, так і при масштабуванні та масовому виробництві.

Практичне впровадження мікрореакторів у виробництво. На основі розглянутих переваг можна виділити області, в яких мікроапарати являються серйозними конкурентами традиційного хімічного обладнання [5]:

- лабораторні установки – для підвищення точності вимірювань;
- виробництво речовин та матеріалів (в тому числі наноматеріалів) – для досягнення тонкого дозування реагентів, забезпечення швидкого та ефективного перемішування в малих об'ємах;
- мобільні установки – завдяки значному зменшенню масогабаритних характеристик;
- крупнотоннажне хімічне виробництво – покращення ряду показників: якість перемішування, ефективність тепло- та масопереносу, селективність реакції та вихід, час проходження процесу.

Так, у 1995 році мікрореакційна техніка була вперше використана в промислових хімічних лабораторіях. О.Верц та ін. [1] описали неповне окиснення спирту в альдегід, що дозволило розробити цей процес у промисловому масштабі. Пізніше Я.Я. Лероу та ін. провели ряд каталітичних газофазних реакцій в лабораторіях DuPont для дослідження високотемпературних, небезпечних, каталітичних та фотохімічних газорідинних процесів [1].

Для дослідження ефективності технології неперервних проточних реакторів ОАО «Татнефтехімінвест-Холдинг» та компанією Wingspeed AG (Німеччина) було створено лабораторну установку неперервної дії MR-Lab [5]. Дане обладнання призначено для дослідної роботи на мікроструктурних реакторах в вищих та середніх спеціальних навчальних закладах хімічного спрямування. Для вузів з поглибленим вивченням хімії та хімічної технології з метою фундаментальних досліджень було запропоновано автоматизовану установку модульного типу Qmix [5].

В наш час багато відомих європейських і американських хімічних та фармацевтичних компаній активно впроваджують нову передову технологію для багатотоннажного виробництва [1; 5]:

- Degussa, Німеччина (оксид пропілену до 50 000 т/год);
- Eurodyn G mbH, Німеччина (нітрогліцерин, до 16 000 т/год);
- Xi'an Huian Chemical , Китай (нітрогліцерин для медицини, 120 т/год);
- Siemens Axiva, Німеччина (поліакрилат, 2000 т/год);

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

- DSM Fine Chemicals, Австрія (вітамін D, 100 т/год);
- Synthacon GmbH, Німеччина (ряд продуктів тонкого органічного синтезу, до 200 т/год);
- Sigma Aldrich GmbH, Швейцарія (ряд продуктів тонкого органічного синтезу, до 20 т/год);
- Clariant, Німеччина (пігменти, 10 т/год);
- Schering, Німеччина (синтез стероїдів, 15 кг/день).

Підходи до моделювання процесів у мікрореакторі. Для усунення проблем, які виникають при проектуванні та оптимізації структури мікрореакторів, важливим аспектом є детальний опис процесів та реакцій, що відбуваються в робочому середовищі. Однак, вимірювання всередині самих реакторів у випадку малорозмірних пристрій стає складним завданням, яке успішно вирішується шляхом математичного моделювання кінетики хімічних процесів. Попередній розрахунок з використанням сучасних програмних засобів дозволяє передбачити умови проведення дослідів, виконати планування експерименту і, таким чином, значно зменшити об'єм експериментальних робіт, витрату матеріалів та часу [1].

Але на даний час у літературі присутня обмежена кількість інформації про методи та підходи теоретичного дослідження мікрореакційних систем. Тому дана задача є актуальною і потребує детального вивчення. Так, у роботі [4] розроблено математичну модель мікрореактора, що описує гідродинамічні особливості процесу змішування реагентів та перенесення маси, з урахуванням перебігу хімічної реакції (на прикладі реакції омилення етилацетату). Система рівнянь була вирішена чисельним методом кінцевих елементів з використанням програмного продукту ANSYS (CFX).

Оцінку молекулярного змішування двофазного рідинного потоку в середовищі мікроканалів було проведено в [13] шляхом вирішення рівнянь Нав'є-Стокса та рівнянь конвекції-дифузії з використанням комерційного програмного пакету COMSOL Multiphysics (версія 3.1).

Для аналізу складних реакцій в багатофазних системах в роботі [10] було запропоновано плівкову модель для швидких реакцій на межі поділу фаз газ-рідина та модель мікрозмішування в об'ємі. Тут авторами при моделюванні було застосовано підхід Ейлера-Лагранжа, реалізований у відкритому для вільного доступу ресурсі – CFD-пакет «OpenFOAM».

У джерелі [12] наведено порівняння моделей руху потоків реагентів за ендо- та екзотермічних умов у режимі прямо- і протитечії в каталітичному мікрореакторі. До складу моделей входили рівняння матеріального, теплового та імпульсного балансів, а також рівняння перетворення реагентів і кінетичні рівняння реакцій, що відбувалися в системі. Реакційну систему було змодельовано в стаціональному режимі з використанням програмного забезпечення COMSOL Multiphysics (Comsol, Inc., версія 3.3a).

Боровинською К.С. було представлено спеціально розроблений комплекс програм Kinetic для побудови кінетичних моделей процесів, що відбуваються в мікрореакторах, коли лімітуючою стадією є кінетика реакції. У дисертації [1] наведено математичну модель рідкофазного процесу алкілювання фенілацетонітрилу, запропоновано модифіковані методи знаходження інтервальних оцінок кінетичних параметрів та проведено пошук оптимального режиму ведення процесу.

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

На основі хоч і нечисленних, але грунтовних, теоретичних досліджень різних процесів у мікроструктурному реакторі стало зрозуміло, що макроскопічна характеристика руху робочого середовища як неперервного середовища стає неповноцінною і вимагає застосування мікрокопічного підходу, що описує взаємодію на молекулярно-кінетичному рівні [3]. Тому повноцінна модель повинна включати рівняння матеріального та теплового балансів для прогнозованої системи, базові рівняння для фізичних параметрів перетворення реагентів, а також кінетичні рівняння для реакцій, що відбуваються в системі:

$$\begin{cases} \sum G_i = 0 - \text{матеріальний баланс}; \\ \sum Q_i = 0 - \text{тепловий баланс}; \\ \frac{dX_i}{d\tau} = k C_A^m C_B^n - \text{кінетика хімічних реакцій}; \\ \frac{\partial Y_i}{\partial Z} = f(\text{Re}, \text{Pr}, \text{Ar} \text{ і т.д.} - \text{гідродинаміка}). \end{cases}$$

Така система включає набір рівнянь різного типу, від лінійних до диференціальних рівнянь в частинних похідних, і потребує спеціальних математичних методів для вирішення конкретних задач. Крім того, важливим етапом моделювання є визначення граничних умов та встановлення припущень [12]. При цьому повна модель процесу може виявитися занадто складною для розв'язку. В такому випадку доцільним є застосування спеціальних засобів моделювання із залученням сучасних комп'ютерних технологій. На сьогодні існує багато успішних комерційних пакетів для моделювання складних хімічних процесів, найбільш відомими з яких є Aspen HYSYS, Aspen Plus, ANSYS, CHEMCAD, Pro II, Mathcad, COMSOL Multiphysics.

Висновки

Мініатюризація реакторів є серйозним кроком у розвитку сучасної хімічної технології. За рахунок малих поперечних розмірів каналів мікросистем радикальним чином змінюється співвідношення силових, енергетичних та масових потоків. Зокрема, послаблюється роль масових (об'ємних) факторів (гравітаційні, відцентрові, інерційні сили) та зростає роль поверхневих сил (капілярних, в'язких). Це зміщення балансу потоків можна регулювати шляхом математичного моделювання процесів, і таким чином вдається багаторазово інтенсифікувати процеси для створення комбінацій технологічних умов, які є не можливими у звичайному обладнанні, а також для отримання унікальних продуктів та матеріалів.

Література

1. Боровинская, Е.С. Математические модели и комплексы программ для исследования и оптимизации жидкофазных реакций в микрореакторах [Текст] : дис. канд. тех. наук / Е.С. Боровинская. – Санкт-Петербург, 2008. – 190 с.
2. Гербст, А. Микрореакторы и нанотехнологии [Текст] / А. Гербст, В.Е. Шудегов, Р.С. Ярулин, Л.В. Наземцев // Нанотехнологии. Экология. Производство. – 2012. - №3 (16). – С. 78-82.

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

3. Лобур, М.В. Методи і засоби проектування мікропотокових МЕМС типу lab-on-chip [Текст] / Лобур М.В., Матвійків О.М., Дмитришин Б.Б., Файтас О.І. // Львівська політехніка. – 2010. – с. 109-114.
4. Хайдаров, В.Г. Математическое моделирование режимов течения потока в микроструктурных системах [Текст] : дис. к. тех. наук / В. Г. Хайдаров. – Санкт-Петербург, 2013. – 125 с.
5. Яруллин, Р. Непрерывные проточные микрореакторы [Текст] / Р. Яруллин, А. Гербст // Микрореакторы и нанотехнологии. - 2012. – С. 44-49.
6. Ehrfeld, W. Encyclopedia of Industrial Chemistry [Text] / W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe // Wiley–VCH: Weinheim. – 1999. – 583 p.
7. Ehrfeld, W. Microreactors. New technology for modern chemistry [Text] / W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe. – Weinheim : Wiley–VCH Verlag GmbH, 2000. - 651 p.
8. Herwing, H. Flow and heat transfer in micro systems [Text] / H. Herwing // Angew. Math. Mech. – 2002. – Vol. 82. – PP. 579-586.
9. Hessel, V. Chemical Micro Process Engineering. Processing and Plants [Text] / V. Hessel, H. Löwe, A. Müller, G. Kolb // Wiley–VCH Verlag. – 2005. - 651 p.
10. Radl, S. Fast reactions in bubbly flows: Film model and micromixing effects [Text] / S. Radl, D. Suzzi, Johannes G. Khinast // Ind. Eng. Res. – 2010. – Vol. 49(21). – PP.10715-10729.
11. Schubert, K. Realization and testing of microstructure reactors. Micro heat exchangers and micromixers for industrial applications in chemical engineering [Text] / K. Schubert, W. Edrfield, I.H. Rinard, R.S. Wegeng // Proceeding of the conference on Process Minituarization: 2nd International Conference on Microreaction Technology, IMRET2. – 1998. – PP. 88-95.
12. Vaccaro, S. Results of modeling of a catalytic micro-reactor [Text] / S. Vaccaro, P. Ciabelli // 31st Meeting on Combustion. – 2012. – p. 1-6.
13. Zhang, Z. Quantitative characterization of micromixing simulation [Text] / Z. Zhang, C. Yim, Min Lim, X. Cao // AIP: Biomicrofluidics. – 2008. – Vol. 2(3).

УДК 763.3:56.416

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МАКРОКИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ И СВЯЗЫВАНИЯ ОКСИДОВ СЕРЫ В КИПЯЩЕМ СЛОЕ (СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ)

Пацков В.П., Пацкова Т.В.

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ МАКРОКІНЕТИКИ УТВОРЕННЯ ТА ЗВ'ЯЗУВАННЯ ОКСИДІВ СІРКИ У КИПЛЯЧОМУ ШАРИ (СТАН ПРОБЛЕМИ)

Пацков В.П., Пацкова Т.В.

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

**THE MATHEMATICAL MODELING OF MACROKINETIC PROCESS OF
SULPHUR OXIDES FORMATION AND ASSOCIATE IN THE FLUIDIZED BED
(STATUS PROBLEM)**

Patskov V.P., Patskova T.V.

НТУУ «Киевский политехнический институт»,
vadim_patskov@ukr.net

Рассматриваются механизмы и макрокинетические модели процессов образования и связывания оксидов серы в кипящем слое. Выявлены основные факторы, влияющие на протекание процессов. Установлено, что детальные механизмы этих реакций почти неизвестны из-за существенного влияния физических стадий на их протекание, а для обработки результатов экспериментов в основном используется топохимическая модель «сжимаемого ядра»

Ключевые слова: механизмы, макрокинетические модели, связывание, образование, кипящий слой

Розглядаються механізми та макрокінетичні моделі процесів утворення та зв’язування оксидів сірки в киплячому шарі. Виявлені основні фактори, що впливають на перебіг процесів. Встановлено, що детальні механізми цих реакцій майже невідомі із-за суттєвого впливу фізичних стадій на їх протікання, а для обробки результатів експериментів переважно використовується топохімічна модель «ядра, що стискається».

Ключові слова: механізми, макрокінетичні моделі, сірка, утворення, зв’язування, киплячий шар.

The mechanisms and macrokinetic models for description of processes of sulphur oxides formation and associate fluidized bed are considered. The basic influenced factors are revealed. It has arranged, that detailed mechanism of this reactions is unknown because of physical stages influence and basic model for description of the experimental data is topochemical model of “shrunked core”.

Keywords: mechanism, macrokinetic model, binding, fluidized bed, associate

В работах [1 – 6] рассмотрены экологические аспекты сжигания-газификации высокосернистого высокозольного угля в энергетических установках с различными модификациями кипящего слоя, механизмы процессов, инженерные и расчетные методы оценивания уровня выбросов NO_x и SO_x . Показано, что образование “топливных” оксидов азота и серы в установках с низкотемпературным кипящим слоем и дисперсными потоками изучено недостаточно, а вычислительные методы оценивания выбросов вредных веществ требуют дальнейшего уточнения и развития. Наиболее перспективным путем в этом направлении есть объединение методов экспериментального исследования и математического моделирования кинетики сложных многостадийных химических реакций.

Однако механизмы преобразования и дальнейшего связывания оксидов серы известняком при сгорании угля в кипящем слое еще более сложные и многостадийные, чем механизмы образования и связывания NO_x , существенно зависят не только от кинетики реакций, но и от структурных характеристик пор, диффузационных и тепловых факторов процесса, а также от основных компонентов минеральной части золы. Вследствие этого данные механизмы пока что мало

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

изучены, а соответствующие инженерные и вычислительные методы оценки вредных выбросов SO_x требуют более детального учета влияния физических стадий при определении уровня выбросов и оценивания макрокинетических характеристик данного класса реакций.

Вследствие этого в работе проведен детальный анализ физико – химических закономерностей и методов описания кинетики и макрокинетики преобразований оксидов известняка и серы при сжигании высокосернистого энергетического угля в различных модификациях кипящего слоя. Выявлены основные факторы, которые влияют на протекание процессов образования и связывания SO_x , основные принципы описания макрокинетики данных процессов.

Установлено, что детальный механизм связывания оксидов серы известняком и доломитом при термохимической переработке угля в различных модификациях кипящего слоя остается до сих пор практически не изученным. Существующие представления о химических реакциях, которые протекают при этом, основываются на упрощенных стехиометрических схемах без детального макрокинетического анализа стадий за исключением единственно известного механизма сгорания сернистых углеводородных топлив в воздухе (для случая сгорания угля и такие механизмы неизвестны) (табл.1)[6].

Основная макрокинетическая модель, которая применяется для оценивания видимых скоростей реакции сульфитации – модель “сжимаемого ядра”, вследствие применения которой большинство рекомендуемых зависимостей дает первый порядок по SO_2 (табл.2).

Основными уравнениями, применяемыми для оценивания видимых скоростей реакций термического разложения известняка, являются макрокинетические уравнения первого порядка с учетом равновесного значения парциального давления кислорода в объеме. Попытки математического моделирования процессов разложения известняка с учетом эффективной диффузии и теплопроводности внутри пористой структуры частиц в слое малочислены и разрознены, не подкреплены соответствующим образом теоретическими и экспериментальными результатами.

Макрокинетика реакций взаимодействия сернистых газов с кислородом в трактах энергетических установок при сжигании угля до сих пор остается практически неизученной. Среди наиболее близких к этому процессу реакций сейчас более детально изученный случай взаимодействия с кислородом воздуха углеродных сернистых газообразных топлив. Для этого случая предложено детальную стадийную схему механизма реакции, получены ее кинетические параметры, выполнен числовой анализ схемы и сравнение полученных результатов с экспериментальными данными, которое достаточно удовлетворительно. Данная схема и кинетическая модель могут быть приняты за основу при анализе процесса сжигания сернистых газов в процессе сгорания угля в трактах энергетических установок.

Макрокинетика твердофазных гетерогенных реакций, которые возможны внутри пористой структуры зольных включений, является довольно сложной, сильно зависимой от физических стадий и характеристик пористой структуры твердого материала. Поэтому она остается практически неизученной. Основной моделью, которая берется за основу при изучении макрокинетики этих процессов в существующих инженерных зависимостях, - это модель “сжимаемого ядра” и ее различные модификации.

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

Література

1. *Пацков, В.П.* Экологические аспекты сжигания высокосернистых углей (обзор)/ В.П. Пацков, А. И. Топал., А. В. Крицкий, А. Ю. Провалов // Проблемы промышленной теплотехники: тез. V Междунар. конф., Киев, ИТТФ НАНУ, 22-26.05.2007. – Киев: ИТТФ НАНУ, 2007. – С. 159 – 160.
2. *Пацков, В.П.* Механизмы образования и методы расчета выбросов оксидов серы и азота в энергетических установках / В.П. Пацков, А. И. Топал., А. В. Крицкий //Энергoeffективность. – 2007: тез. докл. межд. научно-практической конференции, 15-17.10.2007. - Киев, Украина. – С. 147 – 151.
3. *Пацков, В.П.* Экологические аспекты сжигания высокосернистых энергетических углей в пылеугольных топках и котлах с циркулирующим кипящим слоем (обзор) / В.П. Пацков, А. И. Топал., А. В. Крицкий, А. Ю. Провалов // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2008. - №2. – С. 58 – 63.
4. *Ейтс Дж.* Основы механики псевдоожижения с приложениями / Дж.Ейтс. – М.: Мир, 1986.- 288 с.
5. *Виноградов, П.М.* Экологические аспекты сжигания низкосортных твердых топлив в топочных устройствах с псевдоожиженным слоем/ П.М. Виноградов, С.И.Грушецкая, В.И. Дроздов и др. // Проблемы тепло – и массообмена в современной технологии сжигания и газификации твердого топлива. – Минск:Б.И.,1984. – Ч.1. – С.71 – 80.
6. *Савельев, А.М.* Кинетика образования сернистых соединений при горении углеводородных топлив в воздухе/ А.М. Савельев, П.М. Стариk, Н.С.Титова// ФГВ. – 2002. –Т.38, № 6. –С.3 - 15.
7. *Lee D.C., Hedges J.E., Georgakis C.* Modellins SO₂ emission in fluidized bed coal combustors//Chem. Eng. Sci. – 1980. – Vol.35, №112 – P.p.302-306.

Таблица 1

Реакции с участием S – содержащих компонентов,
включенные в кинетическую схему

№ п/п	Реакция	K _{+q} ,(см ³ /моль) ^{m-1} с ⁻¹		
		A _q	n _q	E _q
1	S + S + M = S ₂ +M	3,98	-1	-171
2	S ₂ + S ₂ + M = S ₄ +M	9,09	0	0
3	HS + HS = H ₂ + S ₂	1,29	0	0
4	HS + HS = H ₂ S + S	7,04	0	0
5	H + HS = H ₂ + S	1,51	0	0
6	S + HS = H + S ₂	2,69	0	0
7	S + H ₂ S = H ₂ + S ₂	6,14	0	-2514
8	H ₂ S + M = H + HS + M	7,94	-2	-46255
9	H ₂ S + H = H ₂ + HS	7,77	0	-865
10	H ₂ S + O = HS + OH	4,36	0	-1679
11	H ₂ S + OH = H ₂ O + HS	1,38	0	-447
12	S + O ₂ = SO + O	6,32	0,5	0
13	S ₂ + O = S + SO	6,32	0,5	0
14	HS + O ₂ = SO + OH	1,23	0	-1750
15	HS + O = H + SO	3,55	0	-327
16	SO + O + M = H ₂ + SO ₂ + M	6,91 2,90	0 0	0 -59200
17	SO + O ₂ = SO ₂ + O	4,46	0	-3268
18	SO + OH = SO ₂ + H	1,82	0	0
19	SO + SO = SO ₂ + S	3,50	0	-2594

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

20	$S_2 + SO = S_2O + S$	4,00	0	-1760
21	$S_2O + O = S_2 + O_2$	1,00	0	0
22	$S + SO_2 = S_2O + O$	3,98	0	-22795
23	$S + OH = SO + H$	4,00	0	0
24	$S + O + M = SO + M$	4,60	-1	-87
25	$S + NO_2 = SO + NO$	2,95	0	84
26	$SO + NO_2 = SO_2 + NO$	8,91	0	0
27	$S + O_3 = SO + O_2$	7,30	0	0
28	$SO + O_3 = SO_2 + O_2$	1,50	0	-1056

Таблица 2
Зависимости для расчета и константы скорости реакции сульфатации [7]

Авторы	Экспериментальные условия	Выражение для скорости моль/м ² ·с	Константы скорости k_s	Скорость сульфатации при 1123К и 3000ppm SO ₂ (моль/м ² ·с)
Show et al.	T: 773-1373 K, P=0.1 МПа SO ₂ :0.3%;O ₂ :5%;CO ₂ :2-95% Размер частицы (2-106)·10 ⁻³ м	$k_s c_{SO_2}$	$0.72e^{(-64046/8.314T)}$ м/с	$2.5 \cdot 10^{-5}$
Haialigol et al	T:773-1213 K,P= 0.1 МПа	$k_s c_{SO_2}$	$1.5e^{(-68650/8.314T)}$	$3.2 \cdot 10^{-5}$
Fertes et al.	T: 773-1173 K, P=0.1 МПа SO ₂ :0.25%;O ₂ :3.6%;CO ₂ :96.4% Размер частицы 106 10 ⁻³ м	$k_s c_{SO_2}$	$1004e^{(9570/8.314T)}$ моль/ см ² ·с	$1.1 \cdot 10^{-2}$
Krisham	T: 1123 K, P=0.1 МПа SO ₂ :0.15-0.6; O ₂ :6%;CO ₂ :96.4%	$k_s c_{SO_2}^{0.4}$	0.0031-0.0015 моль ⁶ /(м ^{0.8} ·с)	$7.939 \cdot 10^{-5}$
Zhonq	T: 1073 K, P=0.1 МПа SO ₂ :0.1-0.5;O ₂ :10%;CO ₂ :70% Размер частицы (4-5).10 ⁻³ м	$k_s c_{SO_2}$	0.0049 м/с; Ea=35.9 кДж/моль	$197 \cdot 10^{-5}$
Zevenhoven et al	T: 1123 K, P=1.5 МПа SO ₂ :0.1-0.5;O ₂ :6%;CO ₂ :96.4% Размер частицы (250-300) 10 ⁻³ м	$k_s c_{SO_2}$	(0.00007-0.0002) м/с	$877 (2,3-4,6) \cdot 10^{-5}$
Alvarez et al.	T: 1073-1198 K, P=(1.25-2.5) МПа SO ₂ :0.5%;O ₂ :3-7%;CO ₂ :12- 15.4% Размер частицы (100-300)·10 ⁻³ м	$k_s c_{SO_2}$	0.00011 м/с при 1073 К 0,0003 м/с при 1198К м/с Eq=87.2 кДж/моль	$5,6 \cdot 10^{-5}$
Liu et al.	T: 883-1123 K, P=1.5 МПа SO ₂ :0-0.24%;O ₂ :10%;CO ₂ :20- 80% Размер частицы (8.4-54)·10 ⁻³ м	$k_s c_{SO_2}$	$19e^{(-20000/(8.314T))}$ м/с	$4,1 \cdot 10^{-5}$
Qiu et al.	T: 1123 K, P=0.6 МПа SO ₂ :0.35%;O ₂ :5%;CO ₂ :30% Размер частицы (125-180)·10 ⁻³ м	$k_s c_{SO_2}^{0.58}$	$0,00025$ кмоль ^{0,42} /(м ^{0,26} ·с)	$38 \cdot 10^{-5}$

УДК 66.099.2

**USE OF COMPUTER SIMULATION FOR FINDING OPTIMAL DESIGN OF
HEAT AND MASS TRANSFER VORTEX TRAYS**

Artyukhov A.Ye., Adeel Javaid

**ВИКОРИСТАННЯ КОМП'ЮТЕРНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ДЛЯ ПОШУКУ
ОПТИМАЛЬНОЇ КОНСТРУКЦІЇ ВИХРОВИХ ТЕПЛОМАСООБМІННИХ
ТАРІЛОК**

Артюхов А.Е., Джаваїд Аділ

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ПОИСКА
ОПТИМАЛЬНОЙ КОНСТРУКЦИИ ВИХРЕВЫХ ТЕПЛОМАССООБМЕННЫХ
ТАРЕЛОК**

Артюхов А.Е., Джаваид Адил

Sumy State University, Sumy, Ukraine

artemijar@yandex.ru

Сумський державний університет, Суми, Україна

artemijar@yandex.ru

In this work, the method of the optimization calculation of heat and mass transfer-separation element of vortex trays is examined. Criteria of selecting optimal designs of tray elements for gas cleaning are shown. A computer program for calculating the optimal design of the vortex stage gas cleaning is presented.

Keywords: vortex tray, heat and mass transfer-separation element, computer simulation, optimization

У роботі розглянуто методику оптимізаційного розрахунку тепломасообмінно-сепараційного елемента вихровий тарілки. Наведено критерії вибору оптимальної конструкції елементів тарілки для очищення газів. Представлена комп'ютерна програма для розрахунку оптимальної конструкції вихрового ступеню очищення газу.

Ключові слова: вихрова тарілка, тепломасообмінно-сепараційний елемент, комп'ютерне моделювання, оптимізація

В работе рассмотрена методика оптимизационного расчёта тепломассообменно-сепарационного элемента вихревой тарелки. Приведены критерии выбора оптимальной конструкции элементов тарелки для очистки газов. Представлена компьютерная программа для расчёта оптимальной конструкции вихревой ступени очистки газа.

Ключевые слова: вихревая тарелка, тепломассообменно-сепарационный элемент, компьютерное моделирование, оптимизация

Growing interest in the use of contact stages of vortex type is due to their high efficiency. Using vortex and highly turbulent flows allows the reduction of size and amount

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

of workspace of an apparatus due to intensification of heat and mass transfer processes [1]. Latest analysis research in the field of design improvement of contact devices [2] shows that in modern technologies drying and purification of natural gas are increasingly using mass transfer vortex trays with different ways of creating swirling flows (on canvas tray and other elements). Use of vortex contact devices significantly reduces the amount of liquid entrainment, decreases the flow resistance and increases the surface of contact phases [3].

Study on hydrodynamic vortex contact devices devoted a considerable amount of work, extensive experimental data. Problems of analysis and design of vortex contact devices not given sufficient attention.

For optimal diameter and height of heat and mass transfer separation element of vortex contact stage is necessary to satisfy the following conditions: a uniform distribution of the liquid film on the inner surface of the element; uniform contact of the gas stream with a liquid film; minimum entrainment from contact stage. To the base of program «Vortex tray» the mathematical model is putted [4], which consider the influence on the size of the heat and mass transfer-separation element of technological parameters of the column apparatus.

For a software implementation the results of mathematical modeling is used:

- Height of the heat and mass transfer-separation element

$$L = \frac{s}{g} \cdot \frac{W_\varphi^2}{R}; \quad (1)$$

- Liquid film thickness, rising through the inner wall of contact tube

$$s = \frac{1}{2} \cdot \frac{C \cdot R}{\rho_L}, \quad (2)$$

where W_φ - angular speed of component of the liquid film, m/s; R - the radius of the contact tube, m; g - acceleration of gravity, m/s²; C - the amount of liquid per unit volume of the contact tube, kg/m³; ρ_L - liquid density in kg/m³.

Results of computer simulation allow to creating the vortex tray with optimal design and determine its effective work in different hydrodynamic regimes.

References

1. Коробченко К.В., Артюхов А.Є., Ляпощенко О.О., Склабінський В.І. Гидродинаміка апаратів з вихровими и високотурбулізованими потоками // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. – 2010. – № 37. – С. 310-315.
2. Войнов Н.А., Николаев Н.А., Кустод А.В. и др. Вихревые контактные ступени для ректификации // Химия растительного сырья. –2008. – № 3. – С. 173-184.
3. Artyukhov A., Liaposhchenko O. Conditions of counterflow motion phases on mass transfer and separation trays for distillation and absorption columns // J. hydrocarb. mines environ. res, 2014, 5(1), p.21-27.
4. Артюхов А.Е. Оптимизация массообменно-сепарационных элементов колонных аппаратов для подготовки природного газа // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2013. – №11. – С. 25-28.

УДК 66.099.2-936.43.001.57

SELECTING THE OPTIMAL DESIGN OF VORTEX GRANULATOR

Artyukhov A.Ye., Fursa O.S., Marenok V.M.

ВИБІР ОПТИМАЛЬНОЇ КОНСТРУКЦІЇ ВИХРОВОГО ГРАНУЛЯТОРА

Артюхов А.Є., Фурса О.С., Маренок В.М.

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОЙ КОНСТРУКЦИИ ВИХРЕВОГО ГРАНУЛЯТОРА

Артюхов А.Е., Фурса А.С., Маренок В.М.

Sumy State University, Sumy, Ukraine

artemijar@yandex.ru

Сумський державний університет, Суми, Україна

artemijar@yandex.ru

The article presents the results of computer simulation of hydrodynamics of gas flow motion in the vortex granulator. The features of the gas flow motion in the nodes of the granulator is studied. The optimal design solutions are offered in the design of compact vortex granulators.

Keywords: vortex granulator, hydrodynamics, computer simulation

У статті представлені результати комп'ютерного моделювання гідродинаміки руху газового потоку в вихровому грануляторі. Вивчено особливості руху газового потоку вузлах гранулятора. Запропоновані оптимальні конструктивні рішення при проектуванні малогабаритних вихревих грануляторів.

Ключові слова: вихровий гранулятор, гідродинаміка, комп'ютерне моделювання

В статье представлены результаты компьютерного моделирования гидродинамики движения газового потока в вихревом грануляторе. Изучены особенности движения газового потока в узлах гранулятора. Предложены оптимальные конструктивные решения при проектировании малогабаритных вихревых грануляторов.

Ключевые слова: вихревой гранулятор, гидродинамика, компьютерное моделирование

Devices with vortex motion flows are widely used in heat and mass transfer processes [1]. Vortex devices have a large specific capacity with smaller size. [2] Multiple processes can also combine simultaneously in them (e.g. granulation, drying and cooling) [3].

Vortex weighted layer granulators (fig. 1, a) are characterized by high efficiency in the processes of producing fertilizer granules and porous structure granules [4]. The main advantages of the vortex granulators - the ability to control the movement of the drops (granules) in the workspace unit (trajectory and arrival time) [5].

Objectives - to study the hydrodynamic characteristics of the gas flow beyond the vortex granulator workspace (fig. 1a, b):

- Stability zone of gas flow motion;
- Separation zone;

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

- Drainage zone of small granules;
- Exit zone of the gas flow from the granulator.

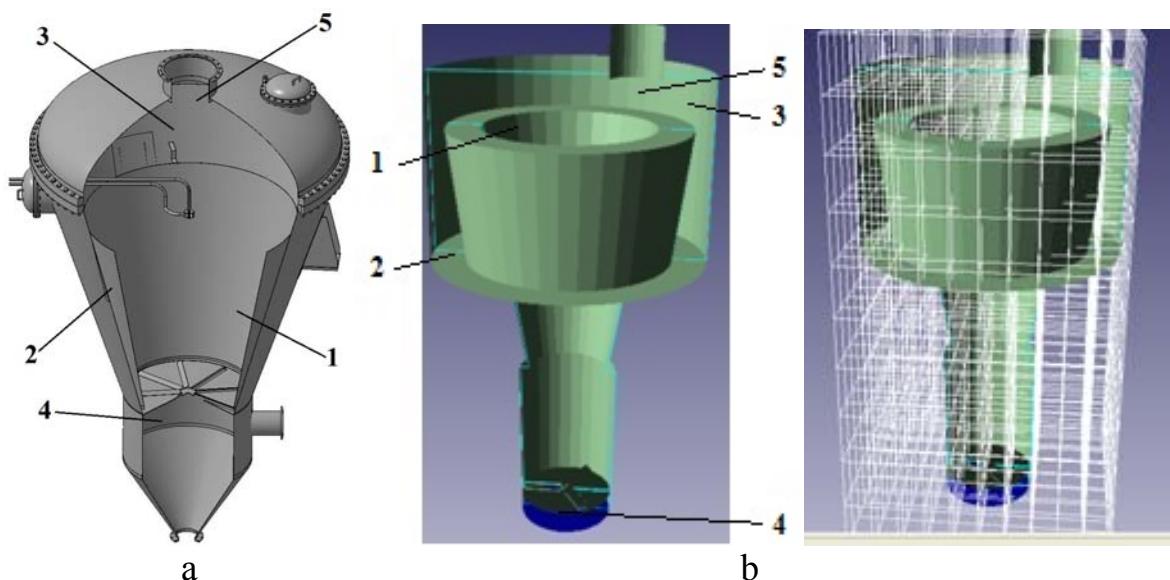


Fig. 1. Vortex granulator: a - a schematic diagram; b - calculation model;
1 - workspace; 2 - drainage area of small granules; 3 - separation zone; 4 - stability zone of gas flow motion; 5 - exit zone of the gas flow from the granulator

Using a computer simulation in the hydrodynamics research of the vortex flows allows making the selection of the optimal configuration of workspace and swirling design for the vortex apparatus. This provides the required quality of the finished product depending on the requirements of strength and thermal treatment. The computer simulation results based on engineering calculation techniques of vortex granulator.

References

1. Artyukhov A.E. Vortical type granulators in the chemical industry / Artyukhov A.E. // Materials of scientific conference, staff and students of SSU, 2006, part 2, pp. 32-33.
2. Vsevolod Sklabinskyi, Artem Artyukhov, Nikolay Kononenko. Environmental aspects implementation of high-granulation equipment for the production of nitrogen fertilizers // International Journal of Sustainable Development, 2013, vol. 13, pp. 10-16.
3. Artyukhov A.E. Demchenko A.N. Refinement of porous ammonium nitrate obtaining methods in vortical devices // J. Acta Universitatis Pontica Euxinus, 2013, vol. II, pp. 10-12.
4. Artyukhov A.E., Sklabinskyi V.I. Production of granules with special properties in small-sized vortex devices // J. Modern scientific research and their practical application, 2013, vol. J31207, pp. 138-147.
5. Artem Artyukhov. The influence of the work space design of the vortex granulator on the nature of the granules movement // Chemistry and Chemical Technology: Proceedings of the 3rd International Conference of Young Scientists CCT-2013, 2013, pp. 174-175.

УДК 66.011:663.55

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ОЧИСТКИ ЭТИЛОВОГО СПИРТА ОТ МЕТАНОЛА
И ДРУГИХ ЛЕТУЧИХ ПРИМЕСЕЙ**

Буряков В.Г.

**МОДЕЛЮВАННЯ ОЧИЩЕННЯ ЕТИЛОВОГО СПИРТУ ВІД МЕТАНОЛУ ТА
ІНШИХ ЛЕТЮЧИХ ДОМІШОК**

Буряков В.Г.

**MODELLING OF ETHYL ALCOHOL PURIFICATION FROM METHANOL AND
OTHER VOLATILE ADMIXTURES**

Buriakov V.

Институт кибернетики имени В.М. Глушкова НАН Украины, г. Киев
vbur@yandex.ua

На основе компьютерного моделирования режимов работы метанольной колонны определены технологические параметры для достижения заданной степени очистки спирта от метанола и других летучих примесей.

Ключевые слова: Ректификация, этиловый спирт, очистка, метанол, примеси, колонна, кратность извлечения, концентрация

На основі комп'ютерного моделювання режимів роботи метанольної колонни визначено технологічні параметри для досягнення заданого ступеня очищення спирту від метанолу та інших летючих домішок.

Ключові слова: Ректифікація, етиловий спирт, очищення, метанол, домішки, колона, кратність вилучення, концентрація

On the basis of computer design of the operating modes of methanol column technological parameters for the set degree of alcohol purefaction from methanol and other volatile admixtures are worked out.

Keywords: Rectification, ethyl alcohol, purefaction, methanol, admixtures, column, extraction ratio, concentration

Метиловый спирт является характерной примесью этилового спирта, вырабатываемого из растительного сырья (зерна, картофеля, сахарной свеклы). Содержание метанола в спирте-сырце из разного вида сырья сильно варьируется; особенно много метанола присутствует в спирте-сырце из картофеля и зерново-картофельного сырья. На дегустационную оценку ректифицированного этилового спирта метиловый спирт практически не влияет. В то же время метанол является сильным ядом, в 80 раз токсичнее, чем этиловый спирт [1]. Поэтому ректифицированный этиловый спирт, идущий на производство напитков, должен быть в должной степени очищен от метанола. По ДСТУ 4221:2003 в спирте

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

ректификованим «Пшенична сльоза» концентрация метанола не должна превышать 0,005% об. или около 50 мг/дм³. В ряде других стран требования к ректифицированному спирту еще более высокие. Так, в Чехии, Словакии, Финляндии, Германии, Франции концентрация метанола в спирте составляет 5,0–50,0 мг/дм³ [2].

Моделирование процесса очистки этилового спирта производилось на основе разработанной нами математической модели процесса ректификации многокомпонентных смесей [3–4]. На основе проведенного моделирования процесса ректификации этилового спирта, экспериментальных исследований на промышленных ректификационных установках, проверки адекватности модели нами разработан способ производства ректифицированного этилового спирта и установка для брагоректификации [5–6]. Установка состоит из пяти колонн: бражной, эпюрационной, спиртовой, метанольной и колонны концентрирования примесей.

Метанол является концевой примесью спирта. Особенностью его поведения в процессе ректификации водно-спиртовых растворов является то, что метанол выделяется лишь из раствора с высокой концентрацией этилового спирта. В связи с этим частичная очистка спирта от метанола производится в спиртовой колонне, где имеется максимальная концентрация этилового спирта. Несколько верхних тарелок в концентрационной части колонны, так называемая зона пастеризации, служат для очистки спирта от метанола и других легколетучих примесей [7].

Однако эффективность пастеризации спирта в спиртовой колонне недостаточна высока. Это связано, в первую очередь, с тем, что коэффициент ректификации метанола (отношение коэффициентов испарения метанола и этанола) при высокой концентрации этилового спирта составляет всего лишь 1,6. Результаты компьютерного моделирования показали, что при зоне пастеризации, состоящей из 8 рабочих тарелок, концентрация метанола в ректифицированном спирте может быть снижена в 5–7 раз. Этого явно недостаточно для получения ректифицированного спирта марки «Люкс» и тем более «Пшенична сльоза».

Основная очистка спирта от метанола производится в метанольной колонне. Мы поставили задачу провести моделирование очистки этилового спирта от метанола, а также других примесей в метанольной колонне, определить технологические параметры, необходимые для достижения заданной степени извлечения примесей.

Спирт подается на очистку в среднюю часть колонны, из куба отводится очищенный спирт. Головная фракция, которая содержит спирт вместе с метанолом и другими летучими примесями, выводится из верхней части колонны. Эффективность очистки метанола зависит от числа тарелок в колонне. При увеличении числа тарелок разделительная способность колонны, а именно, кратность извлечения и кратность концентрирования примесей, повышается, при этом уменьшается удельный расход пара. Практика последних лет показала, что в спиртовом производстве количество тарелок в колонне окончательной очистки, предназначенной для извлечения метанола и головных примесей, целесообразно увеличить до 50–60. Метанольная колонна в типовой установке для производства ректифицированного спирта из гидролизного сырья имеет 70 тарелок.

Мы провели моделирование работы колонны при 70 рабочих тарелках, а также сравнили эффективность работы колонны при 70 и 40 рабочих тарелках. Число рабочих тарелок в отгонной части изменяли в пределах от 35 до 45, удельный расход пара – от 6 до 12 кг/дал, отбор метанольной фракции – от 0,0312 до 1,0 % от

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

абсолютного алкоголя в питании колонны.

Кратность извлечения (отношение концентрации примеси в питании к концентрации примеси в кубе колонны) метанола увеличивается при увеличении процента отбора головной, или метанольной, фракции (МФ) и удельного расхода пара (см. рис. 1).

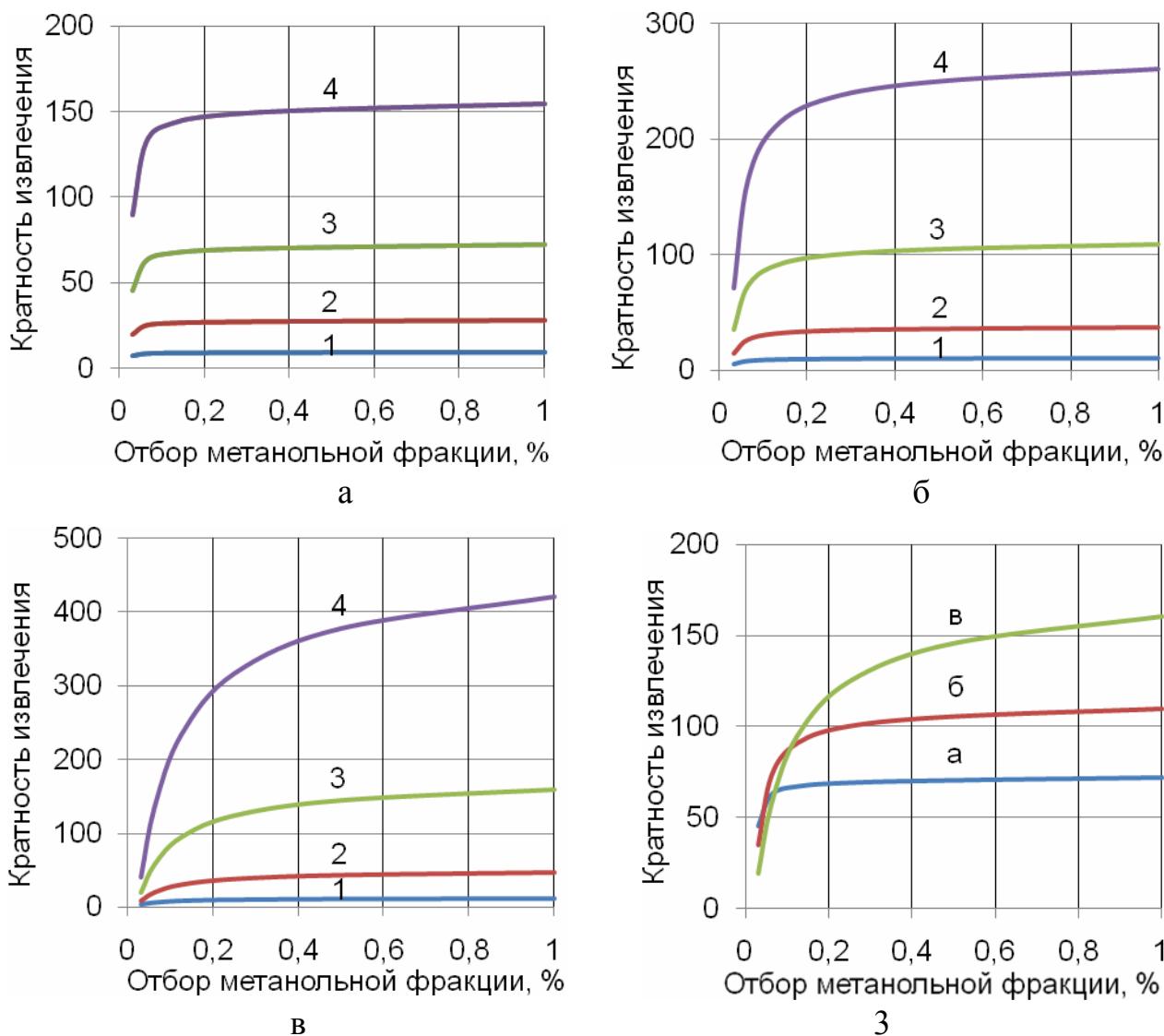


Рис. 1. Залежність кратності ізвлечення метанолу від процента отбора головної фракції при уделному расході пара, кг/дал: 1 – 6, 2 – 8, 3 – 10, 4 – 12; число робочих тарелок в отгонній частині: а – 35, б – 40, в – 45

Мы сравнивали значение кратности извлечения метанола при отборе головной фракции 1,0 % и 0,125 %. При удельном расходе пара 6 кг/дал, который регламентирован для типовых брагоректификационных установок, при отборе ГФ 1% и 0,125 % кратность извлечения метанола составляет соответственно 10,3 и 9,1. Такие значения могут быть недостаточными для необходимого извлечения метанола из спирта. При увеличении удельного расхода пара до 8 кг/дал при отборе ГФ 1% и 0,125 % кратность извлечения метанола увеличивается и составляет соответственно 37,1 и 31,7. При удельном расходе пара 10 кг/дал при отборе ГФ 1% и 0,125 %

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

кратность извлечения метанола составляет соответственно 109,6 и 90,8. При увеличении удельного расхода пара до 12 кг/дал при отборе ГФ 1% и 0,125 % кратность извлечения метанола составляет соответственно 261,0 и 210,7.

При увеличении отбора ГФ с 0,125 до 1,0 % кратность извлечения метанола увеличивается, причем более интенсивно при увеличении числа тарелок в отгонной части, а также с увеличением удельного расхода пара .

Кратность извлечения метанола резко падает при отборе головной фракции менее 0,08–0,15 %, причем этот перепад более выражен при меньшем числе тарелок в отгонной части. Поэтому целесообразно устанавливать процент отбора в районе 0,1 %. При таком отборе кратность извлечения метанола достигается при числе рабочих тарелок в отгонной части, равном 40 и при удельном расходе пара 6, 8 и 10 кг/дал (см. рис. 1, 3). При увеличении отбора ГФ кратность извлечения возрастает интенсивнее при большем удельном расходе пара и большем числе тарелок в отгонной части, т. е. при 45. При сокращении отбора ГФ концентрация этанола во фракции уменьшается до 37 % мас., концентрация метанола во фракции возрастает и может достигать 60 % мас.

Таким образом, для сокращения потерь спирта следует стремиться к работе колонны с минимальным отбором головной фракции, при котором не происходит резкого падения кратности извлечения метанола, т. е. в области 0,08 – 0,15 %. Для минимизации энергозатрат следует сокращать величину удельного расхода пара. Исходя из этого, для достижения желаемой кратности извлечения метанола следует установить минимальный удельный расход греющего пара, при котором такая кратность извлечения достигается.

Вместе с метанолом из спирта извлекаются также остатки головных примесей: уксусного альдегида, метилацетата, этилацетата. Кратность извлечения головных примесей значительно отличается. Уксусный альдегид имеет самую высокую кратность извлечения, которая резко возрастает при увеличении удельного расхода пара (см. рис. 2.). Так, при отборе головной фракции 0,125 %, числе рабочих тарелок в отгонной части 40 и удельном расходе пара соответственно 6, 8, 10, 12 кг/дал кратность извлечения уксусного альдегида равняется соответственно 6300, 21490, 51380, 98890.

Кратность извлечения метилацетата при таких же значениях отбора ГФ, числа рабочих тарелок в отгонной части и удельного расхода пара равняется соответственно 261, 607, 1099, 1709.

Кратность извлечения этилацетата при тех же параметрах значительно меньше и равняется соответственно 4,9, 6,9, 8,9, 10,8.

При увеличении числе рабочих тарелок в отгонной части кратность извлечения для различных примесей изменяется по-разному. Так, при одних и тех же технологических параметрах: удельном расходе пара 10 кг/дал, отборе головной фракции 0,125 % при числе рабочих тарелок в отгонной части 35, 40, 45 кратность извлечения возрастает для примесей: уксусного альдегида соответственно до значений 16510, 47190, 145200, метилацетата – 699, 1099, 1266; для этилацетата уменьшается соответственно до значений – 10,8, 8,9, 7,1.

Таким образом, в метанольной колонне спирт очень эффективно очищается от уксусного альдегида, а также хорошо от метилацетата; эффективность очистки от этилацетата невысока. Однако последнее благоприятно сказывается на качестве

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

спирта, поскольку в незначительных количествах (до 5 – 10 мг/дм³) этилацетат положительно влияет на органолептическую оценку спирта.

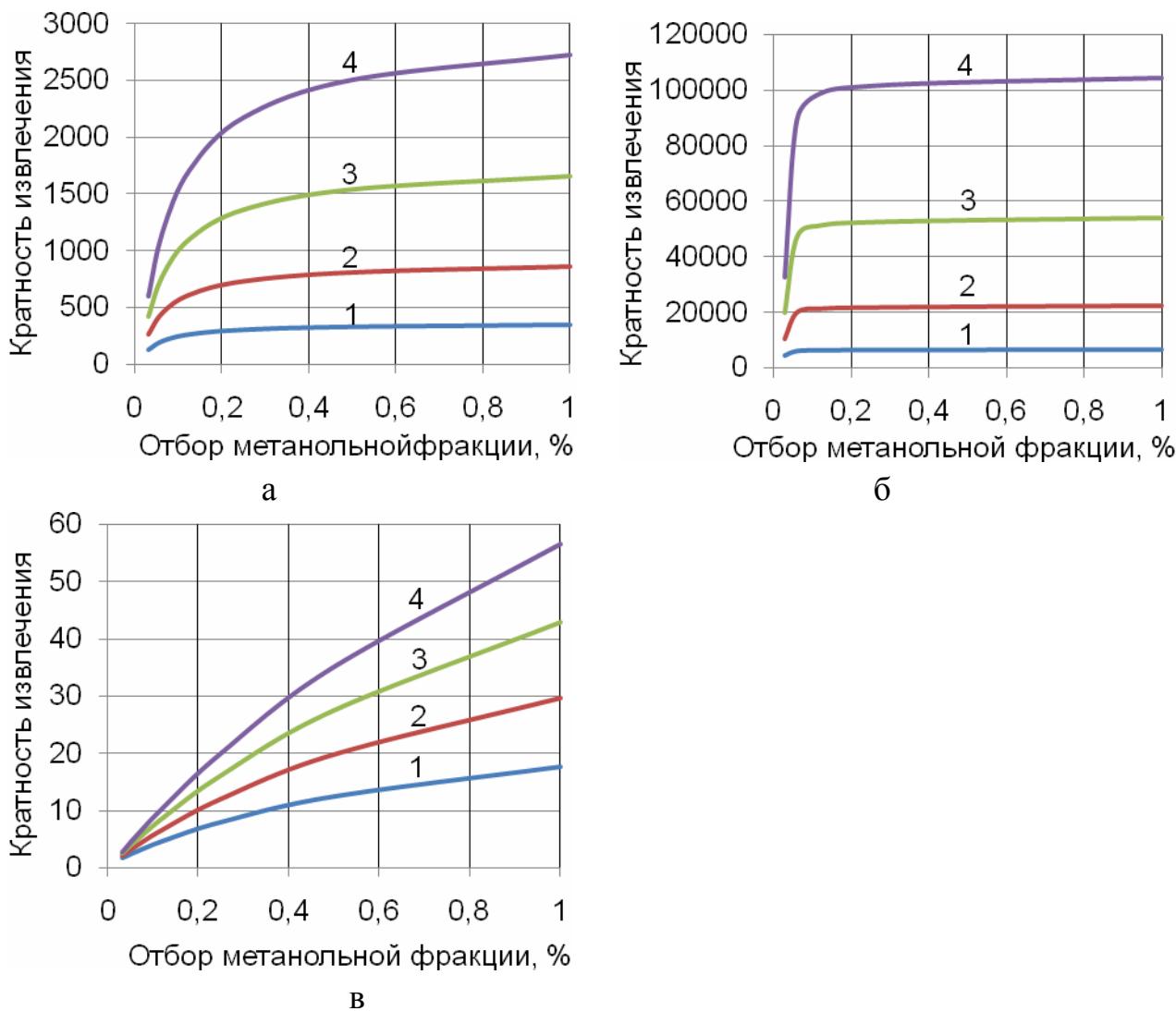


Рис. 2. Залежність кратності зневоднення примесей від процента отбора головної фракції при 40 робочих тарелок в отгонній часті при уделному расході пара, кг/дал: 1 – 6, 2 – 8, 3 – 10, 4 – 12;
примесі: а – уксусний альдегід, б – метилацетат, в – этилацетат

Нами было проведено сравнение разделительной способности колонны при 70 и 40 рабочих тарелок при числе тарелок в отгонной части соответственно 45 и 25 и при отборе МФ 0,125 %. Кратность извлечения при уменьшении тарелок с 70 до 40 резко снижается для всех примесей. Так, при уделном расходе пара 6 кг/дал кратность извлечения особенно резко снижается для уксусного альдегида и составляет соответственно 15100 и 117, а также метилацетата – 299 и 5,6, для этилацетата составляет – 3,8 и 1,2, метанола – 8,2 и 1,8 .

Кратность концентрирования при уменьшении рабочих тарелок с 70 до 40 для головных примесей и метанола снижается. Так, при уделном расходе пара 6 кг/дал

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

краность концентрирования для уксусного альдегида снижается незначительно и составляет соответственно 930 и 910, метилацетата – 927 и 754, этилацетата – 684 и 149, метанола – 817 и 402.

Таким образом, на основе компьютерного моделирования режимов работы метанольной колонны определены технологические параметры для достижения заданной степени очистки спирта от метанола и других летучих примесей.

Література

1. Цыганков П.С., Цыганков С.П. Руководство по ректификации спирта. – М.: Пищепромиздат, 2001. – 400 с.
2. Нагурна Н.А. Природа домішок етилового спирту та засоби регулювання хімічних і сенсорних характеристик спирту / Н.А. Нагурна, В.М. Головченко, В.Г. Буряков // Харчова наука і технологія. – 2011. – № 3 (16). – С. 65–68.
3. Буряков В. Математична модель процесу ректифікації багатокомпонентних сумішей / В. Буряков, І. Сергієнко, О. Ходзінський // Харчова і переробна промисловість. – 2008. – № 2. – С. 16–17.
4. Буряков В.Г. Разработка одного класса математических моделей ректификации многокомпонентных смесей / В.Г. Буряков, А.Н. Ходзинский // Компьютерная математика : сб. научн. трудов. – 2008. – № 2. – С. 13–24.
5. Пат. 93780 України, МПК B01D 3/14 (2011.01). Спосіб та установка для виробництва ректифікованого етилового спирту / Буряков В.Г., Сергієнко І.В., Ходзінський О.М. ; власник патенту Інститут кібернетики ім. В.М. Глушкова НАН України. – № а 2009 10265 ; заявл. 09.10.2009 ; опубл. 10.03.2011, Бюл. № 5.
6. Пат. 2475471 Российской Федерации. МПК C07C 31/08, B01D 3/14, C12P 7/06, C12G 3/12, C07C 29/80 (2006.01). Способ и установка для производства ректифицированного этилового спирта / Буряков В.Г., Сергиенко И.В., Ходзинский А.Н. ; патентообладатель Институт кибернетики им. В.М. Глушкова НАН Украины. – № 2010143099/04 ; заявл. 20.10.2010 ; опубл. 20.02.2013, Бюл. № 5 ; приоритет 09.10.2009, а 200910265 (UA).
7. Цыганков П.С. Ректификационные установки спиртовой промышленности. – М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1984. – 336 с.

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

УДК 621.762:536.75:531.19

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОКИНЕТИКИ СИНТЕЗА ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ НА
ОСНОВЕ МЕТОДОВ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

*Солнцев В.П., *Скороход В.В., ***Петраш К.Н., **Шахновский А.М.

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОКІНЕТИКИ СИНТЕЗУ ІНТЕРМЕТАЛІДІВ НА
ОСНОВІ МЕТОДІВ ОБЧИСЛЮВАЛЬНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ

*Солнцев В.П., *Скороход В.В., ***Петраш К.М., **Шахновський А.М.

THE INVESTIGATION OF THERMOKINETICS OF SYNTHESIS
INTERMETALLICS BASED ON METHODS OF COMPUTATIONAL
EXPERIMENT

*Solntsev V., *Skorokhod V., ***Petrash K., **Shakhnovsky A.M.

*Институт проблем материаловедения им. Францевича И.Н. НАН Украины,
SolntcevVP@gmail.com

**Национальный технический университет Украины „КПИ”
ArcadyShakhn@rambler.ru

Методами вычислительного эксперимента выполнено исследование процесса реакционного взаимодействия, инициированного контактным плавлением, в порошковых смесях на примере реакции взаимодействия в системе Ti-Al. С использованием имеющихся экспериментальных термодинамических величин и зависимостей исследованы особенности получения устойчивых решений предлагаемой математической модели.

Ключевые слова: термокинетика, математическая модель, контактное плавление, титан, алюминий

Методами обчислювального експерименту виконано дослідження процесу реакційної взаємодії, ініційованої контактним плавленням, в порошкових сумішах на прикладі реакції взаємодії в системі Ti-Al. З використанням наявних експериментальних термодинамічних величин та залежностей досліджено особливості отримання стійких рішень запропонованої математичної моделі.

Ключові слова: термокінетика, математична модель, контактне плавлення, титан, алюміній.

The Research of process reacting, initiated contact melting powder mixtures in the example of the interaction in the system Ti-Al, was executing by methods of computational experiment. Features obtain stable solutions of the mathematical models were investigated using the available experimental thermodynamic quantities and dependencies.

Keywords: thermokinetics, mathematical model, contact melting, titanium, aluminium.

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

Введение

Исследование и промышленная реализация технологических процессов, в которых наблюдается появление жидкой фазы в результате контактного плавления компонентов в системах с химическими соединениями (получение сплавов из чистых компонентов, реакционное спекание композиционных материалов, пайка, сварка материалов и т.п.), вызывают ряд трудностей практического и теоретического характера.

В частности, вследствие термокинетических явлений, обусловленных конкуренцией процессов плавления, тепловыми эффектами реакций образования соединений и теплообмена с внешней средой [1, 2], могут иметь место значительные отклонения качества получаемого продукта (из-за неполной гомогенизации), порча технологического оборудования (из-за его перегрева или переохлаждения, выброса компонентов с высокой упругостью пара), а также могут наблюдаться явления теплового взрыва.

Как следствие, инженерное оформление упомянутых процессов требует проведения значительного количества дорогостоящих экспериментов.

Экспериментальные исследования могут быть с успехом дополнены и, в значительной степени, заменены результатами вычислительного эксперимента на основе математических моделей изучаемых процессов.

Математическая модель

Следует заметить, что математический аппарат для описания термокинетики плавления в перитектических системах с химическим соединением находится на ранней стадии своего развития.

Так, ранее была разработана термокинетическая модель процесса синтеза соединения со скрытым максимумом. Аналитическое ее решение [3] позволило установить несколько различных типов термокинетического поведения в зависимости от начальных условий и управляемых параметров системы.

В дальнейшем был предложен уточненный вариант указанной модели с учетом эмпирической зависимости равновесной концентрации реакционного компонента от температуры [4]. Данная термокинетическая модель имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= k_1[a(T) - X] - k_2 X - k_3 \frac{l}{h}(T - T_a) \\ C \frac{dT}{dt} &= -k_1[a(T) - X]h + k_2 XH - l(T - T_a), \end{aligned} \quad (1)$$

где X - концентрация растворяющегося компонента в жидким расплаве, $a(T)$ - его равновесная концентрация в расплаве, k_1 и k_2 - константы скоростей растворения и реакции синтеза, h - энталпия растворения твердого компонента в расплаве или кристаллизация его из него и H - энталпия реакции синтеза, C - теплоемкость, l - коэффициент теплопередачи, T - температура, T_a - температура окружающей среды.

Функция равновесной концентрации $a(T)$ определялась на основе экспериментальных данных равновесной диаграммы состояния системы титан-алюминий [5].

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

В результате структурной и параметрической идентификации равновесной концентрации в расплаве как функции температуры в [4] была предложена логарифмическая функция следующего вида:

$$a(T) = 99944,758 - 44426,468 \ln(T) + 6588,649 \ln(T)^2 - 325,684 \ln(T)^3 \quad (2)$$

Вычислительный эксперимент

Система обыкновенных дифференциальных уравнений (1), дополненная температурной зависимостью (2) и соответствующими начальными условиями легла в основу вычислительного эксперимента по изучению термокинетической эволюции процессов контактного плавления и инициированного им синтеза промежуточного соединения.

Нелинейность функции (2) приводит к нелинейности термокинетической модели процесса в целом, что не позволяет получить решение данной системы аналитическими методами. Поэтому в качестве основного метода решения применен численный метод Рунге-Кутты 4 порядка.

Результаты расчетов представлены на рис. 1-2. Следует обратить внимание на наличие характерного латентного периода на ранних стадиях процесса, когда температура падает до определенного значения, после чего поднимается.

Его существование просматривается практически на всех термокинетических зависимостях, независимо от существования стадии самообострения процесса.

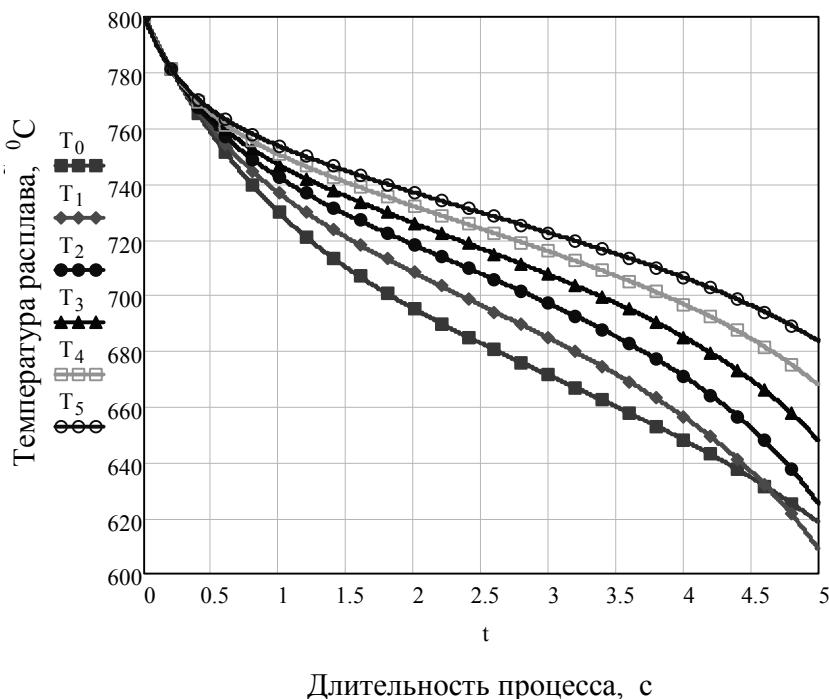


Рис. 1. Термокинетика начальной стадии контактного взаимодействия в системе Ti-Al при значении констант k1=0,5, 1....3; k2=1

Полученные в результате вычислительного эксперимента результаты показывают синергетический характер теплового поведения реакционной системы как следствия конкуренции, по крайней мере, на начальной стадии, двух процессов:

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

плавления и растворения тугоплавкого компонента в расплаве происходящего с поглощением тепла и экзотермической реакции синтеза интерметаллического соединения.

При уменьшении константы скорости реакции также наблюдаются существование видимого периода рассеяния энергии в связи с превалирующим на первой стадии процессом растворения.

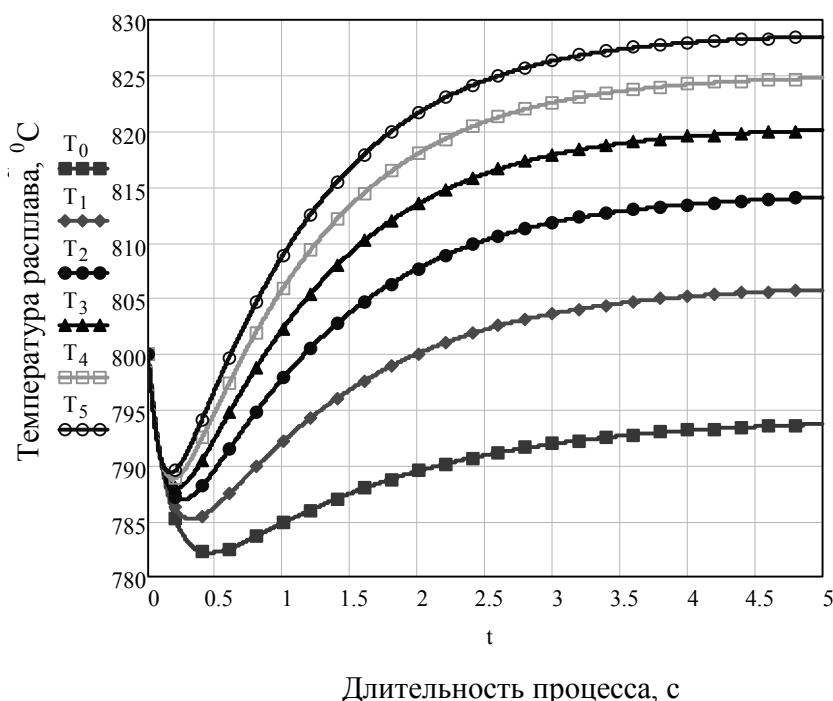


Рис. 2. Термокинетика начальной стадии контактного взаимодействия в системе Ti-Al при значениях констант $k_1=4, 5 \dots 9; k_2=2$

При увеличении скорости реакции синтеза наблюдается существенное увеличение температуры расплава и естественно возрастает и концентрация титана в нем в связи с увеличением ее равновесного значения.

Таким образом, можно заключить, что изменения скорости процессов растворения твердого компонента в расплаве, реакции синтеза можно управлять термокинетическим поведением системы.

В процессе исследования термокинетики начальной стадии контактного взаимодействия в системе Ti-Al на основе математической модели (1)-(2) при определенных значениях констант скоростей процессов проявилась тенденция резкого возрастания значений температур расплава (см., напр. рис. 3,б по сравнению с рис. 3,а).

Такое поведение характерно для протекания реакционного экзотермического процесса взаимодействия в режиме самообострения или так называемого «теплового взрыва» и, как правило, наблюдается достаточно часто.

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

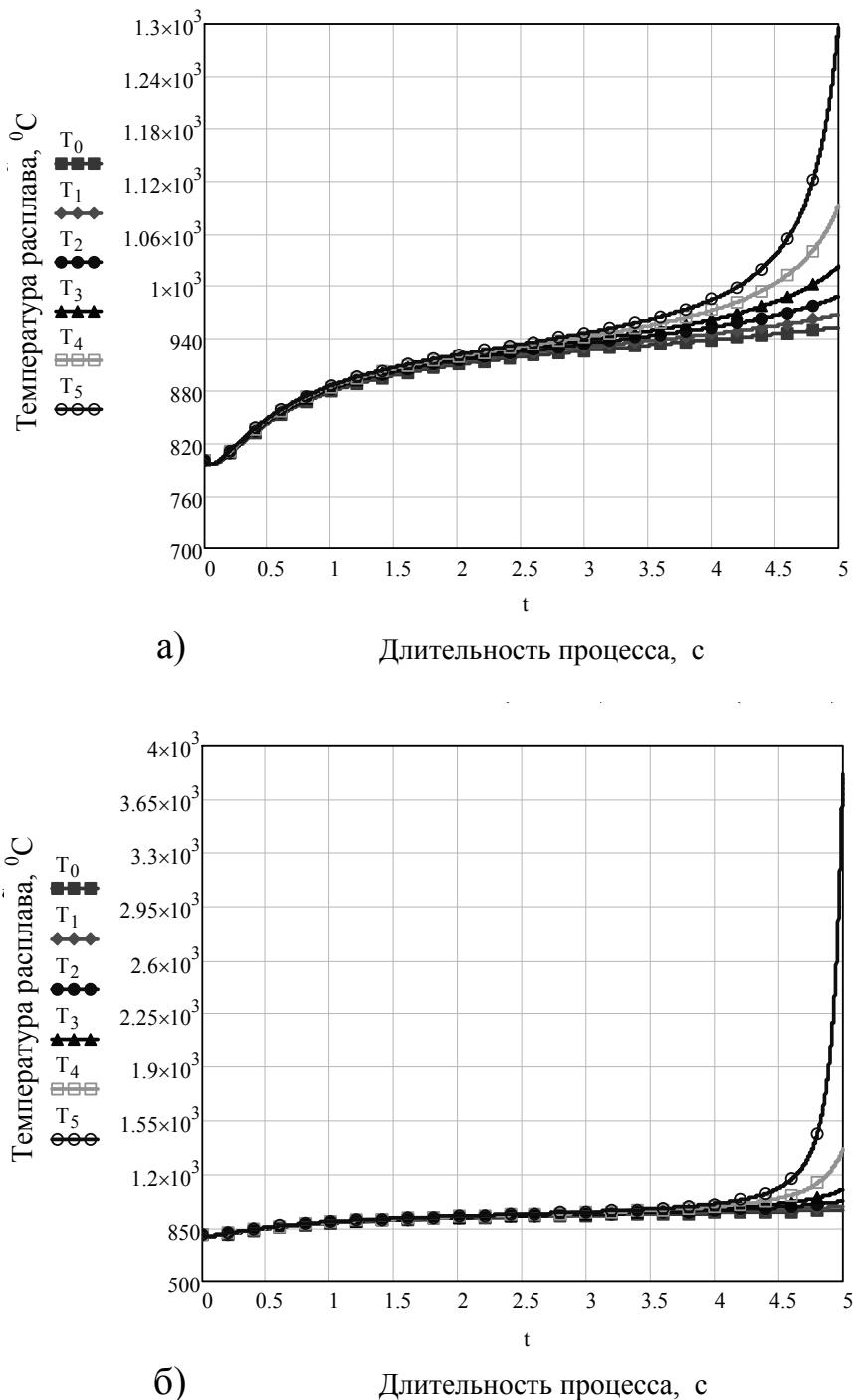


Рис. 3. Термокінетика начальної стадії контактного взаємодействия в системе Ti-Al

- а) – для значений констант $k_1=12.5, 13\dots15$ и $k_2=4.1$;
- б) – для значений констант для значений констант $k_1=12.5, 13\dots15$ и $k_2=4.16$

Наличие таких участков на расчетных термокинетических зависимостях может быть объяснено нелинейной зависимостью изменения равновесной концентрации растворяющегося тугоплавкого компонента в перитектическом расплаве. Данные результаты свидетельствуют о коллективном вкладе всех процессов, происходящих в физико-химической системе при синтезе интерметаллидов. Кроме того режим

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

самообострения обусловлен не Аррениусовской зависимостью констант скорости реакций, а нелинейной зависимостью от температуры равновесной концентрации тугоплавкого компонента в расплаве. Поэтому при синтезе интерметаллидов следует особенно осторожно подходить к выбору режимов проведения процесса для систем, где равновесная концентрация тугоплавкого компонента весьма нелинейно зависит от температуры.

Выводы

Полученные результаты позволяют целенаправленно подойти к вопросу создания управляемых и безопасных технологий получения сплавов, сварки и пайки материалов, реакционного спекания и синтеза интерметаллических соединений.

Дальнейшее развитие математической модели, методов и средств ее решения позволит установить области значений параметров, которые обеспечивают безопасное проведение названных технологических процессов и дают возможность решения обратных задач.

В частности, открывается возможность по экспериментальным термокинетическим зависимостям установить трудноопределяемые параметры процессов (константы скорости растворения твердых компонентов в перитектической жидкости и константы реакций синтеза интерметаллических соединений).

Литература

1. *Скороход В.В.* Формирование основ термохимической кинетики гетерогенных процессов в порошковых реагирующих системах [Текст] / Скороход В.В., Солнцев В.П. // Порошковая металлургия 2009.- №7/8.- С.48 - 58.
2. *Солнцев В.П.* Термохимическая кинетика гетерогенных процессов в порошковых системах различной физико-химической природы [Текст] / В. П. Солнцев, В. В. Скороход, Т. А. Солнцева // Космический вызов 21 века. Химическая и радиационная физика. Под ред. Ассовского И.Г.- М:ТОРУС ПРЕСС, 2011.- Т.4. – С.170-174
3. *Солнцев В.П.* Термохимическая модель и механизм реакционного взаимодействия, иницииированного перитектическим плавлением [Текст] / В.П.Солнцев, В.В.Скороход // Доповіді НАНУ - 2009 - №11 - С. 91-97.
4. *Солнцев В.П.* О синергетическом механизме теплового взрыва при синтезе интерметаллидов [Текст] / В.П. Солнцев, А.М. Шахновский, К.Н. Петраш, В.В. Скороход // Сборник трудов XXVII Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях - ММТТ-27». –22 – 24 апреля 2014 г. – г. Саратов (в печати)
5. *Корнилов И.И.* Титан. Источники, составы, свойства, металлохимия и применение [Текст] / И.И. Корнилов. - М.:Наука, 1975. - 310 с.

СЕКЦІЯ 3

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ АВАРІЙНИХ СИТУАЦІЙ ТА СТВОРЕННЯ КОМП'ЮТЕРНИХ ТРЕНАЖЕРІВ ДЛЯ ХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

СЕКЦИЯ 3

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АВАРИЙНЫХ СИТУАЦИЙ И СОЗДАНИЕ КОМПЬЮТЕРНЫХ ТРЕНАЖЕРОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

SECTION 3

COMPUTER SIMULATION OF EXTREMAL SITUATIONS, CREATION OF COMPUTER SIMULATORS FOR THE CHEMICAL INDUSTRY

УДК 502.3+504.064

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВІДМОВ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ОБЛАДНАННЯ

Бойко Т.В., Вавулін П.А.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОТКАЗОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Бойко Т.В., Вавулин П.А.

COMPUTER SIMULATION OF TECHNOLOGICAL EQUIPMENT FAILURES

Boyko T., Vavulin P.

Національний технічний університет України «КПІ», Київ
kxtp@list.ru

В даній статті ми представляємо алгоритм розрахунку техногенного ризику промислових об'єктів в режимі експлуатації. Запропонований алгоритм заснований на комплексному використанні методу індексних оцінок та методу Монте-Карло, що дозволяє отримати якісну оцінку ризику та суттєво зменшити негативний вплив проблеми неоднорідності вихідних даних у порівнянні з існуючими методами.

Ключові слова: техногенный риск, метод Монте-Карло, імітаційне моделювання, індексний метод, кількісна оцінка, прийнятний ризик.

В данной статье мы представляем алгоритм расчета техногенного риска промышленных объектов. Предложенный алгоритм основан на совместном применении индексных оценок и метода Монте-Карло, что позволяет получить качественную оценку риска и существенно уменьшить влияние проблемы неопределенности исходных данных по сравнению с существующими методами.

Ключевые слова: техногенный риск, метод Монте-Карло, имитационное моделирование, индексный метод, количественная оценка, приемлемый риск.

In this article we described algorithm of risk calculation for technological equipment. This algorithm uses two different methods: methods of index and probability risk assessment. Using of both methods allows to avoid issues connected with data uncertainty in comparing with existing methods.

Keywords: Risk assessment, probability, Monte-Carlo simulation, index risk assessment.

1. Вступ

Внаслідок тяжких техногенних катастроф останніх 30-40 років, питання оцінки і прогнозування виникнення аварій і катастроф, а також їх економічної складової носить надзвичайно важливий характер [1]. В контексті актуальності питань аварійної безпеки, виявляється необхідним розвиток теорії техногенних ризиків.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ АВАРИЙНИХ СИТУАЦІЙ ТА СТВОРЕННЯ КОМП'ЮТЕРНИХ ТРЕНАЖЕРІВ ДЛЯ ХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

Розглянемо техногенні ризики – ризики для населення, техногенних і природних об'єктів від негативних подій техногенного характеру і можливих збитків від них. Прикладами ситуацій техногенного характеру, які можуть завдавати економічних збитків підприємствам, можна назвати – пожежі, аварії транспортного характеру, аварії в системі життезабезпечення, аварії в електроенергетичних системах та мережах, несподівана руйнація будівель та споруд. Основними причинами техногенних ризиків являються відмови того чи іншого технологічного обладнання.

2. Постановка задачі та аналіз досліджень

Проблеми застосування математичних методів до оцінки техногенних та економічних ризиків постійно перебувають у полі зору науковців. Істотний внесок у розроблення теоретичних і практичних аспектів оцінювання ризику з використанням елементів теорії імовірності внесли А. Єгоров, Т. Савицька, В. Острейковський, А. Можаєв, В. Громов, В. Алимов, Н. Таракова, В. Акімов, Н. Радаєв, Г. Рева, П. Борисов.

В якості поширених підходів до кількісної оцінки ризику R найбільш простий за Ф.Фармером [2]:

$$R = Q \cdot C. \quad (1)$$

де Q – імовірність події, C – наслідки від події (величина збитків).

Для алгоритмізації оцінки техногенних ризиків промислових об'єктів в процесі нормальної експлуатації було використано наступні математичні залежності відмови системи з декількох елементів:

$$Q_c(t) = 1 - \prod_{i=1}^k P_i(t), \text{ або } Q_c(t) = 1 - \prod_{i=1}^k [1 - Q_i(t)] \quad (2)$$

де $Q_i(t)$ – ймовірність відмови i -го елемента системи, а $P_i(t)$ – ймовірність безвідмовної роботи i -го елемента системи.

Визначення ймовірності відмови за результатами моделювання здійснювалось за виразом:

$$P_i = \frac{N_i}{N} \quad (3)$$

де N – кількість ітерацій, N_i – кількість відмов i -го елементу.

Подальші розрахунки проводяться з використанням методів імітаційного моделювання, а саме методу Монте-Карло. Методи імітаційного моделювання були використані для уточнення ймовірності відмови елементів складної системи та для розрахунку техногенного ризику системи в цілому. Також метод Монте-Карло дає змогу фіксувати відмову того чи іншого елемента схеми під час імітаційного моделювання роботи системи.

Основні етапи алгоритму, реалізований у програмному модулі «Оценка рисков 1.0», головне вікно якого наведене на рис.1, наступні:

1. Введення початкових даних (кількість елементів системи, можливих сценаріїв відмови, час моделювання).

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ АВАРИЙНИХ СИТУАЦІЙ ТА СТВОРЕННЯ КОМП'ЮТЕРНИХ ТРЕНАЖЕРІВ ДЛЯ ХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

2. Розрахунок ймовірностей відмов для кожного елемента, одночасної відмови декількох елементів, а також відмови системи в цілому.

3. Вибір сценарію для якого необхідно методами імітаційного моделювання уточнити ймовірності відмови.

4. Для кожного елемента змоделювати його стан – якщо значення стану не знаходиться в дозволному діапазоні (вище або нижче дозволого рівня) то елемент перестає функціонувати. Якщо значення дозволиме, то елемент продовжує нормально функціонувати.

5. Повторити пункт 4 необхідну кількість ітерацій.

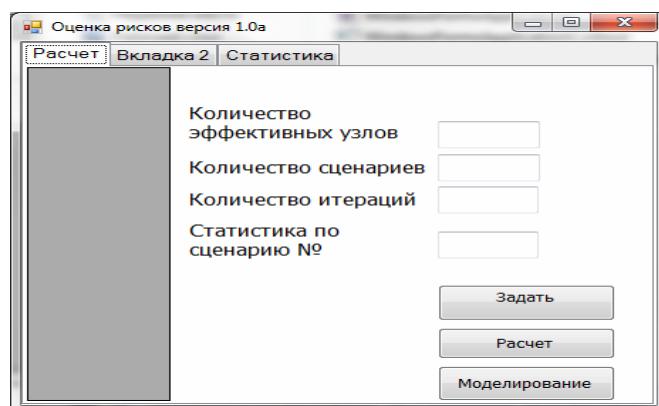


Рис. 1. Головне вікно програми «Оценка рисков 1.0»

Введення вихідних даних здійснюється в окремому вікні(рис. 2.2).

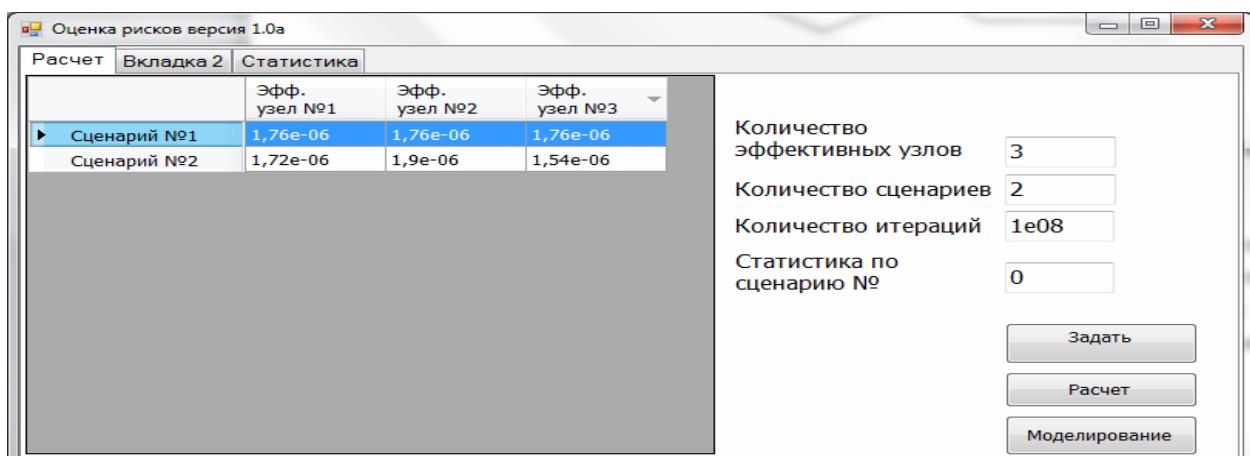


Рис. 2. Вікно введення вихідних даних

Для уточнення значень ймовірності відмови систем елементів використовується метод Монте-Карло. Варіанти представлення результатів на рисунках 3 і 4.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ АВАРИЙНИХ СИТУАЦІЙ ТА СТВОРЕННЯ КОМП'ЮТЕРНИХ ТРЕНАЖЕРІВ ДЛЯ ХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

	P отказа Эфф. узел №1-	P отказа Эфф. узел №1-2-	P отказа Эфф. узел №1-2-3-	P отказа СИСТЕМЫ
► Сценарий №1	1,76E-06	3,0976E-12	5,451776E-18	5,27999070709662E-06
Сценарий №2	1,72E-06	3,268E-12	5,03272E-18	5,15999115713317E-06

Рис. 3. Результати розрахунків

	Количество итераций	Количество отказов	Количество простоев
► Эфф. узел №1	1000000000	172	0
Эфф. узел №2	1000000000	190	172
Эфф. узел №3	1000000000	154	362

Рис. 4. Результати моделювання методом Монте-Карло

Даний комплекс дозволяє розраховувати надійність системи довільної складності.

3. Результати досліджень і висновки

Проводилось дослідження системи, яка складається з трьох насосів для перекачування мазуту в технологічній системі ТЕЦ [3]. Перший сценарій у якості вихідних даних використовує ймовірності відмови розраховані індексним методом [4], другий сценарій використовує ймовірності одержані для кожного окремого насосу методом Монте-Карло.

Таблиця 1

Ймовірності відмови елементів системи

№ сценарію	Відмова вузла №1	Відмова вузла №2	Відмова вузла №3
1	$1,76 \cdot 10^{-6}$	$1,76 \cdot 10^{-6}$	$1,76 \cdot 10^{-6}$
2	$1,73 \cdot 10^{-6}$	$1,84 \cdot 10^{-6}$	$1,79 \cdot 10^{-6}$

Початкові ймовірності відмови для вузлів 1-3 мають одинакові значення через те, що в технологічній схемі використовуються ідентичні насоси.

Результати розрахунків ймовірностей відмови з використанням методів імітаційного моделювання приведені у таблиці 2.

Таблиця 2

Розраховані показники небезпечності

Ймовірність відмови	Індексний метод	Метод Монте-Карло
Одного насосу	$1,76 \cdot 10^{-6}$	$1,73 \cdot 10^{-6}$
Двох насосів	$3,10 \cdot 10^{-12}$	$3,18 \cdot 10^{-12}$
Трьох насосів	$5,45 \cdot 10^{-18}$	$5,7 \cdot 10^{-18}$
Системи в цілому	$5,28 \cdot 10^{-6}$	$5,36 \cdot 10^{-6}$

Як бачимо розрахована за методом Монте-Карло кількість відмов дає нам змогу говорити про прийнятний рівень техногенного ризику.

Похибка складає менше 2%, що дає змогу зробити висновок, про можливість використання методу Монте-Карло при розрахунку ймовірності відмов технологічного обладнання промислових підприємств у режимі стаціонарної роботи.

Література

1. *Биченок, М.М.* Ризики життєдіяльності у природно-техногенному середовищі [Текст] / М.М. Биченок, С.П. Іванюта, Є.О. Яковлев; Ін-т проблем нац. безпеки Ради нац. безпеки і оборони України. – К., 2008. – 160 с.
2. *Острейковский, В.А.* Математическое моделирование техногенного риска: Учеб. пособие / В.А. Острейковский, А.О. Генюш, Е.Н. Шевченко ИЦ СурГУМ. – Сургут, 2010. – 83 с.
3. *Вороновський, Г.К.* Сучасна теплова електрична станція [Текст]/ Г.К. Вороновський . – Харків: Курсор, 2000. – 151с.
4. *Назаренко, М. В.* Особливості визначення техногенного ризику хіміко – техногенних об'єктів на стадії проектування [Текст] / М. В. Назаренко, Т.В. Бойко, В.І. Бендюг // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2011. - №3/11(51). – С. 13 – 17.

СЕКЦІЯ 4

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРИРОДООХОРОННИХ ПРОЦЕСІВ

СЕКЦИЯ 4

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИРОДООХРАННЫХ ПРОЦЕССОВ

SECTION 4

COMPUTER SIMULATION OF ENVIRONMENTAL PROCESSES

УДК 504.05: 004.047

**МОДЕЛІ БАГАТОВИМІРНИХ СТРУКТУР ДАНИХ ДЛЯ АНАЛІЗУ
ПРИРОДООХОРОННОЇ ДІЯЛЬНОСТІ ПРОМИСЛОВИХ ПІДПРИЄМСТВ**

Скарга-Бандурова І. С., Барбарук Л. В., Сіряк Р. В.

**МОДЕЛИ МНОГОМЕРНЫХ СТРУКТУР ДАННЫХ ДЛЯ АНАЛИЗА
ПРИРОДООХРАННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПРОМЫШЛЕННЫХ
ПРЕДПРИЯТИЙ**

Скарга-Бандурова И. С., Барбарук Л. В., Сиряк Р. В.

**MULTIDIMENSIONAL DATA STRUCTURES FOR ANALYSING
ENVIRONMENTAL ACTIVITY OF INDUSTRIAL ENTERPRISES**

Skarga-Bandurova I., Barbaruk L., Siryak R.

**Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету
ім. В. Даля, м. Сєвєродонецьк, Україна
skarga_bandurova@ukr.net**

Розглянуто задачу використання багатовимірних структур для аналізу даних інвентаризації відходів промислового підприємства. Визначені основні вимоги та запропоновано модель даних, що враховує ієрархії і забезпечує побудову інформаційних відносин вимірювань і гиперкуба даних, і може бути використана як основа високопродуктивних рішень в промислових системах класу BI.

Ключові слова: модель, багатовимірні структури, організація даних, куб, вимір, розмірність, ієрархія

Рассмотрена задача использования многомерных структур для анализа данных инвентаризации отходов промышленного предприятия. Предложена учитывающая множественные иерархии модель данных, которая обеспечивает построение информационных отношений измерений и гиперкуба данных и является основой высокопроизводительных решений в промышленных системах класса BI.

Ключевые слова: модель, многомерные структуры, организация данных, куб, измерение, размерность, иерархия

The problem of the use of multidimensional data structures for analyzing waste inventory data of industrial enterprise is considered. A data model that takes the hierarchies and provides relationships between dimensions and data hypercube is defined. Proposed model can be used as a basis for high-performance solutions in industrial BI systems.

Keywords: model, multidimensional structure, data cube, dimension, level, hierarchy

1. Вступ

Можливість подання інформації в абстрактній і незалежної від реалізації формі має вирішальне значення в життєвому циклі будь-якої інформаційної системи, не тільки в процесі проектування, але і під час її експлуатації. Це особливо вірно в

контексті створення сховищ даних, оперативної аналітичної обробки даних (OLAP) та вилучення інформації з даних при реалізації природоохоронних заходів, де через складність, розробка додатків і управління ними представляють собою тривалий ітераційний процес, спрямований на постійне вдосконалення існуючої структури і усунення помилок. В основі автоматизації природоохоронної діяльності підприємств лежать концептуальні моделі, разом з тим широко визнається, що традиційні моделі даних, такі як модель сутність-зв'язок для опису багатовимірного і агрегатного характеру додатків OLAP не підходять. З цієї причини, в останні десятиліття були запропоновані різні багатовимірні моделі [1-7]. У той же час, слід зазначити, що, незважаючи на активний інтерес до цієї області, консенсусу з формалізму або навіть єдиної термінології досі не сформувалося [8,9]. Складність вирішення завдання розробки моделей обумовлена низкою причин, серед яких як зазначена відсутність єдиної методології, так і широке використання інтуїтивного підходу до їх розробки. Що стосується предметної області цієї роботи, то відносно не вивченими залишаються питання побудови моделі даних для цілей аналітичної обробки екологічної інформації [10], зокрема стосовно задачі інвентаризації відходів промислових підприємств. Причому ці питання набули особливої актуальності після введення в дію в Україні низки нормативно-технічних і правових документів [11-13].

2. Постановка завдання

Метою робіт у зазначеному напрямку є забезпечення реалізації формальних методів багатовимірного моделювання для ефективного аналізу даних і створення механізмів комплексної автоматизації природоохоронної діяльності промислових підприємств в частині реалізації основних аналітичних функцій.

3. Моделі даних

Для вибору базової моделі представлення даних у системі аналізу природоохоронної діяльності було розглянуто ряд моделей що використовуються в сховищах даних і визначено такі основні вимоги до моделі:

- 1) присутність явних ієрархій вимірювань;
- 2) підтримка несуворих ієрархій;
- 3) підтримка декількох ієрархій у вимірі для врахування різних шляхів агрегації, наприклад, у вимірі «час» атрибут дати може згорнутися в тижні або місяці;
- 4) симетричне тлумачення вимірювань і мір, наприклад, атрибут «викид» може бути використаний для обчислення середнього значення, а також визначення груп викидів;
- 5) підтримка правильної агрегації даних, тісно пов'язаних з summarizability [14], так щоб дані не підраховувалися двічі, а неаддитивні дані не додавалися. Наприклад, при підрахунку забруднюючих викидів в різних групах, необхідно вважати одну і ту ж речовину один раз у групі, незважаючи на те, що викид може складатися з декількох речовин;
- 6) підтримка можливості зміни даних з плинном часу, наприклад, змін в ієрархії.

За результатами аналізу, в якості базової обрано модель, описану в [15]. Багатовимірні структури визначені як «варіації реляційної моделі, які використовують багатовимірні моделі для організації даних і відображають відносини між даними» [16]. Представлена далі модель заснована на кількох узгоджених концепціях і містить наступні структури: багатовимірний простір, вимір і куб даних.

4. Багатовимірний простір

Формально, багатовимірний простір являє собою набір $\langle \Omega, F \rangle$, в якому Ω - простір вимірювань D (dimension), F - сукупність фактів - мір M (measure). Для кожного вимірювання D_i існує набір рівнів $levels(D_i) \in \Psi$, такий, що будь-яке вимірювання являє собою структуровану решітку рівнів. Для решітки характерний шлях вимірювання рівня $level(D_{pi})$, який у свою чергу є лінійним, повністю впорядкованим списком рівнів. Повне впорядкування дозволяє використовувати оператори порівняння для рівнів вимірювань. Враховуючи специфіку процесу інвентаризації відходів, приміром лінійного впорядкування може служити ієархія виміру «виробництво», така, що «цех» > «технологічний процес» > «елементарний технологічний процес» для кожного шляху вимірювання (рис.1).

У [17] вимір визначається як структурний атрибут куба, який являє собою список елементів, усі з яких мають схожий тип з точки зору сприйняття їх користувачем. Наприклад, місяці, квартали, роки складають вимір часу; всі міста, регіони, країни складають вимір географії і т.д. Вимірювання діє як індекс для визначення значення у багатовимірному масиві.

Нехай Ψ - простір всіх рівнів виміру. Вимірювання, якому належить рівень, може бути знайдено через оператор h : $h(DL_i)=D$ якщо $DL_i \in levels(D)$, де DL_i - рівень шляху i -го виміру. Нехай також для кожного рівня визначено набір значень $dom(DL_i)$ у просторі значень V. Рівень вимірювання вважається атомарним, якщо його домен є підмножиною V: $dom(DL_i) \subset V$. Якщо $dom(DL_i) \subset |V|$, то рівень вимірювання вважається багатозначним.

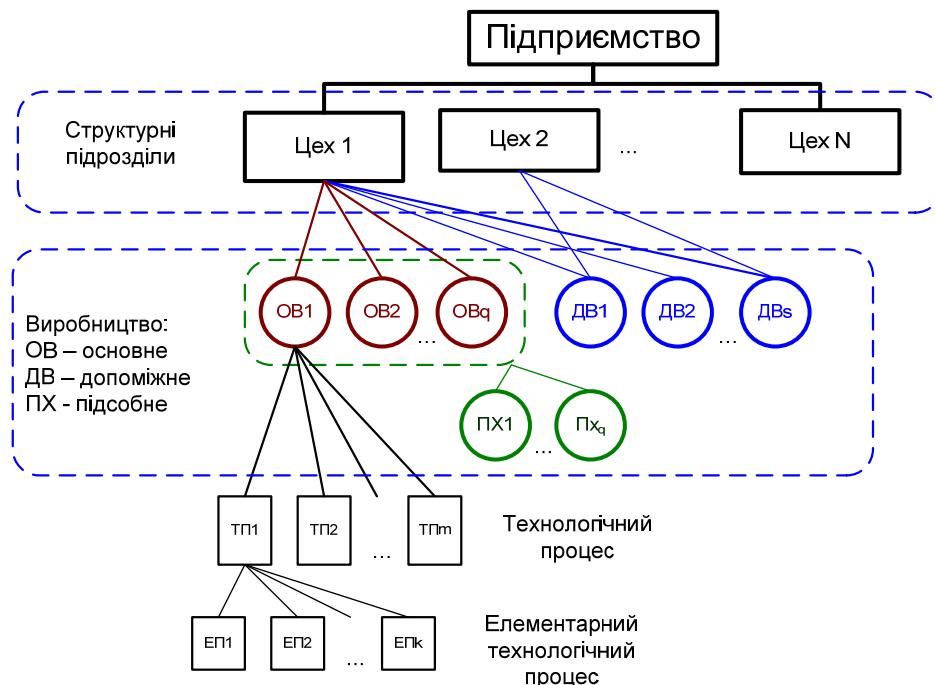


Рис.1. Ієархія вимірювання «Виробництво»

Нехай також значення x має попередників (ancestor) і нашадків (descendant), $x \in L_0$. Тоді $ancestor(x, DL) = y$, $y \in dom(DL)$ і $descendants(x, DL) = \{x_1, \dots, x_k\}$, де $x_1, \dots, x_k \in dom(DL)$, $DL < DL_0$. За умови, що відношення ancestor має такі властивості:

- 1) $ancestor(x, DL) = x$, якщо $x \in dom(DL)$;

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРИРОДООХОРОННИХ ПРОЦЕСІВ

- 2) якщо $x = \text{ancestor}(y, DL) = y$ і $y = \text{ancestor}(x, DL) = y$, тоді $x = y$;
- 3) якщо $x = \text{ancestor}(y, DL_1)$ і $y = \text{ancestor}(z, DL_2)$, тоді $x = \text{ancestor}(z, DL_1)$.

З визначення виміру випливає, що вимірюванню в багатовимірному просторі даних відповідає інформаційне відношення реляційної моделі, а куби будуються з основної бази даних, представленої у вигляді моделі розмірностей.

Модель розмірностей складається з таблиць фактів і таблиць розмірностей, що пов'язує її з базовими сущностями куба. Вимірювання містяться в таблицях фактів. У таблицях розмірностей зберігаються описові ознаки, такі як назви речовини, дати і назви структурних підрозділів. На рис. 2 зображеній приклад інформаційних відносин вимірювань і куба даних у вигляді схеми «зірка» [18]. Таблиця фактів IW_F_WASTE_PASSPORT містить унікальний ключ, який об'єднує первинні ключі таблиць вимірів, в яких знаходяться незмінювані, або рідко змінювані дані. У більшості випадків ці дані представляють собою по одному запису для кожного члена нижнього рівня ієрархії виміру [19].

Для реалізації основних операцій аналізу даних у системі аналізу природоохоронної діяльності підприємств описані алгебраїчні операції придатні в гиперкубічних моделях даних для багатовимірних баз даних [20].

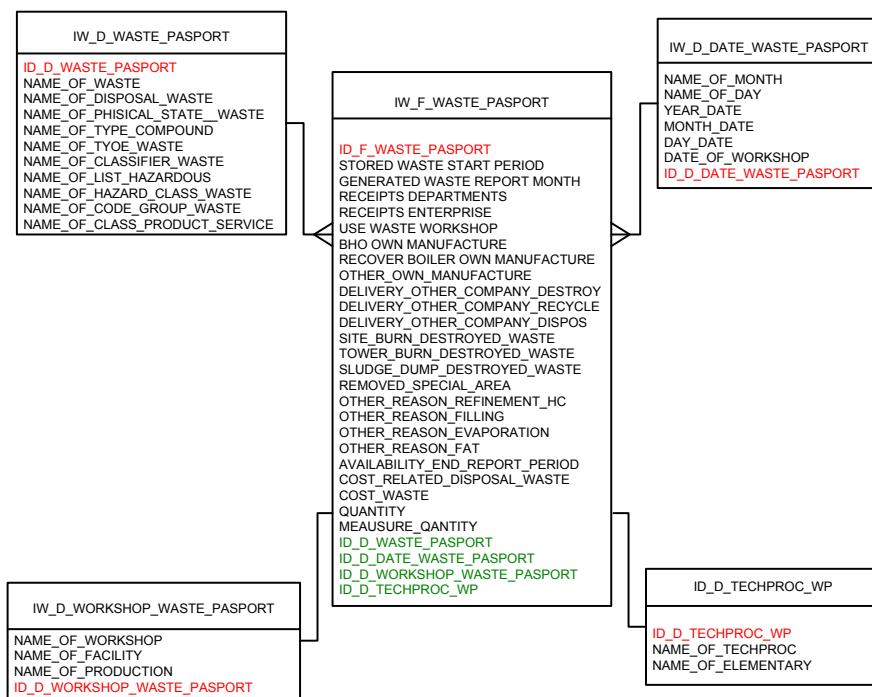


Рис. 2. Структура моделі схеми «зірка» для паспорту відходів

5. Висновки

В статті розглянуто задачу використання багатовимірних структур для інвентаризації відходів і організації ефективного аналізу природоохоронної діяльності підприємств. Визначені основні вимоги та формалізовано модель даних, що враховує множинні ієрархії. Запропоноване рішення передбачає використання механізмів аналітичної звітності, а також сценаріїв вирішення наступних завдань: аналіз впливу змін технологічних умов виробництва, сегментацію відходів, встановлення технологічних процесів, що приносять найбільше екологічне забруднення, прогнозування екологічної шкоди тощо.

Література

1. Балдин, А. В. Адаптируемая модель данных на основе многомерного пространства [Електронний ресурс] / А. В. Балдин, Д. В. Елисеев - Электрон. журн. – М.: «Наука и образование: электронное научно-техническое издание», 2010 – Режим доступу: <http://technomag.edu.ru/doc/161410.html> -12.09.2013 г.
2. Белов, В. Н. Модели многомерного представления и обработки данных на основе алгебры кортежей в информационно-аналитической системе : автореф. дис. канд. техн. наук: 05.13.17, 05.13.01 / В. Н. Белов. – Пенза., 2012. – 20 с.
3. Сергеев, В. П. Векторно-матричная модель представления данных [Текст] / В. П. Сергеев // Вестник комп'ютерних і информаційних технологій. – 2010. – № 6(72). – С.3-14.
4. Томашевський, В. М. Математична модель задачі проектування гібридних сховищ даних з врахуванням структур джерел даних [Текст] / В. М. Томашевський, А. Ю. Яцишин // Вісник НТУУ «КПІ» Інформатика, управління та обчислювальна техніка. – 2011. – №53. – С. 54-61.
5. Boussaid, O. X-Warehousing: An XML-Based Approach for Warehousing Complex Data [Текст] / O. Boussaid, R. B. Messaoud, R. Choquet, R., S. Anthoar // 10th East European Conf. on Advances in Databases and Information Systems (ADBIS). – 2006. – pp.39–54.
6. Torlone, R. Conceptual Multidimensional Models [Текст] / R. Torlone – Chapter 3 in Multidimensional Databases: Problems and Solutions, M. Rafanelli (ed.), Idea Group Inc., 2003. – pp. 69–90.
7. Tryfona, N. starER: A Conceptual Model for Data Warehouse Design [Текст] / N. Tryfona, F. Busborg, J. G. Borch Christiansen // Proc. of ACM 2nd Int. Workshop on Data Warehousing and OLAP (DOLAP). – 1999. – pp. 3-8.
8. Баин, А.М. Современные информационные технологии систем поддержки принятия решений : учеб. Пособие [Текст] / А. М. Баин. – М.: ИД «Форум», 2009. – 240 с.
9. Cuzzocrea, A. CAMS: OLAPing Multidimensional Data Streams Efficiently [Текст] / A. Cuzzocrea // DaWaK 2009. – LNCS 5691. – pp. 48-62.
10. Lepš, J. Multivariate analysis of ecological data using CANOCO [Текст] / J. Lepš, P. Šmilauer. – Cambridge University Press, 2003. – 270 p.
11. Постанова Кабінету Міністрів від 1 листопада 1999 р. N 2034 «Про затвердження Порядку ведення державного обліку та паспортизації відходів».
12. Методическое руководство для проведения национальной инвентаризации опасных отходов в рамках Базельской конвенции [Електронний ресурс] / Серия / СБК №: 99/009 (Е) Женева, Май 2000. – Режим доступу:http://www.basel.int/Portals/4/Basel%20Convention/docs/pub/metological_guide-r.pdf - 10.02.2014 г.
13. Распоряжение Главы областной государственной администрации № 1323 от 2.11.2010 г. «Об утверждении мероприятий по организации ведения государственного учета и паспортизации отходов».
14. Lenz, H.-J. Summarizability in OLAP and Statistical Data Bases [Текст] / H.-J. Lenz, A. Shoshani // Proc. of 9th Int. Conf. on Scientific and Statistical Database Management. – 1997. – pp.132-143.

15. *Vassiliadis, P.* Modeling Multidimensional Databases, Cubes and Cube Operations [Текст] / P. Vassiliadis // Proc. of the 10th Int. Conf. on Scientific and Statistical Database Management. – 1998. – pp. 53-62.
16. *O'Brien, J.* Management Information Systems [Текст] / J. O'Brien, G. Marakas. - McGraw-Hill/Irwin, 2010. – 712 p.
17. *OLAP AND OLAP Server Definitions* [Електронний ресурс] / – Режим доступа: www. URL: <http://olapcouncil.org/research/resrchly.htm> -14.01.2014 г.
18. *Giovinazzo, W. A.* Object-oriented data warehouse design: building a star schema [Текст] / W. A. Giovinazzo. – Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, NJ, 2000. – 368 p.
19. *Соловьев, С. В.* Технология разработки прикладного программного обеспечения [Текст] / С. В. Соловьев, Р. И. Цой, Л. С. Гринкруг. – М.: Академия естествознания, 2011. – 407 с.
20. *Скарга-Бандурова И.С.* Методы многомерного моделирования в задачах экологического мониторинга и инвентаризации отходов [Текст] / И. С. Скарга-Бандурова // Радіоелектронні і комп'ютерні системи. – 2013. – № 5(64). – С. 96-99.

УДК 001.573.681

**МОДЕЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕВОЛЮЦІЙНИХ ЗМІН ПІДСИСТЕМИ
«ГРУНТ» В РЕГІОНАЛЬНИХ ЕКОСИСТЕМАХ**

Котовенко О.А., Мирошниченко О.Ю., Березницька Ю.О.

**МОДЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИОННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ
ПОДСИСТЕМЫ «ПОЧВА» В РЕГИОНАЛЬНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ**

Котовенко Е.А., Мирошниченко Е.Ю., Березницкая Ю.О.

**REGIONAL ECOSYSTEMS SUBSYSTEM “SOIL” EVOLUTIONAL CHANGES
MODEL RESEARCH**

Kotovenko O., Miroshnychenko O., Bereznyskaya J.

**Кафедра охорони праці і навколишнього середовища КНУБА, Київ, Україна,
kafopnsknuba@ukr.net**

Для дослідження процесів міграції та накопичення речовин у ґрунтах визначеного типу запропонована модель, яка базується на методі імовірнісно-автоматного моделювання. Це один з найперспективніших методів при встановленні змін станів підсистеми «ґрунт» та знаходження необхідних її характеристик та показників. Для конкретного регіону проводився аналіз екологічної ємності ґрунтів та коефіцієнту їх вразливості.

Ключові слова: автоматно-імовірносне моделювання, ґрунти, регіональна екосистема, індекс вразливості, потужність техногенного впливу

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРИРОДООХОРОННИХ ПРОЦЕСІВ

Для исследования процессов миграции и накопления веществ в почвах определенного типа предложена модель, которая базируется на методе вероятностно-автоматного моделирования. Это один из наиболее перспективных методов при установлении изменений состояний подсистемы «почва» и нахождения необходимых ее характеристик и показателей. Для конкретного региона проводился анализ экологической емкости почв и коэффициента их уязвимости.

Ключевые слова: автоматно-вероятностное моделирование, почвы, региональная экосистема, индекс уязвимости, мощность техногенного воздействия

For research migration and accumulation substances processes in certain type soil a model, based on automaton-probabilistic modeling, was proposed. This is one of the most promising methods in establishing state changes subsystem "soil" and finding it necessary characteristics and indicators. For a specific region, an analysis of ecological capacity of soils and their vulnerability index was conducted.

Keywords: automaton probabilistic modeling, soil, regional ecosystem , the vulnerability index, power technogenic impact

Дослідження природно-технічних геосистем є базовим підходом при вивчені та прогнозуванні процесів, які формуються і розвиваються під дією техногенних навантажень, обумовлених певним типом природокористування в конкретному регіоні. Характер цих змін обумовлений региональними особливостями природно-технічних геосистем, в якості підсистем яких розглядаються атмосфера, гідросфера, літосфера (грунт).

На відміну від гідросфери і атмосфери, де протікають процеси самоочищення, ґрунт має таку властивість в незначній мірі. Більш того, для деяких речовин, наприклад, для важких металів, ґрунт є ємним акцептором. Тому особливу роль має моделювання процесів еволюційних змін в підсистемі «ґрунт» під дією техногенного навантаження у досліджені динаміки розвитку региональних природно-технічних геосистем.

Основними задачами модельного дослідження розглядуваної системи є вивчення стохастичних закономірностей потоків речовин, які в деякі дискретні моменти часу надходять у ґрунт досліджуваного типу.

При кожному конкретному надходженні речовини у ґрунт вважаємо, що з деякою ймовірністю $p_i (i = \overline{1, n})$ речовина i -того виду входить до складу речовин, які надійшли у ґрунт. Факт надходження задаємо подвійною випадковою величиною ζ_j , яку характеризує розподіл $p_i^k = p \{ \zeta_j = k \}, (k = 0, 1)$ і визначається $p_i = 1 - p_j; p_i^0 = p_i$.

Під дією техногенезу у ґрунти регіону в деякий момент часу потрапляють певні кількості визначені речовини. Число надходжень може розглядатись як випадкова величина.

В той же час, окрім речовин, що надходять у ґрунт, в ньому з деякою імовірністю присутні базові речовини. Речовини, що надходять у ґрунт, мають визначений граничний термін перебування у ґрунті. Далі, при потраплянні до ґрунту, вони можуть сорбуватися ґрунтами (механічна сорбція або хемосорбція), десорбуватися, мігрувати та розпадатися. В загальному випадку міграція речовини, що перебуває у ґрунті на певному етапі, може бути задана значеннями «міграційних ймовірностей». При цьому необхідно враховувати, що речовини можуть відноситися

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРИРОДООХОРОННИХ ПРОЦЕСІВ

до різних класів стійкості, що характеризується ймовірностями розпаду (напіврозпаду) даної речовини на деяку сукупність інших речовин. Також необхідно враховувати період перебування цих речовин у визначеному ґрунті. Необхідно врахувати і передбачити період напіврозпаду досліджуваної речовини, і те, що речовини, які є результатом розпаду деяких сполук, що потрапили у ґрунт, поповнюють забруднення ґрунтів як самостійні забруднювачі. Стан ґрунтової підсистеми може бути охарактеризований значеннями таких показників як:

- X_1 – вміст фосфору і калію в ґрунтах;
- X_2 – якість і гумусність ґрунтів;
- X_3 – рівень і мінералізація ґрунтових вод;
- X_4 – валовий сумарний вміст важких металів;
- X_5 – сумарний вміст радіонуклідів в ґрунті;
- X_6 – біотичний потенціал або біопродуктивність земельних угідь;
- X_7 – стійкість ґрунтів до техногенного навантаження;
- X_8 – несприятливі природно-антропогенні процеси;
- X_9 – забрудненість сільськогосподарських угідь пестицидами;
- X_{10} – внесення мінеральних добрив.

Показник X_6 визначається гідротермічним потенціалом продуктивності фітомаси

$$K_p = \frac{W \cdot T_B}{3.6 \cdot R},$$

де W – середньорічне продуктивне звложение, мм; T_B – період вегетації, декади; R – середньорічний радіаційний баланс, ккал/см².

Основою автоматної моделі є побудова групи автоматів

$$A_{im} \left(i = \overline{1, N_2}; m = \overline{1, T_i} \right),$$

$a_{im}(t)$ – стан відповідних автоматів в момент t задає кількість накопиченої речовини i -того виду, що знаходиться у момент t на m -му етапі перебування.

Стан автомата $A_{i1} : a_{i1}(t)$ – це кількість речовини i -го $\left(i = \overline{1, N_2} \right)$ виду, що знаходиться в момент часу t на першому етапі перебування у ґрунті, і обчислюється як

$$\max \left\{ 0, x_i(t) - \max \left\{ 0, y_i(t) - \sum_{k=0}^{T_i} a_{ik}(t) \right\} \right\},$$

де $x_i(t)$ – вхідний сигнал, який відповідає кількості речовини i -го $\left(i = \overline{1, N_2} \right)$ виду, що надійшла у ґрунт в момент t . В загальному випадку сигнал $y_i(t)$ є сумою двох сигналів:

$$y_i(t) = M_i(t) + Z_i(t),$$

де $M_i(t)$ – загальна кількість речовини i -го $\left(i = \overline{1, N_2} \right)$ виду, відносно якої у період t відбувається структурне розщеплення на складові елементи.

Взагалі $Z_i(t) = \sum_{k=1}^{T_i} Z_{ik}(t), i = \overline{1, N}$; для $\forall i = N + \overline{1, N_1}, Z_i(t) = 0, Z_{ik}(t) = 0$,

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРИРОДООХОРОННИХ ПРОЦЕСІВ

де $Z_{ik}(t)$ – кількість речовини i -го виду, що знаходиться на k -му етапі перебування у ґрунті і в момент t розщеплюється на m_i речовин таким чином, що

$$Z_{ik}(t) = \sum_{j=N_i}^{N_0+m_i} \bar{Z}_{j1}(t), \quad \bar{N}_i = N + m_1 + \dots + m_{i-1},$$

де $Z_{j1}\left(j = \overline{N_i + 1, N_i + m_i}\right)$ – кількість речовини j -го ($j = \overline{N+1, N_1}$) виду, що отримана в результаті розпаду речовини i -го ($i = \overline{1, N}$) виду і знаходиться в період t на першому етапі перебування у ґрунті; $m_i\left(i = \overline{1, N}\right)$ – кількість речовин, на які може розпадатись речовина i -го виду; T_i – максимально можливий період знаходження i -ї речовини в ґрунті:

$$y_i(t) = \sum_{k=1}^{T_i} y_{ik}(t),$$

в свою чергу:

$$y_{ik}(t) = m_{ik}(t) + Z_{ik}(t),$$

де $y_{ik}(t)$ – кількість речовини i -го виду, що знаходиться на k -му етапі перебування у ґрунті, на який має зменшитися значення $a_{ik}(t)$ в момент t ; $m_{ik}(t)$ – кількість речовини i -го виду, що знаходиться на k -му ($k = 1, T_i$) етапі перебування у ґрунті, яка мігрує в момент t у воду; $Z_{ik}(t)$ – загальна кількість речовини i -го виду, що знаходиться на k -му етапі перебування у ґрунті, відносно якої в період t відбувається розпад на складові елементи.

Для $i = \overline{N+1, N_2}$, згідно з початковими припущеннями, має сенс вважати, що $Z_{ik}(t) = 0$ для $k = \overline{1, T_i}$.

Таблиця умовних функціоналів переходів, що відповідає імовірнісно-автоматній моделі, за допомогою якої враховується накопичення речовин у ґрунті, може бути представлена у вигляді табл.1

Таблиця 1

$A_{i1}\left(i = \overline{1, N}\right)$	$\max\left\{0, x_i(t) - \max\left\{0, y_i(t) - \sum_{k=0}^{T_i} a_{ik}(t)\right\}\right\}$
$A_{i1}\left(i = \overline{N+1, N_2}\right)$	$\max\left\{0, x_i(t) + \bar{Z}_{i1}(t) - m_{i1}(t)\right\}$
$A_{ik}\left(i = \overline{1, N_2}, k = \overline{2, T_i - 1}\right)$	$\max\left\{0, a_{i,k-1}(t) - y_{ik}(t)\right\}$
$A_{iT_i}\left(k = T_i, i = \overline{1, N_2}\right)$	$\max\left\{0, a_{i,T_i}(t) + a_{i,T_{i-1}}(t) - y_{i,T_i}(t)\right\}$

Імовірнісно-автоматна модель досліджуваної системи накопичення речовин у ґрунті задається побудовою відповідних автоматів, кількість яких дорівнює

$$2N_2 + \sum_{i=1}^{N_2} (T_i - 2). \quad N_2 = N_1 + N_p,$$

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРИРОДООХОРОННИХ ПРОЦЕСІВ

де N_2 – загальна кількість досліджуваних речовин, N_1 – кількість техногенних забруднювачів у ґрунті, N_p – кількість поживних речовин, що впливають агропотенціал ґрунтів регіону, який розраховується на основі значень станів автоматів $X_j (j = \overline{1, N_s})$, що в свою чергу обумовлюється значеннями автоматів $A_{i,k}$.

Автоматна модель доповнюється побудовою автоматів, що дозволяють в залежності від значень агропотенціалу фіксувати стан $S(t)$ підсистеми «ґрунт» у певний момент автоматного часу $J = S(t)$.

Для наступного моменту часу будемо вважати $I = S(t - 1) = J$. Внутрішній стан автомата агропотенціалу у момент t – це $a_p(t)$. Якщо у момент t виконується умова: $a_p(i) < a_p(t) < a_p(i + 1) \quad (i=0,1,2,3,4)$, то $S(t) = i + 1$. Значення $a_p(i)$ ($i=0,1,2,3,4$) визначають приналежність агропотенціалу одному з п'яти можливих класів.

В даний момент автоматного часу t розраховуємо

$$\lambda(i, j) = \lambda(i, j) + 1.$$

Крім того необхідно фіксувати можливі переходи із стану i в інший. Для цього в кожний момент автоматного часу t фіксується деяке значення

$$PER(i) = PER(i) + 1.$$

Для конкретного стану i для інтенсивностей переходу в інші стани справедливою є формула

$$\sum_{j=1}^{N_s} \lambda_{ij} = 1,$$

де N_s – кількість можливих станів підсистеми. Тоді правомірним є розрахунок

$$\lambda(i, j) = \frac{\lambda(i, j)}{PER(i)}.$$

Відмітимо, що важливою характеристикою підсистеми «ґрунт» є значення такого показника, як індекс вразливості

$$I_{ep} = \frac{\Delta S}{\Delta F},$$

$$\Delta S = \frac{S_t - S_0}{S_t},$$

де S_0, S_t – індекси порушеності компонента екосистеми на попередньому (фоновому) та поточному етапах функціонування екосистеми; ΔF – потужність техногенного впливу розраховується як сумарне значення техногенних забруднювачів у ґрунті (визначається на основі значень автоматів A_{ik}).

S_t – індекс порушеності компонента у момент t визначається на основі розрахунку значень X_7 (стійкість ґрунтів до техногенного навантаження) та X_8 (ступінь впливу несприятливих природно-антропогенних процесів).

Побудова допоміжних автоматів представлена в табл. 2

Таблиця 2

ss	$a_p(i) < a_p(t) < a_p(i+1) \quad (i = 0,1,2,3,4)$ $S(t) = i + 1; S_1(t) = i + 1; J = S(t)$
PER(I)	$PER(i) = PER(i) + 1$
$\Lambda(I, J)$	$\lambda(i, j) = \lambda(i, j) + 1; \quad \lambda(i, j) = \frac{\lambda(i, j)}{PER(i)}$
I	$I = S_1(T) = J$

Запропонована модель надає можливість перевірити допустимість введення певних промислових об'єктів та технологічних нововведень у регіоні, а також прогнозувати еволюційні екологічні процеси у регіоні. Крім того, за допомогою даної моделі можуть вирішуватись такі підзадачі, як дослідження впливу внесення вапна для переведення сполук важких металів у малодоступні для рослин форми, що сприяє зниженню забруднення сільськогосподарської продукції токсичними елементами. Дослідження може проводитись для конкретних видів рослин на визначених ґрунтах. Для різних рослин можуть розраховуватись емпіричні залежності між кількістю металів в рослинах і вмістом їх рухомих сполук у ґрунті.

Література

1. Бакаев А.А. Имитационные модели в экономике / Бакаев А.А., Костина Н.И., Яровицкий Н.В. – К.: Наукова думка, 1978. – 304 с.
2. Котовенко О.А. Стохастичне моделювання при досліджені процесів під дією природокористування в регіоні / О.А. Котовенко, О.Ю. Мірошниченко, Л.І. Соболевська // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2012. – № 2/14 (56). – с. 37-41
3. Дослідження і визначення умов і механізмів екологічно-безпечноного природокористування на рівні регіонів і регіональних екосистем (4-ДБ-2007) / Заграй Я.М., Котовенко О.А., Мірошниченко і ін. : КНУБА, 2008. – 60 с. (Науковий звіт).

УДК 66.096.5

СЖИГАНИЕ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА В КИПЯЩЕМ СЛОЕ

Логвин В .А., Безносик Ю. А.,

СПАЛЮВАННЯ ТВЕРДОГО ПАЛИВА КИПЛЯЧОМУ ШАРІ

Логвин В. О., Безносик Ю. О., Афонін Г.Г.

SOLID FUEL BURNING AT THE BOILING LAYER

Logvyn V., Beznosyk Yu., Afonin G.

Национальный технический университет Украины

«Киевский политехнический институт»

logvyn_valerii@ukr.net

В работе приведены результаты проведенных экспериментов на специальной лабораторной установке по сжиганию низкокачественных топлив в низкотемпературном кипящем слое. Проведено сравнение процесса сжигания различных видов низкокачественного топлива.

Ключевые слова: псевдоожженный слой, уголь, торф, пеллеты, антрацитовый штиб, оксиды серы, оксиды азота

У роботі наведені результати проведених експериментів на спеціальній лабораторній установці зі спалювання низькоякісних палив в низькотемпературному киплячому шарі. Проведено порівняння процесу спалювання різних видів низькоякісного палива.

Ключові слова: псевдозріджений шар, вугілля, торф, пелети, антрацитовий штиб, оксиди сірки, оксиди азоту

In the paper the results of the experiments conducted at the special laboratory-scale plant for burning low-quality fuels at the low-temperature boiling layer are given. The comparision of the process of burning different types of low-quality fuel has been conducted.

Keywords: fluidized bed, coal, peat, pellets, anthracite culm, sulfur oxide, nitrogen oxide

1. Введение

Повышение цен на природный газ и государственные программы модернизации коммунальной теплоэнергетики, целью которых является снижение потребления природного газа от 30 до 50 % для систем теплоснабжения Украины [1, 2], побуждают предприятия к возможности использования альтернативных местных видов топлива для выработки тепловой энергии.

Такими топливами могут быть низкокачественный уголь, сланцы, торф, отходы переработки угля и древесины. Так, ежегодный объем образования отходов углеобогащения в Украине составляет около 5,5 млн. т.

Но переход с природного газа на уголь и другие твердые топлива, связан с увеличением уровня выбросов токсичных веществ. Кроме того, в Украине существует

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРИРОДООХОРОННИХ ПРОЦЕСІВ

тенденция увеличения уровня выбросов загрязняющих веществ за счет стационарных источников (рис. 1) [3].

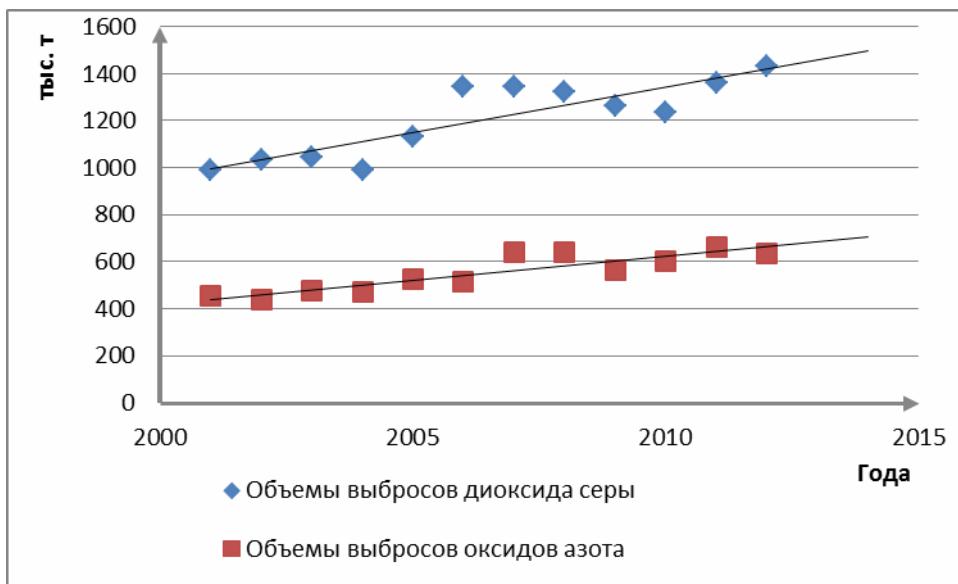


Рис. 1. Общие объемы выбросов диоксида серы и оксида азота в Украине (за счет стационарных источников: выбросы диоксида серы – 97%, выбросы оксида азота – 52%): ◆ - объемы выбросов диоксида серы; ■ - объемы выбросов диоксида азота

Одним из перспективных направлений решения этих проблем является внедрение технологии сжигания твердого топлива в низкотемпературном кипящем шаре (НТКШ).

2. Постановка проблемы

Преимуществом сжигания угля в кипящем слое по сравнению с традиционным в энергетике шаровым сжиганием является возможность использования низкокачественных сортов топлив, а также снижение уровня выбросов загрязняющих веществ. Вместе с тем сжигание твердого топлива в низкотемпературном кипящем шаре остается технологически сложным процессом и требует дополнительных исследований. Поэтому целью данной работы является определение температурных диапазонов, критических температур и концентраций выбросов оксидов серы и азота при сжигании в низкотемпературном кипящем слое следующих твердых топлив: бурого угля, торфа, пеллет, отсева угля марки (Д), антрацитового штыба с определением образовавшихся при сжигании.

3. Анализ литературных данных

Топливом в кипящем слое может служить почти любой материал содержащий, углерод, водород и серу и т.д., но для эффективного сжигания, для избегания дорогостоящих отклонений от идеальных условий, которые часто встречаются на производствах, необходимо рассмотрение современных представлений о процессе горения для каждого вида топлива с разработкой соответствующих моделей горения [5]. Исследования в направлении сжигания твердых топлив в кипящем слое сегодня являются актуальными как в странах СНГ так в странах ЕС. Проблемами сжигания пеллет в кипящем слое занимается Магдебургский технический университет (Германия) [6], моделированием кипящего слоя в котлах Чалмерский технологический университет (Швеция) [7].

В связи с увеличением экологических проблем и для ограничения выбросов парниковых газов в ЕС при выработке тепловой энергии активно ведутся исследования по сжиганию биомассы в кипящем слое [8].

Удорожание стоимости твердого топлива требует его уменьшения в процессах сгорания. Для уменьшения потребления проводятся исследования по оптимизации процесса сжигания и определение оптимальных условий горения [9].

Для определения выбросов NO и N₂O при сжигании щепы в кипящем слое применяются компьютерные моделирующие программы [10]. Также ведутся исследования в направлении формирования и сокращения выбросов оксидов азота при сжигании в кипящем слое [11]. Проводились исследования по измерению выбросов NO и N₂O при сжигании шести типов углей, от лигнита до антрацита, в результате которого было выявлена зависимость преобразования топливного азота в выбросах от фракционного состава угля. При температурах от 1000 до 1300 К практически весь топливный азот превращался в NO и N₂O [12]. Результаты сравнения влияние различных рабочих параметров (температуры, избыток воздуха, добавление кальция, содержание влаги) при моделировании газообразных загрязняющих веществ (CO, NO, N₂O, SO₂, HCl) во время сжигания твердых бытовых отходов в циркулирующем кипящем слое, с экспериментальными данными при измерениях на опытной установке с диаметром 10 см и высотой 4 м, показали хорошую сходимость данных [13].

При переходе коммунальными предприятиями ЕС на сжигание топлив в кипящем слое от пылеугольного сжигания, с уменьшением выбросов SO_x / NO_x, было замечено увеличение выбросов N₂O, что связано с более низкой температурой горения. Показано, что выбросы N₂O зависят от вида топлива, температуры воздуха и избыточного уровня воздуха. Так исходя из текущих измерений при нормальных условиях эксплуатации, при сжигании древесин, торфа и лигнина, в среднем выбросы N₂O в пределах от 15-50 ppm, при сжигании углей – 40-200 ppm. Показана зависимость уменьшения выбросов N₂O при увеличении температуры или уменьшения избыточного уровня воздуха [14].

Проведенный анализ существующих открытых литературных источников показывает следующее: недостаточно исследован температурный диапазон работы топок с НТКШ для различных марок украинских топлив, не определены критические температуры, при которых необходимо добавлять топливо в топку кипящего слоя, существует необходимость в дополнительных исследованиях для определения концентраций выбросов вредных веществ (NO_x, SO₂) в атмосферу при сжигании твердых топлив в кипящем слое [15 - 17].

4. Лабораторная база для проведения экспериментов

Для исследования процессов разжига низкокачественного угля в НТКШ использовалась огневая лабораторная установка для сжигания топлива в КШ, схема которой приведена на рис. 2.

Технология работы установки заключается в следующем: дутьевой воздух с помощью дутьевого вентилятора (1) подается в камеру смешивания (3), смешивается с пропан - бутановой смесью (в случае разжигания за счет пропан - бутана), которая подается с газового баллона (8), проходит через воздухораспределительную решетку (4), диаметром отверстий 1 мм , и сжигает твердое топливо, находящееся в камере сгорания - кварцевой трубе (5) с $d = 59$ мм. Дымовые газы через вентиляционный зонт (6) выводятся вытяжным вентилятором (7). Регулирование расхода воздуха осуществляется за счет изменения оборотов дутьевого вентилятора с помощью регулятора мощности (2). Расход газа измеряется счетчиком газа (9).

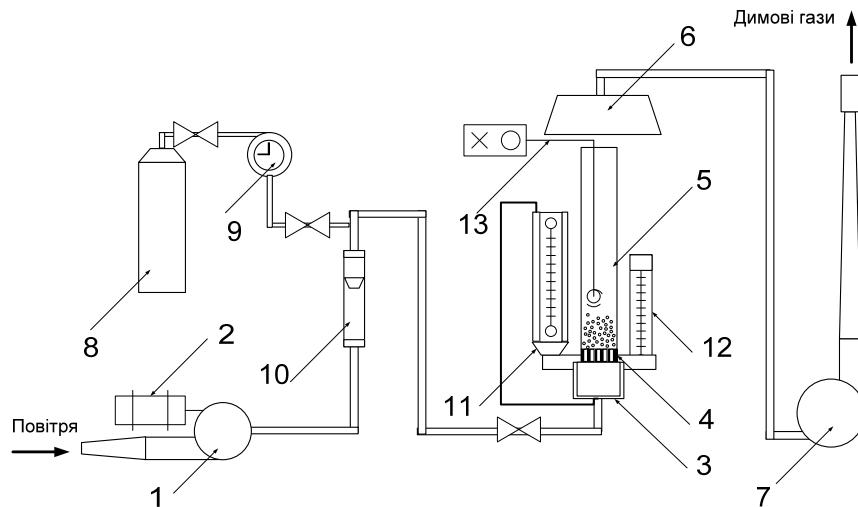


Рис. 2. Схема лабораторної установки:

1 – дутьевий вентилятор, 2 – регулятор мощности дутьевого вентилятора, 3 – камера смещивания, 4 – воздухораспределительная решетка, 5 – камера сгорания (кварцевая трубка), 6 – вентиляционный зонт, 7 – дымосос, 8 – газовый баллон (пропан - бутан), 9 – счетчик для измерения расхода газа, 10 – ротаметр для измерения расхода дутьевого воздуха, 11 – мановакууметр двухтрубный U - образный для измерения давления воздуха (газовой смеси) на входе в воздухораспределительную решетку, 12 – линейка для измерения высоты кипящего слоя, 13 – термопара для измерения температуры в камере сгорания

Для измерения расхода воздуха используется ротаметр РМ-25Г (10). Мановакууметром двухтрубным U - образным (11) измеряется давление перед воздухораспределительной решеткой. Температура измеряется с помощью термопар (13) установленных в камере сгорания. Для измерения высоты кипящего слоя используется линейка (12).

5. Твердые топлива для проведения исследований

Для проведения исследований по сжиганию топлив были выбраны следующие материалы: бурый уголь, торф, пеллеты (топливные брикеты из пиломатериалов), антрацитовый штыб (АШ), отсев угля марки Д. Характеристики перечисленных твердых топлив приведены в табл. 1.

В предыдущих статьях авторов были рассмотрены вопросы исследования различных способов разжига кипящего слоя низкокачественного твердого топлива в НТКШ, использования инертного материала для проведения исследований [15, 16]. Разжиг кипящего слоя проводился двумя методами с помощью бутан - пропановой смеси и древесного угля. Исследовалась зависимость сопротивления решетки и кипящего слоя от скорости воздуха для различных фракций видов твердого топлива.

Таблица 1

Характеристики твердых топлив

Названн е топлива	Марка топлива	Диаметр фракції, мм	Насыпная плотн ость, кг/м ³	Реальн ая плотн ость, кг/ м ³	Пористость	Теплотворная способность, ккал/кг	Тепл отвор ная спосо бност ь, МДж/ кг	Зольнос ть, %	Влажн ость, %	Содер жание сер ы, %	Содер жимое летучи х
Бурый уголь	БР-1 (рядово е)	1-10	0,64	1,28	0,5	2056	8,61	16,95	55	1,9	18-20
Торф	Низменный (тип), тростниково-осоковый (вид)	1-10	0,4	0,85	0,53	1935-3583	8,1-15	16,8	50		
Пеллеты	Pellet B6	1-10	0,62	1,28	0,52	4109	17,2	0,35	8		
Антрацитовый штыб	AIII	2-5	0,89	1,55	0,43	5400	22,61	16,82	11,6	2	6
Отсев угля марки Д	Д	1-2	0,89	1,35	0,34	5500	23,03	10,8	13,8	0,6	38

6. Определения температурных режимов горения топлив

Для определения температурных режимов горения топлив на лабораторной установке проводились эксперименты по схеме: засыпался инертный материал в камеру горения, и разогревался до необходимой температуры, после чего периодически подавалось порционно топливо.

Проведенный ряд опытов показывает, что после подачи бурого угля в топку (при температуре разогретого инертного материала – 890 К) происходит снижение температуры до 850 К, в следствии охлаждения слоя балластом в виде топлива с температурой 288 К, после нагрева частиц топлива начинают выделяться летучие вещества (в буром угле до 20 % летучих веществ), которые горят над слоем, и частички топливо начинает гореть (рис. 3). Температура повышается до 890 К, после чего снова снижается до 880 К, при которой необходимо провести повторную засыпку топлива для недопущения затухания. При сжигании бурого угля скорость воздуха составляла 0,59 м/с, диаметр частиц – от 1 до 10 мм. Оптимальное соотношение навески топлива к инертному материалу составило 1:14. Расход бурого угля составил 1,1 кг/час.



Рис. 3. Выделение летучих и горение частиц бурого угля с диаметром от 1-10 мм в кипящем слое: а - Т=870 К; б - Т=890 К; в - Т=880 К; г - Т=850 К

Температурный диапазон горения торфа меньше бурого угля в среднем на 60 К, что связано с большим содержанием летучих веществ и менее вязкой структурой. Резкое снижение температуры слоя от 830 до 760 К, связано с большим содержанием влаги в торфе (до 50 %). После испарения влаги, начинают выделяться летучие вещества которые горят над слоем, и частички топливо начинает гореть (рис. 4), при этом температура повышается до 840 К, после чего снова снижается до 830 К, при которой необходимо провести повторную засыпку топлива для недопущения затухания. При сжигании торфа скорость воздуха составляла 0,59 м/с, диаметр частиц – от 1 до 10 мм. Оптимальное соотношение навески топлива к инертному материалу составило 1:14. Расход бурого угля составил 0,8 кг/час.



Рис. 4. Выделение летучих и горение частиц торфа с диаметром от 1-10 мм в кипящем слое: а - Т=790 К; б - Т=820 К; в - Т=840 К; г - Т=760 К

Особенностью сжигания пеллет в КС является процесс газификации горючих летучих веществ и горение их над слоем инертного материала и топлива. При подаче пеллет в топку (при температуре разогретого инертного материала 900 К) происходит снижение температуры до 870 К, после чего начинают выделяться летучие вещества, в том числе окиси углерода, водорода и метана, которые горят над слоем (рис. 5). До 80% тепловой энергии, высвобождающейся при сжигании пеллет, происходит именно на стадии горения летучих веществ. При сжигании пеллет скорость воздуха составляла 0,59 м/с, диаметр частиц 6 мм. Оптимальное соотношение навески топлива к инертному материалу составило 1:14. Расход пеллет составил 0,7 кг/час.

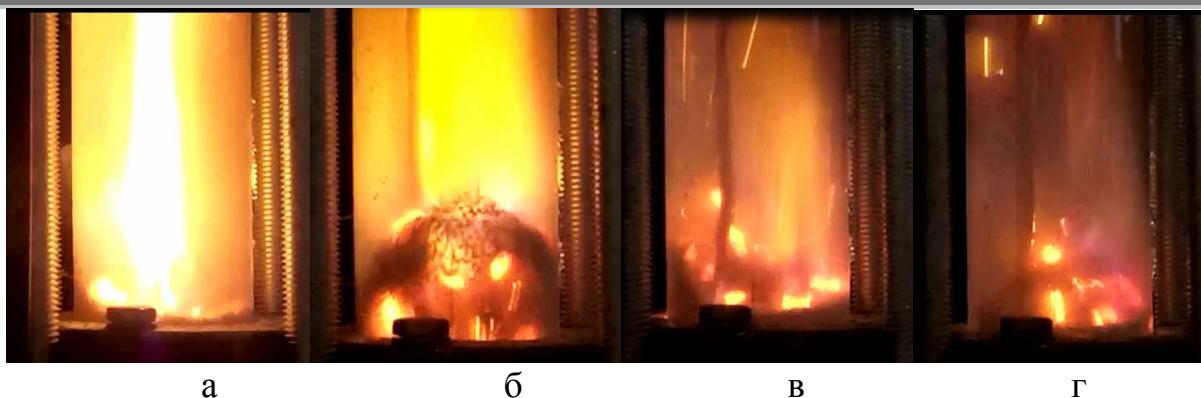


Рис. 5. Выделение летучих и горение частиц пеллет с диаметром от 1-10 мм в кипящем слое: а - Т=890 К; б - Т=910 К; в - Т=870 К; г - Т=830 К

Сжигание АШ характеризуется наиболее узким диапазоном регулирования температуры от 1130 до 1150 К, так как АШ имеет гораздо меньшее количества летучих горючих, и требует беспрерывной подачи топлива (рис. 6). При разовой подаче топлива по массе больше соотношения 1:70 (топливо : инертный материал), происходит падение температуры ниже 1130 К и соответственное захолаживание слоя. В ходе ряда экспериментов, было определено, что критическая температура при которой необходимо добавлять топливо – 1140 К. При сжигании АШ скорость воздуха составляла 0,59 м/с, диаметр частиц – от 1 до 5 мм. Оптимальное соотношение навески топлива к инертному материалу составило 1:140. Расход АШ составил 0,3 кг/час.

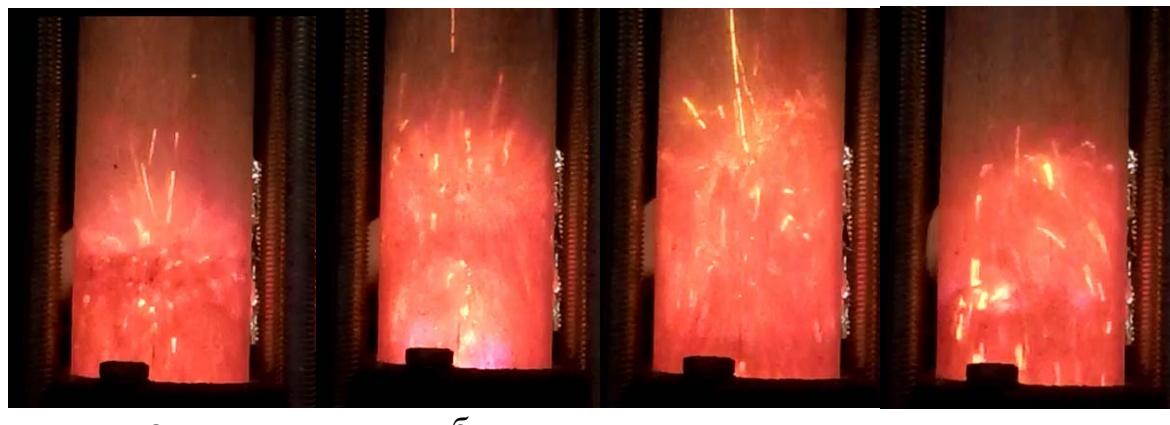


Рис. 6. Горение частиц АШ с диаметром от 1-5 мм в кипящем слое: а - Т=1140 К; б - Т=1150 К; в - Т=1140 К; г - Т=1130 К

При подаче отсева угля марки Д в топку (при температуре разогретого инертного материала 1130 К) происходит снижение температуры до 1090 К, после чего начинают выделяться летучие вещества (в отсеве угля марки Д, который относится к газовым углям, содержание летучих составляет до 38 %) и частички топливо начинает гореть (рис. 7). Температура повышается до 1130 К, после чего снова снижается до 1120 К, при которой необходимо провести повторную засыпку топлива для недопущения затухания. При сжигании отсева угля марки Д скорость воздуха составляла 0,63 м/с, диаметр частиц – от 1 до 5 мм. Оптимальное соотношение навески топлива к инертному материалу составило 1:28. Расход отсева угля марки Д составил 0,5 кг/час.

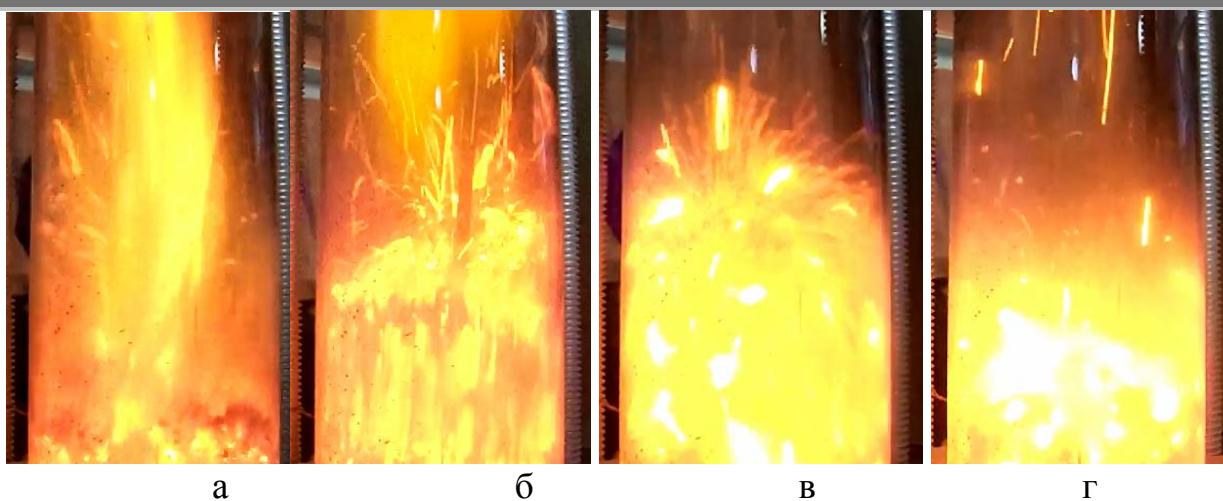


Рис. 7. Выделение летучих и горение частиц угля Д с диаметром от 1-5 мм в кипящем слое: а - Т=1090 К; б - Т=1110 К; в - Т=1120 К; г - Т=1130 К

На рис. 8 приведены температурные режимы сжигания топлив которые свидетельствуют, что стабильное горение пеллет, торфа и бурого угля имеет более низкую температуру горения чем отсев угля марки Д и АШ за счет более вязкой структуры.

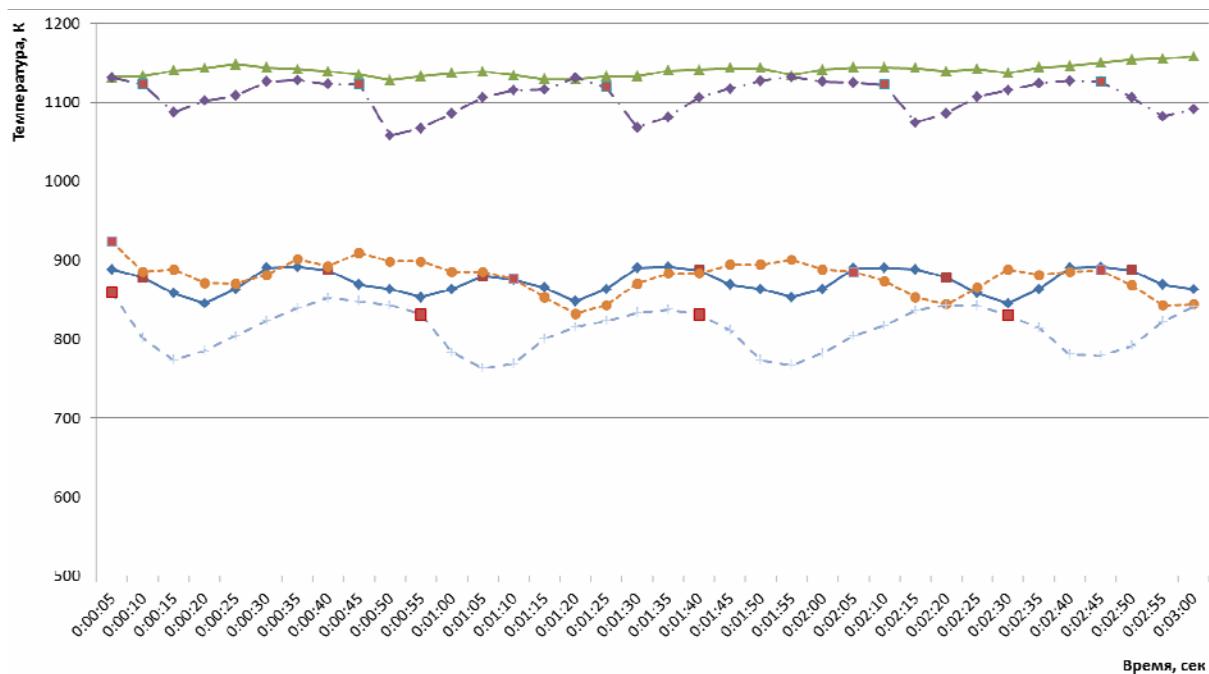


Рис. 8. Зависимость температуры от времени сжигания твердых топлив топлив, включая: - бурый уголь; - АШ; - уголь Д; - пеллеты; - торф

Образование выбросов токсических веществ в топках с кипящим слоем.

Уровень температур в зоне горения от 760 до 1140 К позволяет рассматривать топки с кипящим слоем как одно из средств снижения выбросов оксидов азота, так при данных температурах практически отсутствуют термические оксиды азота. Кроме того при сжигании топлива в кипящем слое создаются условия для восстановления оксида азота до безвредного молекулярного азота.

В топках кипящего слоя имеется возможность снижения выбросов сернистого ангидрида путем связывания серы топлива адсорбентом, подаваемым вместе с топливом [18, 19]. Определение выбросов токсических веществ проводился с

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРИРОДООХОРОННИХ ПРОЦЕСІВ

помощью газоанализатора Testo 330-2LL. Результаты ряда опытов (от 5 и больше проб для одного вида топлива) по газовому анализу приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты газового анализа

Название	Выбросы CO, ppm	Выбросы NO _x , ppm	Выбросы SO ₂ , мг/м ³
Бурый уголь	750	270	-
Торф	700	250	-
Пеллеты	490	100	-
АШ	1000	350	30-40
Д Отсев угля марки Д	590	290	60-80

Примечание: *Концентрация выбросов SO₂ определена аналитическим путем

Результаты газового анализа показывают, что при сжигании твердых топлив в НТКС, наибольшие выбросы оксидов азота происходят при сжигании антрацитового штыба – 350 ppm . Наиболее экологически безопасным топливом, среди ряда исследованных твердых топлив, является пеллеты – 100 ppm. Отсев угля марки Д, бурый уголь и торф характеризуются близким уровнем выбросов оксидов азота и оксида углерода.

7. Выводы

В ходе экспериментальных исследований были получены следующие результаты:

1. Определены оптимальные температурные диапазоны сжигания твердого топлива в низкотемпературном кипящем слое. Для антрацитового штыба он определяется в интервале температур 1133–1150 , для отсева угля марки Д 1070–1130 К, для пеллет 830–910 К, для бурого угля 840–890 К, для торфа 770–850 К.

2. Определены критические температуры при которых необходимо добавлять топливо, для антрацитового штыба - 1143 К, для отсева угля марки Д – 1120 К, для пеллет – 870 К, для бурого угля – 880 К, для торфа – 830 К.

3. Полученные результаты можно использовать для настройки автоматики регулирующей работы топок с КС работающих на низкокачественных топливах, для реконструкции и модернизации существующих котлов с целью их перевода на низкокачественные топлива с уменьшением уровня выбросов загрязняющих веществ.

Литература

1. Программа модернизации систем теплоснабжения на 2014-2015 годы, утвержденная постановлением Кабинета Министров Украины от 17 октября 2013 № 948.
2. Постанова Кабінету міністрів України № 1216 «Про затвердження Державної цільової економічної програми модернізації комунальної теплоенергетики на 2010-2014 роки».
3. Государственная служба статистики Украины // <http://www.ukrstat.gov.ua/>
4. Директива № 2001/80/EC Европейского Парламента и Совета "Об ограничении выбросов некоторых загрязняющих воздух веществ крупных установок сжигания". – Люксембург, 23 октября 2001 года.
5. Anthony, E.J. Fluidized bed combustion of alternative solid fuels; status, successes and problems of the technology [Tekst] / E.J. Anthony //. Progress in Energy and Combustion Science, 1995, V. 21, № 3 – Р. 239-268.

6. Uhlemann, H. Wirbelschicht-Sprühgranulation [Tekst] / H. Uhlemann, L. Mörl // Springer-Verlag, Berlin, 2000. – 509 р.
7. Johansson M. Dynamic model of a bubbling fluidized bed boiler [Tekst] / M. Johansson // Master's Thesis in the Innovative and Sustainable Chemical Engineering, Göteborg, Sweden 2012 – 64 p.
8. Khana, A.A., Biomass combustion in fluidized bed boilers [Tekst] / A.A. Khana, W. de Jonga, P.J. Jansensb, H. Spliethoffc // Potential problems and remedies, 2009, V. 90, № 1 – P. 21-50.
9. Basu P. Combustion of coalincirculating fluidized-bed boilers: a review [Tekst] / P. Basu // Chemical Engineering Science, 1999, V. 54, № 22 – P. 5547-5557.
10. Hao Liu Modelling of NO and N₂O emissions from biomass-fired circulating fluidized bed combustors [Tekst] / Liu Hao, M. Bernard // Fuel, 2002, V. 81, № 3 – P. 271-280.
11. Jan E. Formation and reduction of nitrogen oxides in fluidized-bed combustion [Tekst] / E. Jan // Fuel, 1994, V. 73, № 9 – P. 1398-1415.
12. Pels Jan R. Rank dependence of N₂O emission in fluidized-bed combustion of coal [Tekst] / Jan R. Pels, Marek A. Wójtowicz, Jacob A. Moulijn // Fuel, 1993, V. 72, № 3 – P. 373-379.
13. Estelle Desroches-Ducarne Modelling of gaseous pollutants emissions in circulating fluidized bed combustion of municipal refuse [Tekst] / Estelle Desroches-Ducarne, J. Christophe Dolignierb, Eric Martyb, Gérard Martinb, Lucien Delfossec // Fuel, 1998, V. 77, № 13 – P. 1399-1410.
14. Michael D. Mann Nitrous oxide emissions in fluidized-bed combustion: Fundamental chemistry and combustion testing [Tekst] / Michael D. Mann, Michael E. Collings, Peter E. Botros // Progress in Energy and Combustion Science, 1992, V. 18, № 5 – P. 447-461.
15. Безносик, Ю.О. Дослідження процесів спалення низькоякісного вугілля у низькотемпературному киплячому шарі [Текст] / Ю.О. Безносик, В.О. Логвин, К.О. Корінчик // Технологический аудит и резервы производства, 2013, № 2/1 (10). – с. 8-11.
16. Логвин, В.О. Дослідження способів розпалювання низькоякісного вугілля у низькотемпературному киплячому шарі [Текст] / В.О. Логвин, Ю.О. Безносик, К.О. Корінчук, Д.А. Кіржнер // Технологический аудит и резервы производства, 2013, № 3/1 (11). – с. 28-31.
17. Кучин, Г.П. Сжигание низкосортных топлив в псевдоожиженном слое [Текст] / Г.П. Кучин, В.Я. Скрипко, Н.Н. Урда. -: Техника 1987 – 144 с.
18. Bugaeva, L.N. An application of expert system to choice, simulation and development of gases purification processes [Tekst] / L.N. Bugaeva, Yu.A. Beznosik, G.A. Statjukha, A.A. Kvitka // J. Computers Chem. Engng, 1996, Vol. 20, Suppl. – P. S401 – S402.
19. Beznosik Y. An intelligent system for designing waste gas purification processes from nitrogen oxides [Tekst] / Y. Beznosik, L. Bugaeva, E. Kenig, A. Gorak, A. Kraslawski, I. Astrelin // 2-nd Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (Proceedings of PRESS'99), Hungarian Chemical Society. - May 31-June 2, 1999, Budapest, Hungary, 1999 - P. 169 – 174.

УДК 628.16:658.26:681.5

**ЕФЕКТИВНІСТЬ ПРОЦЕДУР СТРУКТУРНОГО ПРОЕКТУВАННЯ
ПРОМИСЛОВИХ СХЕМ ВОДНОГО ГОСПОДАРСТВА**

Шахновський А. М., Квітка О. О., Джигирей І.М.

**ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕДУР СТРУКТУРНОГО ПРОЕКТИРОВАНИЕ
ПРОМЫШЛЕННЫХ СХЕМ ВОДНОГО ХАЗЯЙСТВА**

Шахновский А. М., Квитка А. А., Джигирей И.Н.

**EFFECTIVENESS OF THE PROCEDURES OF STRUCTURAL DESIGN
INDUSTRIAL WATER NETWORKS**

Shakhnovsky A., Kvitka A., Dzhigirey I.

Національний технічний університет України
"Київський політехнічний інститут",
ArcadyShakhn@rambler.ru

Робота присвячена дослідженню робастності комбінаторного підходу до проектування та модернізації схем промислового підприємства, розробці методів підтримки проектних рішень при проектуванні технологічних схем водного господарства. Запропоновано критерії оцінювання процедур структурної оптимізації схем водного господарства. У відповідності до вказаних критеріїв запропоновано математичне забезпечення для процедури проектування схем водного господарства.

Ключові слова: схеми водного господарства, водоспоживання, водовідведення, очищення води, математичне програмування

Работа посвящена исследованию робастности комбинаторного подхода к проектированию и модернизации схем промышленного предприятия, разработке методов поддержки проектных решений при проектировании технологических схем водного хозяйства. Предложены критерии оценки процедур структурной оптимизации схем водного хозяйства. В соответствии с указанными критериями предложено математическое обеспечение для процедуры проектирования схем водного хозяйства.

Ключевые слова: схемы водного хозяйства, водопотребление, водоотведение, очистка воды, математическое программирование

The work is devoted to investigation of robustness of combinatorial approach to the grassroots and retrofit design of industrial water networks. The evaluation criteria of procedures for structural optimization of water networks were proposed. According to the criteria the mathematical model procedures of water networks design was proposed.

Keywords: industrial water networks, water usage, water drain, water treatment, superstructure, optimization.

1. Вступ

Вагомий вплив на баланс водних ресурсів здійснює промисловість, зокрема хімічна галузь. Тому важко переоцінити роль оптимального проектування на стадії

створення або модернізації схем водного господарства (СВГ) – схем водоспоживання і водовідведення (СВС) та схем очищення природних і стічних вод (СВО) як складової частини хіміко-технологічної системи (ХТС).

Водоохоронні заходи систематичного науково-інженерного характеру включають структурну і параметричну оптимізацію одиниць водоспоживання [1]. Під параметричною оптимізацією (ПО СВГ) розуміємо "покращення" параметрів функціонування складових СВГ – одиниць водоспоживання, або заміну останніх; під структурною оптимізацією (СО СВГ) – зміну структури потоків усередині СВС для "максимально повного" використання води у СВГ.

Порівняння згаданих видів оптимізації СВГ, у разі модернізації існуючого виробництва, дозволяє стверджувати, що ПО СВГ, безумовно, ефективна з точки зору економії води, може виявитися економічно менш вигідною, ніж СО СВГ, через технологічну складність і велику вартість необхідних для ПО СВГ заходів.

Методи оптимального технологічного проектування промислового підприємства останнім часом отримали значний розвиток. Різними науковими школами розроблені і доведені до комп'ютерної реалізації процедури проектування різних підсистем СВГ.

Найбільш поширеним сьогодні є комбінаторний підхід на основі математичного програмування, що передбачає побудову та подальшу оптимізацію (спрощення) деякої узагальненої схеми СВС [1], [2]. Слід однак зауважити, через деякі складності застосування комбінаторного підходу (пов'язані насамперед з природою математичного опису, на якому даний підхід базується, з особливостями числового пошуку оптимуму задач математичного програмування [3]), у практиці проектування схем водного господарства тривалий час домінував концептуальний графоаналітичний підхід (пінч-методологія) [4]. Однак концептуальна парадигма проектування виявила суттєві обмеження, зумовлені її евристичним характером. Концептуальний підхід до проектування СВГ, на відміну від альтернативного йому комбінаторного підходу, досить складно формалізується, що створює суттєві перепони при реалізації вказаного концептуального підходу у вигляді програмного забезпечення.

В той же час, складнощі реалізації комбінаторного підходу у перспективі можуть бути нівелювані внаслідок поступу у галузі прикладної математики та підвищення потужності обчислювальної техніки. Так, існують дослідження щодо заходів із подолання вказаних обчислювальних труднощів (локальні оптимуми, висока розмірність задачі, тощо) [3].

Отже, актуальною є сьогодні задача дослідження можливостей застосування та шляхів удосконалення наявних процедур проектування технологічних схем водоспоживання; розроблення методологічного апарату комп'ютерно-інтегрованого проектування технологічних схем водоспоживання.

2. Порівняння деяких поширених підходів до структурної оптимізації схем водного господарства

Комбінаторний підхід СО СВГ набув широкого поширення в практиці технологічного проектування ХТС. Зокрема, оригінальні формулювання задач математичного програмування та процедури СО СВГ на основі цих формулювань запропоновано у [5] (позначимо коротко вказаній підхід як «підхід А»), а також у [6] («підхід В»), у [7] («підхід С»), у [8] («підхід D»), у [9] («підхід Е»), у [10] («підхід F»), у [11] («підхід G»).

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРИРОДООХОРОННИХ ПРОЦЕСІВ

Внаслідок існування значної кількості підходів до СО СВГ, запропонованих різними дослідниками, вибір ефективної процедури (та відповідного прикладного програмного забезпечення) для потреб проектування є досить важким. Тому надзвичайно важливою є задача аналізу специфічних особливостей та дослідження ефективності найбільш поширених підходів до СО СВГ, що базуються на математичному програмуванні, що входило у задачі представленої роботи.

Запропоновані у літературі ([5-11]) підходи до СО СВГ об'єднує представлення задачі оптимізації СВГ (СВС та СВО) у якості задачі математичного програмування того чи іншого класу – задачі лінійного програмування (ЛП) або нелінійного програмування (НЛП), неперервного, дискретного нелінійного (ЗНДП) або лінійного програмування, задачі частково-дискретного програмування, тощо. Спільним у вказаних підходах є також використання цільової функції (технологічної або економічної природи) у якості «рушійної сили» процедури оптимізації, та системи обмежень на основі матеріальних балансів. Згадані обмеження мають на меті утримання результатів оптимізації в межах технологічної доцільноти і припустимості. Результатами оптимізації у різних підходах є ті чи інші параметри, що визначають структуру СВГ: коефіцієнти структурного розділення потоків або значення витрат потоків СВГ.

Крім вказаних характеристик, підходи А-Г ([5-11]) у представленому дослідженні було порівняно за можливістю впровадження різних типів повторного використання води (без часткового очищення забрудненої води, з частковим очищеннем забрудненої води, з виходу водоспоживача (ВС) безпосередньо на вхід того ж водоспоживача – рецикл); за наявністю (у явному вигляді) значень витрат та якості стічної води, що полишає виробничий майданчик (надходить на очищення «в кінці труби»). Бралися до розгляду також вимоги до вихідних даних для розрахунку СВГ: можливість врахування втрат води, врахування декількох зовнішніх джерел свіжої води (за номінальними обсягами водопостачання та якістю води), зафіксовані заздалегідь чи змінні значення номінальних витрат води для кожного ВС. Насамкінець, процедури оптимізації порівнювалися за типом цільової функції та можливістю зменшення кількості взаємозв'язків (трубопроводів для передачі води повторного використання). Результати порівняння представлено у табл. 1.

Таблиця 1
Порівняння процедур структурної оптимізації схем водного господарства

Характеристика \ Підхід	A	B	C	D	E	F	G
1. Врахування процесів часткового очищення	–	+	+	+	+	–	–
2. Клас задачі математичного програмування	ЗНЛП	ЗНЛП або ЗНДП	ЗНЛП	ЗНЛП або ЗНДП	ЗНЛП або ЗНДП	ЗНЛП	ЗНЛП
3. Можливість часткового очищення забрудненої води	–	+	+	+	+	–	–
4. Можливість рециклу	+	–	–	+	+	–	–
5. Врахування значень витрат води, що полишає виробничий майданчик	–	+	+	+	+	+	+

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРИРОДООХОРОННИХ ПРОЦЕСІВ

Характеристика \ Підхід	A	B	C	D	E	F	G
6. Врахування якості води, що полішає виробничий майданчик	–	+	–	–	+	–	+
7. Необхідність фіксованої витрати води для кожного водоспоживача	+	–	–	–	+	+	+
8. Врахування втрат води	+	–	–	–	–	+	+
9. Врахування декількох джерел води	+	–	+	–	–	+	–
10. Цільова функція має технологічний сенс	+	+	+	–	+	+	+
11. Цільова функція має технологічний сенс	–	–	+	+	+	+	–
12. Можливість мінімізації кількості взаємозв'язків	–	+	–	–	+	–	–

Як видно з табл. 1, у низці досліджених підходів не передбачено врахування втрат води в процесі водоспоживання, випадку з декількома джерелами свіжої води з обмеженням її якості та обсягів водоспоживання. Не позбавлена суттєвих недоліків також процедура СО СВГ [1, 5], яка була розроблена і нині використовується для практичних потреб авторами цього дослідження. Так, дана процедура передбачає оптимізацію фіксованої витрати води на вході водоспоживачів, що принципово важливо при модернізації СВГ, але обмежує універсальність підходу.

Узагальнюючи, можна виділити, зокрема, такі основні недоліки запропонованих підходів до СО СВГ:

- неможливість врахування процесів часткового очищення;
- відсутність (у явному вигляді) характеристик води, що полішає виробничий майданчик (надходить на очищення «в кінці труби»);
- неможливість врахування втрат води в процесі водоспоживання та водоочищення;
- необхідність фіксованої витрати води на вході водоспоживача (при проектуванні СВГ для потреб нового виробництва);
- неможливість врахування декількох зовнішніх джерел свіжої води та їх характеристик;
- неможливість мінімізації кількості взаємозв'язків між процесами (для скорочення витрат на впровадження та експлуатацію оптимізованої СВГ).

3. Збільшення ефективності процедур структурної оптимізації схем водного господарства

Як показано вище, збільшення ефективності вказаних процедур СО СВГ може бути здійснене у напрямі врахування часткового очищення води в схемі, типу повторного використання, тощо.

За результатами представленого вище порівняння, для подальших розрахунків щодо збільшення ефективності було обрано процедуру структурної оптимізації СВГ з [6], яка може бути визнана найбільш універсальною з розглянутих (призначена для оптимізації СВГ з частковим очищенням потоків води, з врахуванням взаємного впливу між процесами, витрат частково очищеної води та масового навантаження

забруднювача на процес очищення на етапі проектування). Як інші подібні процедури, дана процедура СО СВГ базується на надструктурному принципі.

4. Висновки

Виділені у даному дослідженні типові характеристики процедур параметричного проектування схем водного господарства промислових підприємств є спробою об'єктивної оцінки ефективності даних процедур. Запропонований у роботі математичний опис та процедура СО СВГ на його основі відповідають багатьом з даних характеристик, що підтверджують наведені ілюстративні приклади.

Зазначимо, що у залежності від потреб конкретної СВГ із системи обмежень можуть бути виключені ті обмеження, що є неактуальними у даному конкретному випадку (наприклад, при відсутності вагомих втрат у досліджуваних процесах водоспоживання та водоочищення, при неможливості реалізації часткового очищення води, тощо). При цьому досі вимагає вирішення задача формалізації процесу складання математичного опису під конкретну прикладну задачу.

Слід також зауважити, що, будучи запропонованими для впровадження, вдалі в математичному сенсі технічні рішення в ряді випадків не знаходять відгуку у вітчизняних виробничників.

На думку авторів, причиною відмови від впровадження згаданих прогресивних розробок, крім недостатньо ефективного законодавства з охорони водних ресурсів, є наступний факт. Загальноприйняте обґрунтування доцільності реалізації проекту – розрахунок очікуваного економічного ефекту, – виявляється неефективним, недостатньо переконливим для осіб, які приймають рішення щодо впровадження вказаних розробок. Зокрема, у разі схем повторно-багаторазового водопостачання та розподіленого очищення розрахункове значення чистого економічного ефекту традиційно не враховує ринкові ризики.

У зв'язку з цим автори вважають доцільним розвиток наступних підходів, що доповнюють один одного:

1. Багатоваріантний розрахунок економічного ефекту шляхом варіювання в деякому діапазоні показників економічного ефекту, побудова та аналіз наочних «поверхонь відгуку» економічного ефекту (*техніко-економічний підхід*).
2. Імітаційне моделювання роботи схем водного господарства та (або) технологічного процесу в цілому до і після оптимізації в режимі нормальної експлуатації та при порушенні технологічного режиму (*технологічний підхід*).
3. Формульовання та розрахунок індикаторів водо-ефективності (*узагальнений підхід на основі теорії стального промислового розвитку*).

Література

1. Шахновский А.М. Структурная оптимизация схем промышленного водопотребления [Текст] / А.М. Шахновский, Г. А. Статюха, А.А. Квитка // Вісник Черкаського державного технологічного університету. – 2004. – №3. – С. 149-153.
2. Takama N. Optimal water allocation in a petroleum refinery [Текст] / N. Takama, T. Kuriyama, K. Shiroko, T. Umeda // Computers & Chemical Engineering. – 1980. – Т. 4, №4. – С. 251 – 258.
3. Шахновський А. М. Проблема оптимальності в задачах синтезу схем промислового водоспоживання [Текст] / А.М. Шахновський, Я.М. Єжовський, Г. О. Статюха, О. О.Квітка // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – 2004. – №6. – С. 35-41.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРИРОДООХОРОННИХ ПРОЦЕСІВ

4. Wang, Y.P. Wastewater minimization [Текст] / Y.P. Wang, R. Smith // Chem Eng Sci. – 1994. – Т. 49, №7. – С. 981-1006.
5. Статюха, Г.О. Моделювання схем промислового водоспоживання на основі методу структурних параметрів [Текст] / Г. О. Статюха, О. О. Квітка, А. М. Шахновський // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2003. – №5. – С. 57-62.
6. Feng, X. Grass-roots design of regeneration recycling water networks [Текст] / X. Feng, J. Bai, H. Wang, X. Zheng // Computers & Chemical Engineering. – 2008. – Т. 32, №8. – С. 1892-1907.
7. Faria, D.C. Optimization of water networks in industrial processes [Текст] / D.C. Faria, A. Souza, S. M Arruda, G.U. Souza // Journal of Cleaner Production. – 2009. – Т.17. – С. 857–862.
8. Matijasevic, L. A water network optimization using MATLAB-A case study [Текст] / L. Matijasevic, I. Dejanovic, D. Spoja // Resources, Conservation and Recycling. – 2010. – Т. 54. – С. 1362–1367.
9. Koppol, A. On zero water discharge solutions in the process industry [Текст] / M. Bagajewicz, B. Dericks, M. Savelski // Advances in Environmental Research. – 2003. – Т. 8.– С. 151-171.
10. Lim, S. Analysis of effects of an objective function on environmental and economic performance of a water network system using life cycle assessment and life cycle costing methods [Текст] / S.R. Lim, D. Park, J. M. Park // Chemical Engiering Journal. – 2008. – Т. 144. – С. 368–378.
11. Tiana, J.R. A process integration approach to industrial water conservation: A case study for a Chinese steel plant [Текст] / J.R. Tiana, P.J. Zhoua, B. Lv // Journal of Environmental Management. – 2008. – Т. 86. – С. 682–687.
12. Savelski, M. On the use of linear models for the design of water utilization systems in refineries and process plants [Текст] / M. Savelski, M. Bagajewicz // Annual American Institute of Chemical Engineering meeting. Dallas. Chemical Engineering Research & Design. – 2000. – submitted.
13. Kuo, W.-C. J. Designing for the interactions between water-use and effluent treatment [Текст] / W.-C. J. Kuo, R. Smith // Transactions of International Chemical Engineering. Part A. 1998. – № 76. – С. 287–301.
14. Gunaratnam, M. Automated design of total water systems. [Текст] / M. Gunaratnam, A. Alva-Argaez, A. Kokossis, J.-K. Kim, R. Smith // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2005 – Т. 44 – С. 588–599.

УДК 51-74

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ
ОКСИДОВ АЗОТА МИКРОПОРИСТЫМ СОРБЕНТОМ**

Примиская С. А., Безносик Ю.А., *Решетиловский В. П.

**МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ ОКСИДІВ АЗОТУ
МІКРОПОРИСТИМ СОРБЕНТОМ**

Приміська С. О., Безносик Ю.О., *Решетіловський В. П.

**MATHEMATICAL SIMULATION OF THE NITROGEN OXIDES
CONCENTRATION IN MICROPOROUS SORBENT**

Prymiska S., Beznosyk Yu., *Reshetilowski W.

Национальный технический университет Украины «КПИ», г. Киев
prymyska@ukr.net

*Technisch Universität Dresden, Germany
Wladimir.Reschetilowski@chemie.tu-dresden.de

Представлена неравновесная модель массообмена в адсорбере. Сформулированная математическая задача представляет собой систему из трех уравнений: кинетическое уравнение, уравнение состояния равновесия и уравнение неразрывности. Осуществлено сравнение и согласование численных результатов разработанной модели с экспериментальными данными.

Ключевые слова: Оксиды азота, моделирование, адсорбция, концентрирование, цеолиты

Представлена нерівноважна модель масообміну в адсорбери. Сформульована математична задача являє собою систему з трьох рівнянь: кінетичне рівняння, рівняння стану рівноваги і рівняння нерозривності. Здійснено порівняння та узгодження чисельних результатів розробленої моделі з експериментальними даними.

Ключові слова: Оксиди азоту, моделювання, адсорбція, концентрування, цеоліти

The model of the nonequilibrium mass transfer in the adsorber is presented. Formulated mathematical problem is a system of three equations: the kinetic equation, the equilibrium state and the continuity equation. Performed comparison and harmonization of the numerical results of the developed model with experimental data.

Keywords: Nitrogen oxides, modeling, adsorption, concentration, zeolites

Введение

Оксид азота адсорбируется поверхностью микropористого сорбента, с целью его концентрирования и в дальнейшем использования сжатого NO_x в производстве азотной кислоты и иных азотосодержащих промышленных образцов [1]. В отличие от адсорбции на активных углях и макропористых адсорбентах в литературе нет общепризнанного уравнения для описания изотерм адсорбции паров на различных

цеолитах. Моделирование процесса концентрирования газов микропористым сорбентом является сложным вопросом, решение которого является неоднозначным. Различные модели процесса адсорбции газов приведены в литературе [2 – 5]. Разновидность математических моделей связана с разным представлением состояния равновесия, материального баланса в адсорбенте и на его поверхности. В работе [3] приведена математическая модель изотермической адсорбции, основана на массообменных диффузионных процессах протекающих в частице (рассматривается диффузия в нанопоры). В свою очередь требует сложное преобразование Лапласа, использование метода вариации постоянных в решении соответствующей однородной задачи, модель имеет значительное количество дополнительных условий, что затрудняет ее использование на практике. Другая модель [4] представленная в векторной форме уравнениями массового баланса и равновесной адсорбции. Численное решение модели возможно лишь при исключение степеней свободы, также довольно сложным является решение представленной матрицы Якобиана. Термодинамические уравнения изотерм адсорбции, полученные в рамках стехиометрической или осмотической теории адсорбции, могут быть практически использованы только при эмпирическом задании концентрационных зависимостей коэффициентов активностей компонентов адсорбционной фазы.

Таким образом, разработка математической модели процесса концентрирования оксидов азота на цеолите X-модификации, которая бы адекватно описывала процесс и подвергалась непосредственному решению, является важным пунктом дальнейшего развития предлагаемой технологии концентрирования газа.

Математическая модель концентрирования оксидов азота

Математическая модель концентрирования оксидов азота основана на следующих допущениях:

- 1) давление в адсорбере практически однородно, что говорит о незначительном различии давления внутри адсорбера по сравнению с общим падением давления между адсорбером и окружающей средой;
- 2) сопротивление массовой диффузии незначительно,
- 3) под оксидами азота понимается чистые NO, NO₂;
- 4) десорбируясь, газ проходит через слой сорбента только в радиальном направлении.

Исходя из этих предположений, математическая модель адсорбера представляет собой систему из трех, ниже приведенных, уравнений.

Неравновесный характер десорбции описывается кинетическим уравнением [9, 10]

$$\frac{da}{d\tau} = K \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(a_{\text{равн}} - a), \quad (1)$$

где $a_{\text{равн}}$ равновесное количество адсорбированного оксида азота определяется из известного уравнения Дубинина-Астахова [5]:

$$a_{\text{равн}} = a_0 \exp\left(-D \left[RT \ln\left(\left(\frac{T}{T_a}\right)^2 \frac{P_a}{P}\right)\right]^2\right), \quad (2)$$

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРИРОДООХОРОННИХ ПРОЦЕСІВ

с двумя эмпирические коэффициенты a_0, D , определяемыми путем обработки экспериментальных данных.

Скорость воздушного потока в некотором объеме адсорбере рассчитывается по формуле:

$$\frac{d}{d\tau} \left(\int_{l_0}^l (\varepsilon c + \rho a) l dl \right) = -v_i, \quad (3)$$

где $v_i = v/N$, N – количество некоторых объемов в адсорбере.

Начальные условия:

$$P|_{\tau=0} = P_0, \quad T(l)|_{\tau=0} = T_0(l) = T_{\text{вн.ср.}}. \quad (4)$$

Численные результаты исследования процесса концентрирования оксидов азота

Сформулированная математическая модель (уравнения (1) – (3)) с начальными условиями (уравнение (4)) была решена методом конечных разностей [6].

При моделировании численные расчеты охватывали комплекс температур окружающей среды 298-318 К и давления в адсорбере (0,15 – 3,5) МПа. Объем цилиндра был разделен на N одинаковых расчетных некоторых объемов. Общие характеристики адсорбера были получены как сумма всех некоторых объемов.

В численных и экспериментальных исследованиях в качестве адсорбента выступает цеолит X-модификации.

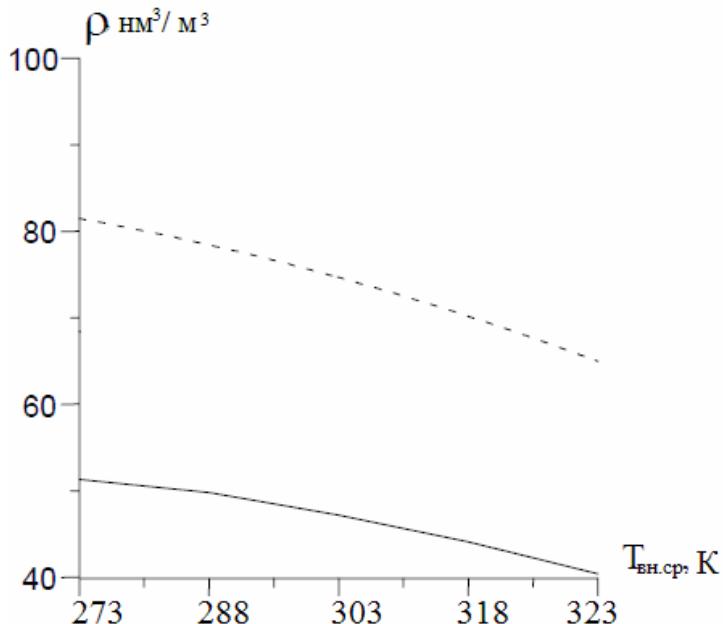


Рис. 1. Зависимость объемной плотности оксида азота ----- - $\rho_{об}$, плотности сжатия газа ————— - $\rho_{сг}$ от температуры внешней среды $T_{вн.ср.}$.

Из рис. 1 наблюдаем, что с ростом температуры окружающей среды объемная плотность хранения оксида азота, очевидно, падает, на начальном давлении 3,0 МПа доля свободного сжатого газа в адсорбере достигает 25 %. Адсорбционная способность цеолита хранить оксиды азота вдважды больше по сравнению с

традиционным сжатием газа (сплошная линия). В интервале температур 298 - 323 К объемная плотность хранения оксида азота достигает значения 70-80 $\text{нм}^3/\text{м}^3$ [7].

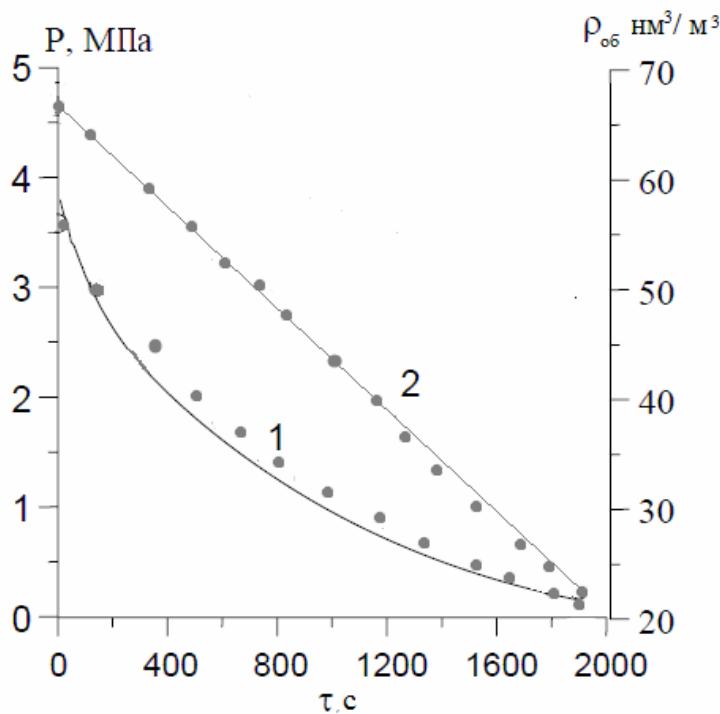


Рис. 2. Изменение давления P и объемной плотности $\rho_{об}$ хранения оксида

азота со временем τ , ● - эксперимент, — - модель

Адекватность модели была проверена путем сравнения экспериментальных данных и данных, полученных в результате численного решения модели (рис. 2) для всех областей исследуемых параметров по критерию Фишера. В более чем 90 % случаев рассчитанное значение критерия Фишера оказалось меньше табличного, что говорит об адекватности предложенной модели.

Выводы

Разработанная неравновесная математическая модель концентрирования оксидов азота представлена системой из трех уравнений: кинетическое уравнение, уравнение состояния равновесия и уравнение неразрывности. Адекватность модели была проверена путем сравнения экспериментальных данных и численных результатов полученных по математической модели. Для более 90 % данных рассчитанное значение критерия Фишера оказалось меньше табличного, что говорит об адекватности предложенной модели. Модель подается непосредственному решению и может использоваться на практике для оптимизации работы адсорбера и прогнозирования основных рабочих характеристик.

Литература

1. Примиська, С.О. Очищення хвостових газів виробництва нітратної кислоти [Текст] / С.О. Примиська, Ю.О. Безносик // Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків, 2012. – №1/6(55). – С. 24 – 27.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРИРОДООХОРОННИХ ПРОЦЕСІВ

2. Jornandes, D.S. Mathematical Modelling for the Adsorption Process of CO₂ in Nanopores of Catalytic Particles in a Fixed Bed Reactor Using Numeral Inverse Laplace Transform / D.S. Jornandes, C.O. Cláudio // The Italian Association of Chemical Engineering . - 2013. - Vol. 35. - P. 829-834.
3. Cosoli, P. Hydrogen sulphide removal from biogas by zeolite adsorption Part I. GCMC molecular simulations / C. Paolo, M. Ferrone, S. Prich, M. Fermeglia // Chemical Engineering Journal. – 2008. – 145. – P. 86-92.
4. Passos, C.N. Simulation of stationary, stream-less, multiconnected equilibrium-stage gas adsorption process / C.N. Passos, J.L. de Medeiros // Latin American Applied Research. – 2010. – 31. – P. 539-546.
5. Terzyk, A.P. What kind of pore size distribution is assumed in the Dubinin–Astakhov adsorption isotherm equation? / A.P. Terzyk, P.A. Gauden, P. Kowalczyk // Carbon. – 2002. – 40. – P. 2879-2886.
6. Pandey, P.K. A Non-Classical Finite Difference Method for Solving Two Point Boundary Value Problems / P.K. Pandey // The Pacific Journal of Science and Technology. -2013. - 14(2).
7. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость [Текст] / С. Грег, К. Синг // Пер. с англ. М., 1984.

УДК 622.765:542.61:546.571

ВИДАЛЕННЯ СИНТЕТИЧНИХ БАРВНИКІВ ЗІ СТІЧНИХ ВОД

Обушенко Т.І., Астрелін І.М., Толстопалова Н.М.

УДАЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

Обушенко Т.И., Астрелин И.М., Толстопалова Н.М.

THE REMOVAL OF SYNTHETIC DYES FROM WASTEWATERS

Obushenko T., Astrelin I., Tolstopalova N.

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут», Україна, Київ
tio63@mai.ru**

Досліджено закономірності видалення зі стічних вод барвників за допомогою флотоекстракції. На основі проведених експериментів встановлено вплив pH середовища, часу проведення процесу, мольного співвідношення реагуючих речовин та визначені раціональні умови проведення флотоекстракції.

Ключові слова: флотоекстракція, поверхнево-активні речовини, барвник, стічні води

Изучены закономерности удаления из сточных вод красителей методом флотэкстракции. На основе проведенных экспериментов установлено влияние pH среды, времени проведения процесса, мольного соотношения реагирующих веществ и определены рациональные условия проведения флотэкстракции.

Ключевые слова: флотоэкстракция, поверхностно-активные вещества, краситель, сточные воды

The main characteristics of removal dyes from wastewater by solvent sublation were investigation. The influence of pH, time, molar ratio of reactants was studied and the reasonable conditions of the process were determined.

Keywords: solvent sublation, sufraktant, dye, wastewater

Вступ

Водоресурсний потенціал України є основою соціального, екологічного благополуччя та її економічного розвитку. В даний час водогосподарські і гідроекологічні проблеми набули загальнодержавного значення і стали одним з головних факторів національної безпеки. Тому в період загострення водноекологічних проблем та обмеженості коштів у підприємств на водоохоронні заходи важливе місце при виборі найбільш оптимальної технології очищення стічних вод займає оцінка її ефективності. Відходи хімічної та целюлозно-паперової галузей промисловості є основними джерелами забруднень стічних вод органічними речовинами, зокрема поверхнево-активними речовинами та барвниками. Виробництво барвників пов'язане з використанням великої кількості води. В середньому на виробництво 1 т барвників витрачається близько 100-225 т води. При фарбуванні тканин в залежності від типу барвника, який використовується, а також способу фарбування в стічні води попадає від 10 до 40 % використаних барвників. Наявність великої кількості органічних речовин призводить до загибелі риб та кормових ресурсів в водоймищах, погіршує присmak та запах води і м'яса риб та гальмує процеси самоочищення водоймищ. На жаль, наявні технології очищення стічних вод від цих речовин досить часто недосконалі та неефективні [1]. Тому актуальним є пошук шляхів видалення цих шкідливих і небезпечних полютантів.

Постановка задачі

Перспективним методом вилучення барвників може бути флотоекстракція [2-3]. Цей метод заснований на комбінації методів флотації і екстракції, що базується на пропусканні газових бульбашок крізь водну фазу і винесенні речовини забруднику (сублату) в органічну фазу. При цьому органічна фаза повинна бути легшою, ніж водна, і не розчиняється в ній. В процесі флотоекстракції застосовуються поверхнево-активні речовини, що відіграють роль збирачів, зв'язуючись з іонами полютантів у нерозчинні у воді гідрофобні сублати, які внаслідок своїх гідрофобних властивостей, силами адгезії зв'язуються з бульбашками і виносяться з водної фази в органічну. Оскільки процес флотоекстракції здійснюється за невеликий проміжок часу (15 – 20 хвилин), органічна фаза, яка повинна незалежно від геометрії флотоекстракційної колонки мати товщину 7-10 мм, не встигає повністю вичерпати свою ємність як екстрагента. Тому, ефективність флотоекстракції не залежить від коефіцієнта розподілу. Останніми роками ведуться дослідження флотоекстракції як в Україні, так і за кордоном. До переваг флотоекстракції відносять: можливість багатократного концентрування іонів забрудників у невеликих об'ємах органічного розчинника; можливість регенерації цінних компонентів; використовується значно менша кількість органічного розчинника (у порівнянні з методом екстракції); процес не лімітується константою розподілу; відсутність піни (у порівнянні з методом флотації); відсутність великих кількостей вологого осаду. На сьогоднішній час

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРИРОДООХОРОННИХ ПРОЦЕСІВ

вважається, що механізм флотоекстракції складається із двох основних стадій: перенесення речовини усередині й на поверхні бульбашок та між двома рідкими фазами, викликаному градієнтом концентрацій. На додаток до цього бульбашки, що піднімаються, захоплюють із собою у вигляді плівки, воду з розчиненою у ній речовиною. В такий спосіб також відбувається екстракція речовини в органічний шар, при цьому саме така екстракція є рівноважною. Вода ж з органічної фази, у свою чергу, повертається у вигляді крапель у водну фазу, захоплюючи з собою й частину речовини.

Як відомо, розміри часток сублату при флотоекстракції можуть змінюватися від молекулярної до декількох мікрометрів. Цей фактор значною мірою впливає на внесок тієї або іншої складової процесу. У випадку, якщо речовина перебуває в молекулярному розчиненному вигляді, є гідрофобною і здатна сольватуватися розчинником, то внески обох складових можуть бути порівнянні. Якщо ж розміри сублату перевищують 10^{-3} мкм, то варто розглядати процес флотації як основний, роль же розчинника буде полягати в утриманні спливаючої гідрофобної речовини за рахунок змочуваності. У літературі відсутні систематичні дослідження умов проведення флотоекстракції як при очищенні стічних вод від барвників, так і в дослідницьких аналітичних цілях. Такі параметри процесу як кислотність середовища, кількість реагентів, вибір екстрагенту, тривалість процесу, визначаються властивостями барвника. ПАР вводиться в систему для того, щоб додати новоутвореним комплексам гідрофобності. Основний принцип вибору збирача полягає в нейтралізації заряду катіона або аніона відповідним іоногенним ПАР. Метою роботи було дослідження флотоекстракційного видалення барвника катіонного типу кристалічного фіолетового (КФ) із модельних розчинів, що імітують стічні води. Визначення ефективності видалення барвника вивчали в залежності від: типу органічного розчинника, вихідної концентрації барвника, молярного співвідношення ПАР:Барвник, pH вихідного розчину. В якості ПАР експериментально було обрано натрій лаурилсульфат (НЛС).

Аналіз досліджень

Методика проведення досліджень та схема лабораторної установки описано в роботі [4]. Вихідна концентрація барвника 10 мг/дм^3 . Витрата газу $40 \text{ см}^3/\text{хв}$.

Вплив органічного екстрагенту на ступінь вилучення барвника кристалічного фіолетового.

При виборі органічної фази слід враховувати наступні особливості:

- органічна фаза повинна не змішуватися з водою;
- не повинна розчинятися у воді;
- проявляти здатність утримуватися на поверхні води й не утворювати емульсії;
- мати густину в межах $0,75 - 0,90 \text{ г/см}^3$;
- повинна бути нелеткою за кімнатної температури.

В загальному випадку, ефективність процесу тим вище, чим вище розчинність комплексу (Барвник-ПАР) в органічному розчиннику.

В даній роботі досліджувалась ефективність флотоекстракції з різними екстрагентами, для виявлення найбільш ефективного для досліджуваних барвників. Використовували наступні екстрагенти (рис. 1):

- Полярні: бутанол, ізобутанол, пентанол, ізопентанол, гексанол, октанол, ізооктанол, деканол, ундецинол;

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРИРОДООХОРОННИХ ПРОЦЕСІВ

- Неполярні: Гексан, гептан, октан, ізооктан;
- Етери: Етилацетат, бутилацетат, петролеїновий ефір.

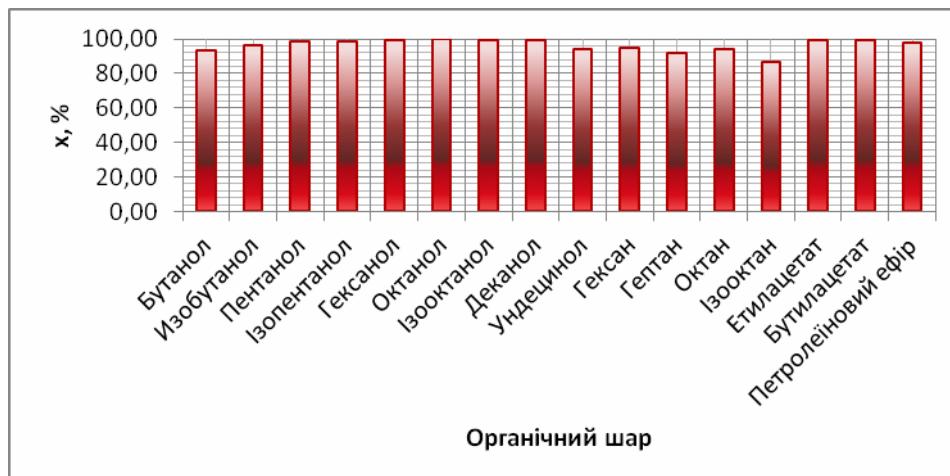


Рис. 1. Вплив органічного екстрагенту на ступінь видалення кристалічного фіолетового

Серед полярних органічних розчинників найвищі ступені вилучення досягаються при використанні пентанолу, гексанолу і октанолу. З неполярними розчинниками процес проходить майже з тими показниками, проте в неполярних КФ розчиняється значно гірше. Можна зробити висновок, що комплекс погано розчинний в неполярних екстрагентах. Етери є гарною альтернативою органічним спиртам, їх також можна використовувати як екстрагенти. Вони не поступаються спиртам досягнутими ступенями вилучення. Однак вони більш інтенсивно випаровуються і частина органічного шару в процесі перебігу флотоекстракції втрачається, що призводить до значних втрат реагенту.

Дослідження залежності ступеня видалення барвника кристалічного фіолетового від молярного співвідношення ПАР:Барвник.

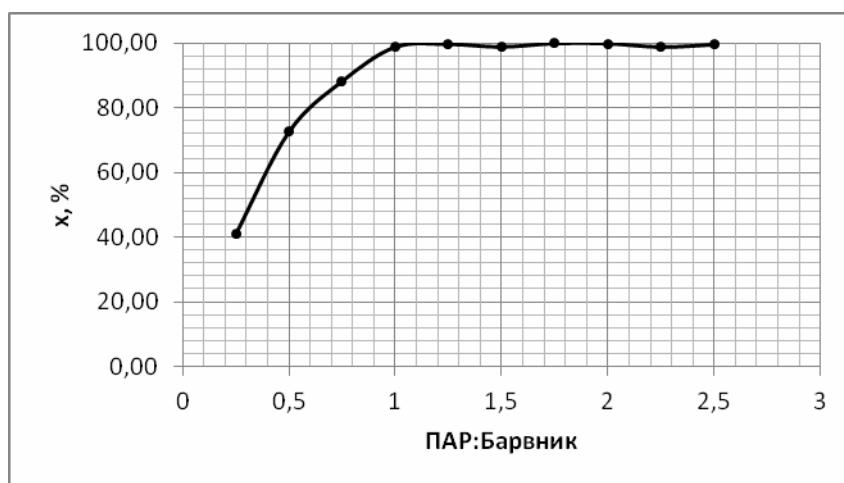


Рис. 2. Залежність ступеня видалення барвника від співвідношення ПАР:Барвник

Згідно рис. 2 найбільша швидкість видалення та менша залишкова концентрація КФ досягається при співвідношенні ПАР:Барвник=1:1. При менших значеннях має місце неповне утворення комплексу ПАР-КФ.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРИРОДООХОРОННИХ ПРОЦЕСІВ

Дослідження залежності ступеня видалення барвника кристалічного фіолетового від тривалості флотоекстрагування.

Досліди проводили в інтервалі від 2 хв до 25 хв. (рис.3).

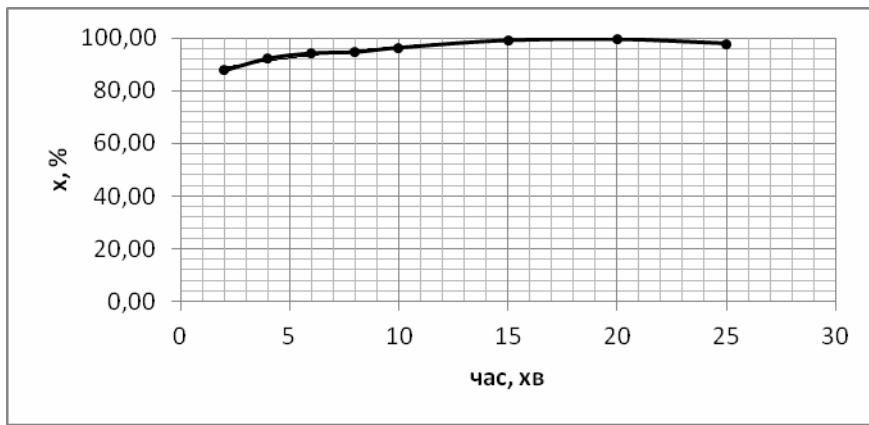


Рис. 3. Залежність ступеня вилучення кристалічного фіолетового барвника від часу проведення процесу

З наведеної залежності видно, що зі збільшенням тривалості процесу від 5 до 15 хв збільшується ступінь вилучення барвника. При подальшому проведенні процесу ступінь вилучення не зростає, а після 25 хв ступінь вилучення починає зменшуватись – сублат починає переходити знову у водну фазу.

Вплив вихідної концентрації на ступінь вилучення барвника кристалічного фіолетового.

При зменшенні вихідної концентрації ступінь вилучення, зазвичай, зменшується, оскільки чим менша кількість забруднювача, тим важче він видаляється.

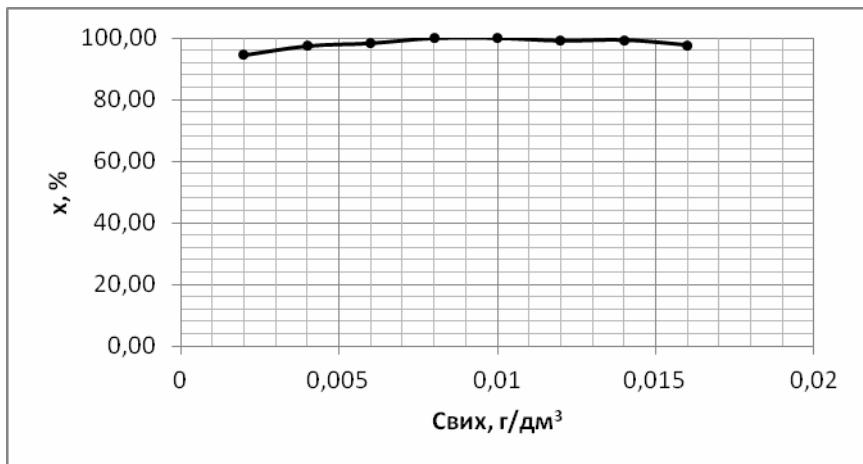


Рис. 4. Вплив вихідної концентрації на ступінь видалення кристалічного фіолетового

Результати досліду приведені на графічній залежності (рис. 4), яка не має яскраво виражених спадів чи підйомів при збільшенні вихідної концентрації. Отримані результати знаходяться в межах похибки досліду. Тобто вихідна концентрація барвника майже не впливає на перебіг процесу, в досліджених умовах експерименту.

Вплив значення pH середовища на ступінь вилучення барвника кристалічного фіолетового.

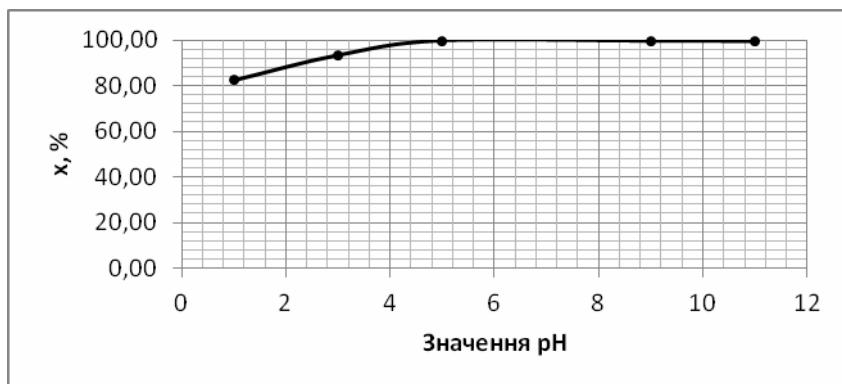


Рис. 5. Вплив pH середовища на ступінь видалення кристалічного фіолетового

Як видно з рис. 5, при збільшенні значення pH ступінь видалення барвника збільшується. Але і без корегування pH ступінь видалення полютанта досить значна і складає 99,8 % при pH=5.

Висновки

Досліджено флотоекстракційне видалення катіонного барвника кристалічного фіолетового з імітатів стічних вод. Експериментально підібрано ПАР для утворення гідрофобного комплексу – натрію лаурілсульфат та флотоекстрагент – ізопентанол. Встановлено раціональні умови видалення барвника: pH 5, стехіометрічне молярне співвідношення 1:1, тривалість процесу 15 хв. За цих умов ступінь видалення КФ складає 99,8 %.

Література

1. Ягольник, С. Г. Очищення стічних вод від прямих барвників активованим клиноптилолітом: автореф. дис. ... канд. техн. наук : спец. 21.06.01 “Екологічна безпека” [Текст] / С.Г. Ягольник; Нац. ун-т “Львівська політехніка”. – Львів, 2008. – 19 с.
2. Bi, P. The recent progress of solvent sublation/ H. Dong, J. Dong //Journal of Chromatography. – 2010.– V.1217.– P. 2716-2725.
3. Bi, P. Solvent sublation of dyes / P. Bi, H. Dong, N. Wang // Chin. Chem. Lett. – 2007.–V. 18.– P. 1293.
4. Обушенко, Т.И. Очистка сточных вод от токсических металлов флотоэкстракцией [Текст]/ Обушенко Т.И., Астрелин И.М., Толстопалова Н.М., Варбанец М.А., Кондратенко Т.А// Химия и технология воды. - 2008. - Т.30. - № 4 - С.429-436.

УДК 621.039.75

СТВОРЕННЯ КОНЦЕПТУАЛЬНОЇ МОДЕЛІ ДЛЯ ОБ'ЄКТА ПОВОДЖЕННЯ З РАДІОАКТИВНИМИ ВІДХОДАМИ

Колябіна Д. О., Безносик Ю. О.

СОЗДАНИЕ КОНЦЕПТУАЛЬНОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ОБЪЕКТА ОБРАЩЕНИЯ С РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ

Колябина Д.А., Безносик Ю. А.

A CONCEPTUAL MODEL FOR THE OBJECT OF RADIOACTIVE WASTE MANAGEMENT

Koliabina D., Beznosyk Yu.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»
koliabina@gmail.com

На сьогоднішній день питання щодо захоронення радіоактивних відходів на території України постає досить гостро. В цій роботі приведено концептуальну модель пункту захоронення радіоактивних відходів «Буряківка» та наведено шляхи можливості її вирішення.

Ключові слова: оцінка безпеки, ПЗРВ «Буряківка», концептуальна модель

На сегодняшний день вопрос о захоронении радиоактивных отходов на территории Украины стоит достаточно остро. В этой работе приведена концептуальная модель пункта захоронения радиоактивных отходов «Буряковка» и приведены пути возможностях её решения.

Ключевые слова: оценка безопасности, ПЗРО «Буряковка», концептуальная модель

To date, the question of the disposal of radioactive waste in Ukraine is quite acute. In this paper, we present a conceptual model of the Disposal Facility "Buryakivka" and given the way its possible solutions.

Keywords: safety assessment, disposal facilities "Buryakivka" conceptual model

Вступ

У перші місяці робіт по ліквідації наслідків аварії на Чорнобильській атомній електростанції (ЧАЕС) виникла гостра необхідність у локалізації низько-і середньоактивних твердих відходів. Через відсутність конкретних вихідних даних по якісній і кількісній характеристиці радіоактивних відходів сховища-могильники були виконані у вигляді модулів (траншей), які можна було повторювати необхідну кількість разів в залежності від кількості відходів підлягають захороненню[1,2].

Пункт захоронення радіоактивних відходів (ПЗРВ) "Буряківка" був побудований за проектом Ленінградського інституту "ВНДПІЕТ" і прийнятий в експлуатацію в лютому 1987 року.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРИРОДООХОРОННИХ ПРОЦЕСІВ

Згідно з проектом ПЗРВ був призначений для поховання низько і середньоактивних радіоактивних відходів 1 і 2 групи з потужністю дози до 1 Р / год.

ПЗРВ розташований в 12 км на південний захід від ЧАЕС. В адміністративно-територіальному відношенні ПЗРВ розташований в Іванківському районі Київської області та знаходиться на території зони відчуження і зони безумовного (обов'язкового) відселення, загальна площа якої становить 2600 км².

Загальна кількість приповерхневих сховищ для захоронення твердих РАВ становить 30 траншей. З них станом на 01.01.2011 року заповнені 28 траншей з яких законсервовані 27 траншів. В даний час ведеться розміщення РАВ у траншею № 30.

Експлуатація ПЗРВ "Буряківка" проводиться відповідно до вимог дозвільних документів:

- Ліцензії серії ЕО № 000144, виданої 16.07.2003 р. Державним комітетом ядерного регулювання України з терміном дії - до завершення етапу експлуатації сховищ для захоронення РАВ, із змінами 2008 року;
- Ліцензії серії АВ № 000872, виданої 17.09.2008 р. Державним комітетом ядерного регулювання України з терміном дії - до 17.09.2011 р.;
- Ліцензії серії ОВ № 000938, виданої 15.09.2010 р. Державним комітетом ядерного регулювання України з терміном дії - до 15.09.2015 р.;
- Дозволи Держсанепідслужби МОЗ на проведення робіт з джерелами іонізуючого випромінювання в організаціях України - санітарного паспорта № 34, виданого СЕС зони відчуження 08.12.2010 р. з терміном дії до 08.12.2011 р [3].

Постановка задачі

За початковим проектом ємність траншеї повинна була складати 10 - 15 тис. м³, але пізніше проектні рішення були відкориговані та робочий об'єм траншей пункту захоронення радіоактивних відходів (ПЗРВ) «Буряківка»

Згідно типовими проектами приповерхневих сховищ РАВ конструкція елементів сховища включає [4]:

- виїмку (траншею) в глинах, супісках або пісках;
- нижній екран з м'ятої глини товщиною не менше 0,5 м з К_{фільтрації} = 0,001 м / добу;
- нижній і верхній екрані з поліетиленової плівки відповідно до ГОСТ 10384-82;
- верхній екран з м'ятої глини товщиною 0,5 м з К_{фільтрації} = 0,001 м / добу;
- дренажний шар з гравійно-піщаної суміші товщиною 0,5 м;
- захисний шар з місцевого ґрунту;
- рослинний шар.

По дну і бічних стінок повинен бути виконаний глиняний екран товщиною 1,0 метр і вирівнюючий шар з місцевого піщаного ґрунту товщиною 0,6 м [5,6].

У ході проектування і спорудження ПЗРВ "Буряківка" були внесені зміни до типової проект:

- змінені лінійні розміри ширини траншей, бічні ухили траншей, ухили верхнього захисного шару;
- відмовилися від одношарового верхнього і нижнього екранів з поліетиленової плівки;
- відмовилися від дренажного шару з гравійно-піщаної суміші

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРИРОДООХОРОННИХ ПРОЦЕСІВ

- екрані з ущільненої катками глини, щільність $\gamma_{\text{ек}} = 1,60-1,65 \text{ т}/\text{м}^3$ з $K_{\text{фільтрації}}$ - не більше 2· 10⁻³ м / добу.)

На сьогоднішній день, для ПЗРВ необхідно зробити переоцінку безпеки, для подальшої його експлуатації та модернізації.

Аналіз досліджень:

Виходячи з будови траншеї, що наведено на рис.1 можна скласти концептуальну модель на основі методології ISAM. Концептуальна модель відображає основні бар'єрні системи, та процеси що між ними проходять. Модель побудовано відповідно до методології на базі матриць взаємодії . Матриця взаємодії - один з методів побудови моделей та сценаріїв еволюції систем, який найпростіший для розуміння.

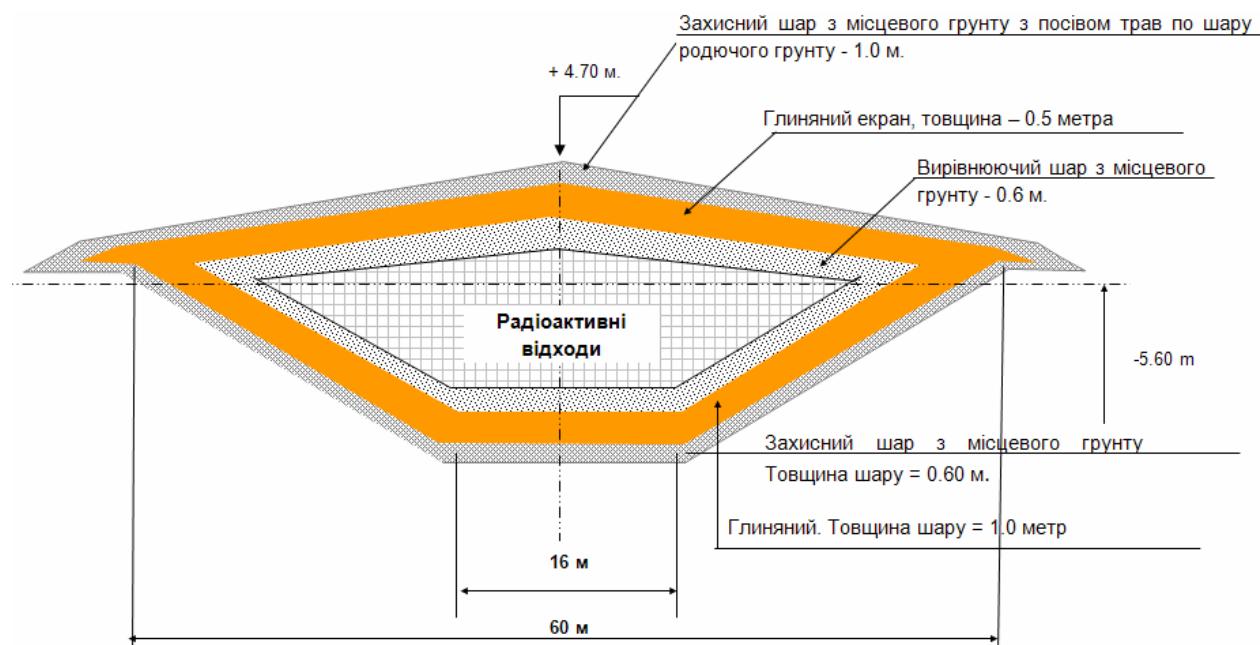


Рис. 1. Розріз траншеї ПЗРВ «Буряківка»

Модель описує міграцію радіонуклідів уздовж стрічки струму в системі " ПЗРВ – зона аерації – безнапірний водоносний горизонт - поверхнева водойма". Модель включає вертикальну інфільтрацію забруднених порових розчинів з тіла захоронення РАВ через зону аерації у водоносний горизонт і далі латеральне конвективно-дисперсійне перенесення радіонуклідів у водоносному горизонті в напрямку поверхневої водойми - Прип'ятського затону (з урахуванням затримки внаслідок сорбції).

Модель передбачає стаціонарні гідродинамічні умови , які склалися в сучасний період (постійне інфільтраційне підпитування, що встановилася горизонтальна швидкість фільтрації у водоносному горизонті).

Радіонукліди виносяться зі сховища інфільтраційним потоком в ненасичену зону і потім в насичену зону (ґрутові води). Водоносний горизонт розвантажується в Прип'ятський затон, з якого, як передбачається в майбутньому, вода забирається і використовується для зрошення і інших цілей[4].

Виходячи з перерахованого вище, концептуальна модель має вигляд наведений на рис2.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРИРОДООХОРОННИХ ПРОЦЕСІВ

Радіонукліди вилуговуються з РАВ та транспортуються вертикально в ненасичений потік к ненасиченій зоні геосфери.

Швидкість вилуговування можна виразити таким чином[7,8]:

$$\lambda_{leach} = \frac{q_{ln}}{\vartheta_w \cdot D \cdot R}, \text{ год}^{-1} \quad (1)$$

де

$$R = 1 + \frac{\rho \cdot K_d}{\vartheta_w} \quad (2)$$

q_{ln} – швидкість переносу забруднювача за рахунок адвекції від одного блоку до – від i до j (м/рік^{-1}) (еквівалент швидкості фільтрації); ϑ_w – активна пористість середовища; R – коефіцієнт затримки; ρ – об'ємна густина скелету($\text{кг}/\text{м}^3$); K_d – коефіцієнт сорбції ($\text{м}^{-3}/\text{кг}$).

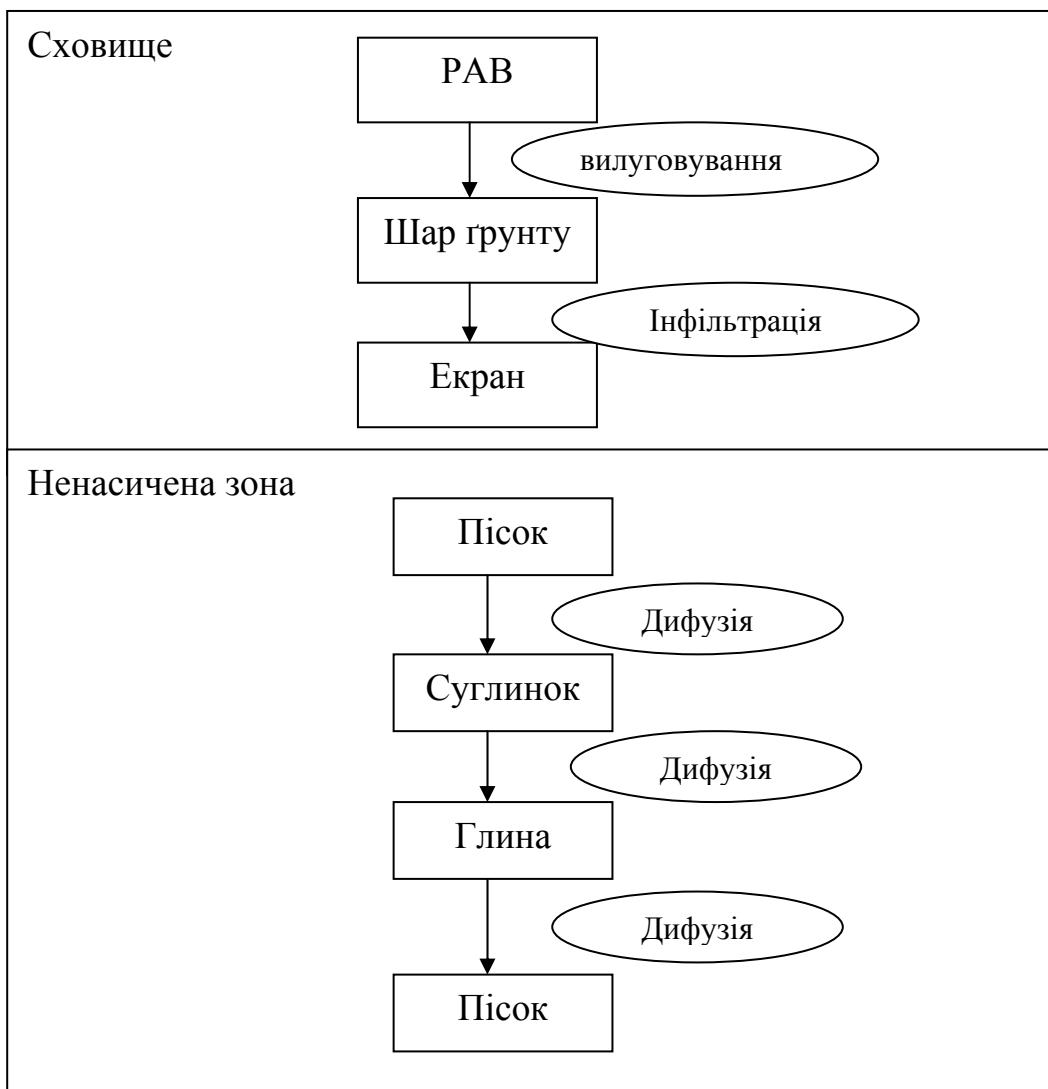


Рис. 2. Концептуальна модель

Висновки

Отже, було побудовано концептуальну модель, яка враховує основні процеси та механізми міграції радіонуклідів у геосфері. Визначено математичні залежності, які описують ці процеси. Надалі планується виконати математичне моделювання, з використанням програмного забезпечення Ecolego. Ecolego було обрано у зв'язку з тим, що програма працює на матрицях взаємодії, і дає багато можливостей, має дуже зрозумілу інтерпретацію даних.

Література

1. *Національна доповідь України по безпеку поводження з відпрацьованим паливом та про безпеку поводження з радіоактивними відходами.*-Київ, 2003
2. *Национальный доклад Украины – 20 лет Чернобыльской катастрофы. Взгляд будущее.* МЧС України. 2006 год.
3. Кретинин А.А. Приповерхностные хранилища-могильники для радиоактивных и токсичных отходов - Научно-технический центр комплексного обращения с радиоактивными отходами Министерства Украины по вопросам чрезвычайных ситуаций и по делам защиты населения от последствий Чернобыльской катастрофы Желтые Воды, Днепропетровская обл., Украина.
4. *Основні санітарні правила забезпечення радіаційної безпеки України.* Затверджено наказом МОЗ України від 02.02.2005 № 54.
5. Закон України «Об обращении с радиактивными отходами» от 5.04. 2009 року № 1474-VI.
6. Закон України «Про використання ядерної енергії та радіаційної безпеки» від 16.10.2012 №5460-VI (5460-17).
7. Ashton J., Sumerling T.J. Biosphere database for assessments of radioactive waste disposals (edition 1) UK DoE Report DOE/RW/88.083 - Department of the Environment, London (1988).
8. IAEA Handbook of Parameter Values for the Prediction of Radionuclide Transfer in Temperate Environments. Technical Reports Series No 364 - IAEA, Vienna (1994).

УДК 504.064

**ВИРІШЕННЯ ЗАДАЧІ ФІЛЬТРАЦІЇ ДЛЯ МОДЕЛІ ПРОГНОЗУВАННЯ
МІГРАЦІЇ ЗАБРУДНЮЮЧИХ РЕЧОВИН В ГРУНТИ**
Бойко Т.В., Запорожець Ю.А., Брановицька С.В.

**РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ ФИЛЬТРАЦИИ ДЛЯ МОДЕЛИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ
МИГРАЦИИ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПОЧВЕ**

Бойко Т.В., Запорожец Ю.А., Брановицкая С.В.

**SOLVING THE PROBLEM OF FILTERING PREDICTION MODEL FOR
MIGRATION OF POLLUTANTS IN SOIL**

Boyko T., Zaporozhets J., Branovytkskaya S.

НТУУ «КП», м.Київ Україна

kxtp@list.ru

Проведено систематизацію даних по геологічним та гідрогеологічним умовам, що дозволило виділити на території України окремі області основних схем геофільтрації. Використання математичного моделювання, з урахуванням схем геофільтрації, дає змогу оцінити забруднення ґрунтів в процесі фільтрації стічних вод з урахуванням складних процесів фізико-хімічної взаємодії.

Ключові слова: ґрунти, математичне моделювання, фільтраційний процес, масообмін, кінетичні рівняння, забруднюючі речовини.

Проведено систематизацию данных по геологическим и гидрогеологическим условиям, что позволило выделить на территории Украины отдельные области основных схем геофильтрации. Использование математического моделирования, с учетом схем геофильтрации, дает возможность оценить загрязнение грунтов в процессе фильтрации сточных вод с учетом сложных процессов физико-химического взаимодействия.

Ключевые слова: почвы, математическое моделирование, фильтрационный процесс, массообмен, кинетические уравнения, загрязняющие вещества.

A systematization of data on the geological and hydrogeological conditions, which helps to make the territory of Ukraine distinct areas of basic schemes heofiltratsiyi. Using mathematical modeling to each of the areas heofiltratsiyi will help assess the soil during filtration of wastewater based on complex processes of physical and chemical interactions.

Keywords: soils, mathematical modeling, the filtration process, mass transfer, kinetic equation, the pollutants.

1. Вступ

В наш час в навколошньому середовищі присутня велика кількість шкідливих речовин які мають негативний вплив на довкілля. Але шляхи їх потрапляння і вплив на окремі складові навколошнього середовища відрізняються. У зв'язку з тим, що розвиток людини невід'ємно пов'язаний з використанням водної екосистеми, треба звернути більшу увагу на захист, а також очищення вже забрудненої гідросфери. Ступінь забруднення водних об'єктів та кількісна оцінка забруднення, а також

динаміка показників забруднення, головним чином залежить від антропогенного навантаження на навколоишнє середовище, а також процесів взаємодії різних компонентів екосистеми із зовнішніми природними факторами.

Процеси надходження та забруднення шкідливими речовинами поверхневих та ґрунтових вод мають суттєву різницю. Так скидання промислових або побутових стічних вод веде до забруднення річок та озер. Потрапляння промислових стоків в поверхневі води в ряді випадків ведуть до забруднення ґрунтів та ґрунтових вод за механізмом процесу міграції стічних вод. Таким чином вивчення шляхів впливу фільтраційних процесів зводиться до розгляду відповідних краївих завдань фільтрації й конвективної дифузії.

2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми

Основи загальної концепції впливу на складові навколоишнього природного середовища, зокрема на ґрунти та ґрутові води (підземну гідросферу) були представлені в середині минулого століття в працях Абрамова С.К. [1], Лаврика В.І [2,6], та інших. Їхню роботу було узагальнено в працях Абрамова І.Б. [3] на прикінці минулого століття. Починаючи з даного моменту, у зв'язку з інтенсивним освоєнням територій промисловою та міською забудовою, розширяються масштаби прояву негативного впливу процесів і явищ, а також об'єм нанесеної шкоди. В наслідок чого виникає проблема в вивчені процесів впливу та змін, які виникають на територіях, для розробки захисних мір з максимальним врахуванням різновиду природних та техногенних факторів.

Таким чином для оцінки впливу промисловості на процеси порушення існуючого і формування нового гідродинамічного і гідро-геохімічного режимів підземних вод, потрібно дослідити основні характеристики будови ґрунтів [2]. Що дозволить розділити території по типу схем фільтраційних умов, що в свою чергу, дає можливість передбачити можливість зміни властивостей ґрунтів і стану підземних вод. Систематизація даних по геологічним та гідрогеологічним умовам дозволяє на території України виділити чотири області та в середині них, тобто сумарно, дев'ять районів, основних схем геофільтрації [3], побудова математичної моделі фільтраційного процесу до кожного типу дасть змогу оцінити забруднення ґрунтів та ґрунтових вод в процесі фільтрації стічних вод. В області математичного моделювання фільтраційних процесів можливо виділити роботи Олійника А.Я. [7].

Фільтрація розчинів в ґрунтах супроводжується важкими процесами фізико-хімічної взаємодії, результатом чого є поглинання компонентів розчину твердою фазою (сорбція, іонний обмін, засолення, коліматація), чи навпаки його збагаченням (десорбція, розчинення, суфозія) за рахунок твердої фази.

Отже за допомогою математичного моделювання вирішується процес розповсюдження та впливу стічних вод на стан ґрунтів в процесі фільтрації. Вирішення даної проблеми дає можливість представити вплив техногенного навантаження на ґрунти, а саме отримати об'єктивне уявлення про процес розповсюдження забруднень, стічних вод, в глибокозалягаючих горизонтах.

3. Математичне моделювання міграції забруднюючих величин у ґрунтах

Процес масоперенесення розчинених речовин у ґрунтах [3, 10] описуються математичною моделлю взаємодії між ґрунтами та стічними забруднюючими водами під час фільтраційних процесів. Даний фільтраційний процес описується рівняннями матеріального балансу, а також рівнянь кінетики і вирішуються за допомогою систем

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРИРОДООХОРОННИХ ПРОЦЕСІВ

диференційних рівнянь у частинних похідних другого порядку зі змінними коефіцієнтами, яка у випадку тривимірної плоско-вертикальної (профільної) сталої фільтрації за умови сталості коефіцієнта конвективної дифузії має такий вигляд (1)-(2):

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0, \quad v_x = \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad v_y = \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \quad v_z = \frac{\partial \varphi}{\partial z}, \quad \varphi = -\chi h, \quad h = \frac{p}{\rho g} - \gamma \quad (1)$$

$$D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) - v_x \frac{\partial c}{\partial x} - v_y \frac{\partial c}{\partial y} - v_z \frac{\partial c}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial t} = \sigma \frac{\partial c}{\partial t} \quad (2)$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \alpha(\sigma c - \beta N)$$

де D - коефіцієнт конвективної дифузії, $\text{м}^2/\text{доб}$; $c(x,y,z,t)$ й $N(x,y,z,t)$ - концентрація речовин, загальний солівміст, що дифундують, відповідно у рідкій і твердій фазах, $\text{г}/\text{л}$; $v_x(x,y,z,t)$, $v_z(x, y, z, t)$ і $v_y(x, y, z, t)$ – профіль вектора швидкості фільтрації, $\text{м}/\text{доб}$; t – час, доб; σ - пористість ґрунту, $\text{б}/\text{р}$; α -константа масообміну, $\text{б}/\text{р}$; β - коефіцієнт розподілу речовини між рідкою й твердою фазами в умовах рівноваги за законом лінійної ізотерми Генрі, $\text{б}/\text{р}$; $\varphi(x,y,z,t)$ - потенціал швидкості фільтрації; χ - коефіцієнт фільтрації, $\text{м}/\text{доб}$; h - напір, м ; p -тиск, $(\text{м}^2\text{кг}/\text{м}\cdot\text{с}^2)$; ρ – густина, $\text{кг}/\text{м}^3$; γ - константа швидкості масообміну, $\text{б}/\text{р}$; g - прискорення сили ваги, $\text{м}/\text{с}^2$.

При побудові імітаційної математичної моделі масопереносу розчинених речовин, як правило, використовуються досить складні математичні методи. Для спрощення розрахунку системи рівнянь (1)-(2) вдаються до зменшення розмірності шляхом усереднення шуканих величин (концентрації, швидкостей тощо) по одній координаті. Вертикальне усереднення по координаті z спрощує рівняння (1)-(2) до двовимірної «профільної» моделі, яка дає змогу оцінити розповсюдження стоків у глиб ґрунтів[5].

Для дослідjuвальних умов процесу необхідні початкові і граничні умови представлені рівняннями (3)-(5):

$$\text{при } t=0 \quad c(x, y, t_0) = c_0(x, y), \quad v(x, y, t_0) = 0, \quad (3)$$

$$\text{при } x=0 \quad c(x, y, t)|_{x=x_1} = c_0(y, t), \quad v(x, y, t)|_{x=x_1} = 0, \quad (4)$$

$$\text{при } x=L \quad \frac{\partial c}{\partial y}|_{y=L} = 0, \quad (5)$$

де c_0 - задана концентрація речовини, що дифундує, в області фільтрації в момент часу до настання процесу забруднення (засолення) або промивання підземного середовища.

У зв'язку з різними типами ґрунтів та їх властивостей [4,10], змінюється процес взаємодії флюїду (забруднюючої речовини) з ґрунтами. Даний процес описуються рівняннями кінетики масообміну та використовується одне з трьох рівнянь: процес кристалізації або розчиненні компонентів породи у фільтрівній воді; процес нерівномірної не обворотної сорбції або десорбції; процес рівноважної сорбції або десорбції [11].

Таким чином при вирішенні системи рівнянь (1)-(5), яка описує рух рідини в ґрунтах, виникає складність яка пов'язана з властивостями та структурою ґрунтів і

процесів взаємодії зі стічними водами. Що приводить до складності побудови математичної моделі та врахування граничних умов.

4. Результати досліджень

Математична модель (1)-(5) з краївими умовами вирішувалась за допомогою методу сіток в середовищі Microsoft Excel. Отримані результати представлено на рис. 1.

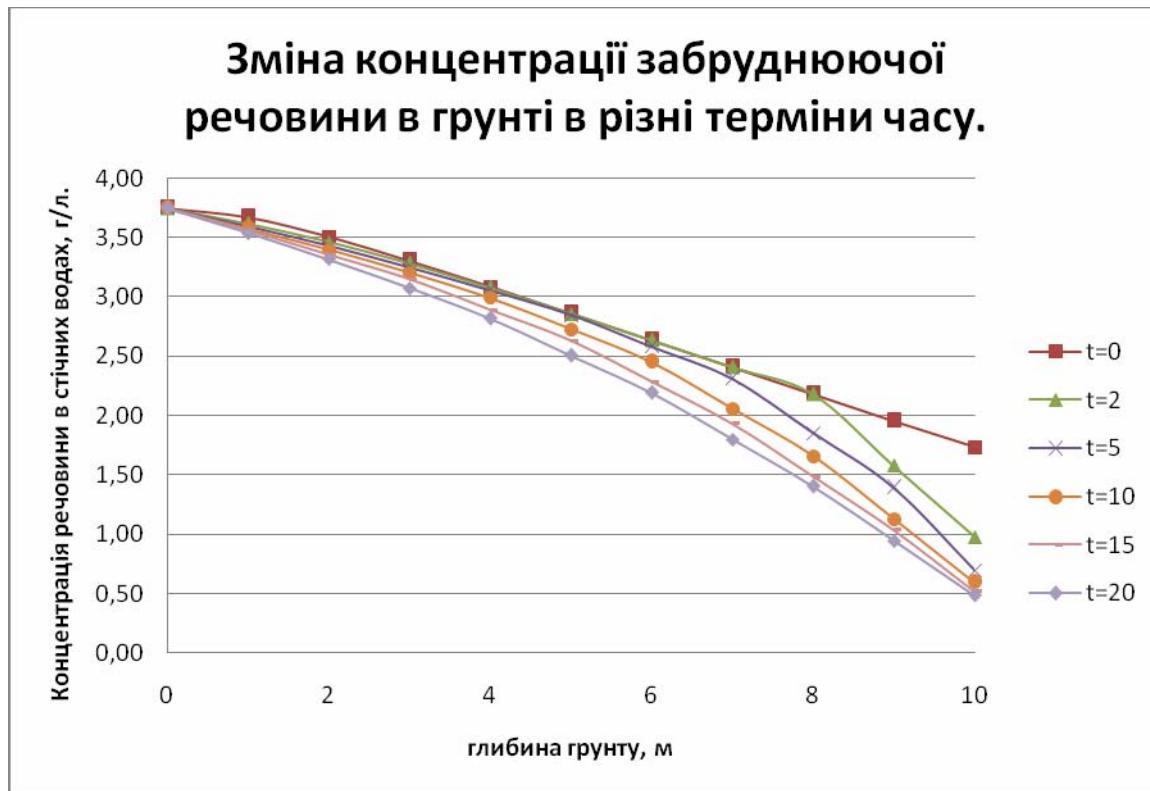


Рис. 1. Зміна концентрації забруднюючих речовин в потоці вздовж осі x за часом

Отримані результати дають можливість представити зміну концентрації забруднюючих речовин, а саме отримати об'єктивне уявлення про процес розповсюдження стічних вод у ґрунтах.

Висновки

Отже для оцінки впливу промисловості на ґрунти на території України виділити чотири області та в середині них, тобто сумарно, дев'ять районів, основних схем геофільтрації. Розділити території по типу схем фільтраційних умов, в свою чергу, дає можливість передбачити можливість зміни властивості ґрунтів і стану підземних вод.

Також було виділено, що процес фільтрації розчинів в ґрунтах супроводжується важкими процесами фізико-хімічної взаємодії.

Представлено математичну модель міграції стічних вод (1)-(5), яка дає об'єктивне уявлення про процес розповсюдження забруднень, в глибокозаллягаючих горизонтах. Результати за даною моделлю представлено на рис. 1.

Література

1. *Абрамов, С.К.* Защита территорий от затопления и подтопления. [Текст] / С.К. Абрамов, В.П Небрига, А.В. Романов. – М.: Госстройиздат, 1961. – 221с.
2. *Лаврик, В.И.* Решение задачи массопереноса водорастворимых веществ в случае зависимости коэффициентов конвективной диффузии от скорости фильтрации[Текст] /В.И. Лаврик // Препринт 81.18. - К.: Ин-т. Математики АН УССР, 1981. - С. 3-24.
3. *Абрамов, И.Б.* Оценка воздействия на подземные воды промышленно-городских агломераций [Текст] /И.Б. Абрамов - Харьков, 2007. - 285с.
4. *Лаврик, В.И., Никифорович Н.А.* Вопросы математического моделирования процессов самоочищения подземных и поверхностных вод [Текст] / В.И. Лаврик // Гидромеханика. - Вып. 68. - К.: Наук. думка, 1994.- С. 36-40.
5. *Лаврик, В.І.* Методи математичного моделювання в екології [Текст] / В.І. Лаврик - Київ, 2002. - 204с.
6. *Лаврик, В.І.* Математическое моделирование в гидроэкологических исследованиях [Текст] / В.И. Лаврик, Н.А. Никифорович - Киев, 1998. - 287с.
7. *Олейник, А.Я.* Гидродинамическая модель фильтрования при очистке подземных вод от соединений железа [Текст] /А.Я. Олейник, С.К. Киселев // Прикладна гідромеханіка. - 1999. - №1 (73). - С. 20-25.
8. *Шестаков, В. М.* Гидрогеодинамика. [Текст] / В. М. Шестаков, М.: МГУ, 1995. - 368 с.
9. *Абрамов, І.Б.* Оцінювання хімічного ризику забруднення ґрунту на основі вирішення геофільтраційної задачі [Текст] / І.Б. Абрамов, Т.В. Бойко, Ю.А. Запорожець // Східно-європейський журнал передових технологій, Харків, 2012, №2/14 (56) – С. 24-26.
10. *Фрид, Ж.* Загрязнение подземных вод [Текст] / Ж. Фрид – М.: Недра, 1981.- 304 с.
11. *Бойко, Т. В.* Математичне моделювання міграції забруднюючих величин у ґрунтах [Текст] / Т. В. Бойко, А.О. Абрамова, Ю. А. Запорожець // Східно-європейський журнал передових технологій, Харків, 2013, №6/4 (66) – С. 14-16.

УДК 66.071.7

ЗОННА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ ОЧИСТКИ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ ВИРОБНИЦТВА ВІНІЛХЛОРИДУ

Гармаш Р.В., Безносик Ю.О., Ткач В.В.

ЗОННАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ВИНИЛХЛОРИДА

Гармаш Р.В., Безносик Ю.А., Ткач В.В.

A BAND MODEL OF GAS EMISSIONS CLEANING PROCESS IN VINYLCHLORIDE PRODUCTION

Garmash R., Beznosyk Yu., Tkach V.

НТУУ «КП», м.Київ Україна
rondo104@mail.ru

У роботі наводяться дані з математичного моделювання одночасної абсорбції хлору і хлористого водню розчинами лугу. В основу математичного опису процесу покладена зонна модель. Розглянуто різні області протікання двокомпонентної абсорбції з хімічною реакцією по висоті колони

Ключові слова: зонна модель, абсорбція, хемосорбція, хлор, хлористий водень

В работе приводятся данные по математическому моделированию одновременной абсорбции хлора и хлористого водорода растворами щелочи. В основу математического описания процесса положена зонная модель. Рассмотрены различные области протекания двухкомпонентной абсорбции с химической реакцией по высоте колонны.

Ключевые слова: зонная модель, абсорбция, хемосорбция, хлор, хлористый водород

The data on the mathematical simulation of simultaneous absorption of chlorine and chlorine hydride by alkali solutions are given in the paper. The mathematical description of the process is based on a band model. Different areas of bicomponent absorption passing with a chemical reaction by a column height are considered.

Keywords: band model, absorption, chemisorption, chlorine, chlorine hydride

Вступ

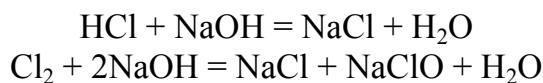
На виробництві вінілхлориду і каустичної соди у м. Калуші впроваджено новий цех отримання хлору мембраним методом. Перевагою нового виробництва є абсолютна відсутність викидів хлору в залі електролізу під час проведення нормального технологічного режиму. Всі газові викиди локалізовані в закриту систему і подаються на газоочисну установку в дві послідовні санітарні колони очистки абгазів дехлорування відпрацьованого повітря. Стадія дехлорування запроектована на поглинання хлору під час пуску, нормальній роботі та аварійних режимах роботи установки мембраним електролізу, і призначена для очистки абгазів, що подаються від електролізу, компресорної хлору та дихальних ліній

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРИРОДООХОРОННИХ ПРОЦЕСІВ

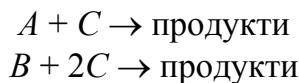
ємностей зберігання сірчаної, соляної кислоти. До складу абгазів крім інертних компонентів входять хлор та хлористий водень, кількість яких треба знизити до санітарних норм. Колони орошаються розчином 20 % NaOH. Після санітарної колони очищені абгази викидаються в атмосферу. Але аналіз складу викидних газів показує перевищення концентрацій хлороводню і хлору перед викидом їх в атмосферу. Тому метою даної роботи є аналіз роботи санітарної колони, зниження концентрації абгазів, розробка математичної моделі та нахождення оптимальних умов протікання процесу очистки газових викидів від хлору і хлороводню.

Аналіз літературних даних і постановка проблеми

Нейтралізація реакційних компонентів відбувається у протиточної насадкової колони, яка зрошується лужним розчином. При цьому в рідкій фазі протікають дві паралельні незворотні реакції:



або



де A, B, C – відповідають HCl, Cl₂, NaOH.

Отже, процес нейтралізації можна розглядати як процес абсорбції з одночасною хімічною реакцією (хемосорбції) хлороводню і хлору лужним розчином.

Процесу одночасної абсорбції з хімічною реакцією, або хемосорбції двох компонентів, присвячено багато досліджень [1-5]. В англомовній літературі часто використовується термін «реактивна абсорбція» (*«reactive absorption»*) [6-8]. Проте майже не має робіт, в яких досліджувалась одночасна хемосорбція хлороводню і хлору, або були запропоновані надійні методи розрахунку такого процесу [9-10].

Розробка математичної моделі і результати досліджень

Нижче наведені результати математичного моделювання процесу хемосорбції Cl₂ а і HCl розчином NaOH. В основу математичного опису процесу було покладено модель витіснення. Математична модель процесу включає систему диференціальних рівнянь покомпонентного матеріального балансу і систему кінетичних рівнянь.

Система рівнянь матеріального балансу описує зміну концентрації компонентів по висоті колони. Для її вирішення необхідно знати чисельні значення коефіцієнтів прискорення хемосорбції. Їх визначають із системи рівнянь, що описують кінетику абсорбції, супроводжуючих хімічною реакцією:

$$\frac{D_A d^2 C_A}{dx^2} - K_A C_A C_C = 0; \quad (1)$$

$$\frac{D_B d^2 C_B}{dx^2} - K_B C_B C_C^2 = 0; \quad (2)$$

$$\frac{D_C d^2 C_C}{dx^2} - (K_A C_A C_C + K_B C_B C_C^2) = 0, \quad (3)$$

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРИРОДООХОРОННИХ ПРОЦЕСІВ

де D - коефіцієнт дифузії; C - концентрація; x - відстань від межі розділу фаз в глиб рідини; K - константа швидкості хімічної реакції; індекси A , B , C відповідають HCl , Cl_2 , $NaOH$.

При моделюванні процесу хемосорбційного очищення газу від хлору і хлористого водню в промислових апаратах слід враховувати розподіл параметрів процесу. Градієнти концентрацій компонентів створюють різні умови протікання процесів масопередачі по висоті колони. Це призводить до того, що в одному апараті по висоті насадкового шару можуть існувати різні зони протікання хемосорбції. Кожна така зона характеризується своїм порядком реакції по абсорбуючому компоненту і своїми кінетичними константами.

Ідеї зонного принципу для побудови математичних моделей насадкових колон наведені в працях [5, 11]. Застосування зонної моделі дозволяє значно спростити розрахунок процесів хемосорбції і в деяких випадках безпосередньо проінтегрувати систему кінетичних рівнянь.

Проаналізуємо режим роботи колони нейтралізації з позицій зонного принципу. Верхню частину колони будемо рахувати першою зоною. Концентрація хлору і хлористого водню в неї близька до нуля, тоді як концентрація надходить на зрошення абсорбенту максимальна. Процес спільної абсорбції контролюється швидкістю дифузії молекул Cl_2 і HCl до реакційної поверхні (дифузійним опором газової фази). Реакційна поверхня збігається з кордоном розділу фаз. Це дифузійна область.

У міру проходження розчину абсорбенту через колону концентрація OH знижується. Процес хемосорбції переходить в дифузійно-кінетичну область. Тут абсорбція хлористого водню лімітується дифузією в газовій фазі, а хлору - в газовій, і в рідкій фазах.

Допущення про зосередження дифузійного опору в газовій фазі правомірно завжди при, наявності дуже швидкої (практично миттєвої) незворотною реакції в рідкій фазі. Така реакція відбувається при абсорбції кислого газу (HCl) сильним лугом ($NaOH$). Реакція хлору в рідкій фазі може протікати згідно стехіометричному рівнянню. Тобто, мати другий порядок. Однак можна припустити і псевдоперший порядок реакції, що протикає між Cl_2 і $NaOH$, оскільки луг подається у верхню частину колони в надлишку. Тому залежно від концентрації лугу по висоті насадки дифузійно-кінетичної області відповідають дві зони: зона реакції хлору псевдопершого порядку і зона реакції другого порядку.

Рішення системи рівнянь (1) - (3), що описують кінетику процесу хемосорбції двох компонентів газового потоку, представлено в таблиці.

Система рівнянь, що описують компонентний матеріальний баланс хемосорбції в ізотермічних умовах, має вигляд [4, 12]

$$\frac{dy_A}{dl} + N_A y_A = 0; \quad (4)$$

$$\frac{dy_B}{dl} + N_B y_B = 0; \quad (5)$$

$$\frac{dy_C}{dl} - \frac{N_A y_A}{\alpha_A M_{0A}} - \frac{N_B y_B}{\alpha_B M_{0A}} = 0; \quad (6)$$

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРИРОДООХОРОННИХ ПРОЦЕСІВ

де $M_0 = nC_{\infty}^{BX}/nC_e^{BX}$ - стехіометричний фактор; $\alpha = W_{\infty}/mW_e$ - абсорбційний фактор; m - константа фазового рівноваги; n - стехіометричний коефіцієнт; W - об'ємна швидкість.

Система (4) - (6) наведена до безрозмірних координатах; $y = C/C^{ex}$ - концентрація; $l = h/H$ - висота. У цих рівняннях N - загальне число одиниць перенесення при хемосорбції:

$$\frac{1}{N} = \frac{1}{N^g} + \frac{1}{\chi \alpha N^{\infty}} \quad (7)$$

Вирішимо систему (4) - (6) для розглянутих областей протікання реакцій при хемосорбції двох компонентів з газового потоку та отриманих значень коефіцієнтів прискорення χ . Межі областей при хемосорбції визначаються за критичної концентрації абсорбенту, яка визначається для кожного абсорбуючого компонента [10, 11]:

$$y_{C_{kp}}^A = \left(\frac{n_A \gamma_{\infty}}{D_{C_{\infty}}} \right) \left(\frac{\beta_A^g}{\beta_A^{\infty}} \right) \left(\frac{P_A M_C}{\gamma_{\infty}} \right); \quad (8)$$

$$y_{C_{kp}}^B = \left(\frac{n_B D_{B_{\infty}}}{D_{C_{\infty}}} \right) \left(\frac{\beta_B^g}{\beta_B^{\infty}} \right) \left(\frac{P_B M_C}{\gamma_{\infty}} \right); \quad (9)$$

де M - молекулярна маса; P - парціальний тиск компонента; β - коефіцієнт массопередачі; γ - питома вага.

Для дифузійної та дифузійно-кінетичної областей виконуються відповідно нерівності $y_c > y_{kp}$ і $0 < y_c < y_{kp}$. Наявність кінетичної області характеризується нульовою концентрацією активної частини абсорбенту в рідкій фазі $y_c = 0$.

Система рівнянь (4) - (6) з урахуванням зон вирішувалася для насадкового протиточного абсорбера загальною висотою 9,5 діаметром 1 м і висотою шару насадки (кільця керамічні) 7 м. Колона зрошуvalася 10%-ним розчином лугу. Концентрація лугу на виході становила 5,2%.

Хлор і хлористий водень (їх концентрації на вході в колону становили відповідно 0,034 і 0,008 масових часток) абсорбувалися лугом з газової суміші. Використання чисельних значень коефіцієнтів прискорення хемосорбції χ дозволило безпосередньо інтегрувати системи рівнянь (4) - (6). Так, для дифузійної області (перша зона) рішення має наступний вигляд [12]:

$$y_A = \exp(-N_A^g l) \quad (10)$$

$$y_B = \exp(-N_B^g l) \quad (11)$$

$$y_C = 1 - \exp[(-N_A^g l)/(\alpha_A M_{0A})] - \exp[(-N_B^g l)/(\alpha_B M_{0B})] \quad (12)$$

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРИРОДООХОРОННИХ ПРОЦЕСІВ

Аналогічні, хоча й більш громіздкі вирази для знаходження профілів концентрацій компонентів одержують для другої та третьої зон дифузійно-кінетичної області.

На рисунку представлені розрахункові профілі концентрацій компонентів по висоті колони, отримані інтегруванням системи (4) - (6) по зонах. Для розглянутого випадку $y_{Ck_p}^A = 0,845$; $y_{Ck_p}^B = 0,832$, тобто кордони дифузійної та дифузійно-кінетичної області при хемосорбції хлору і хлористого водню практично збігаються.

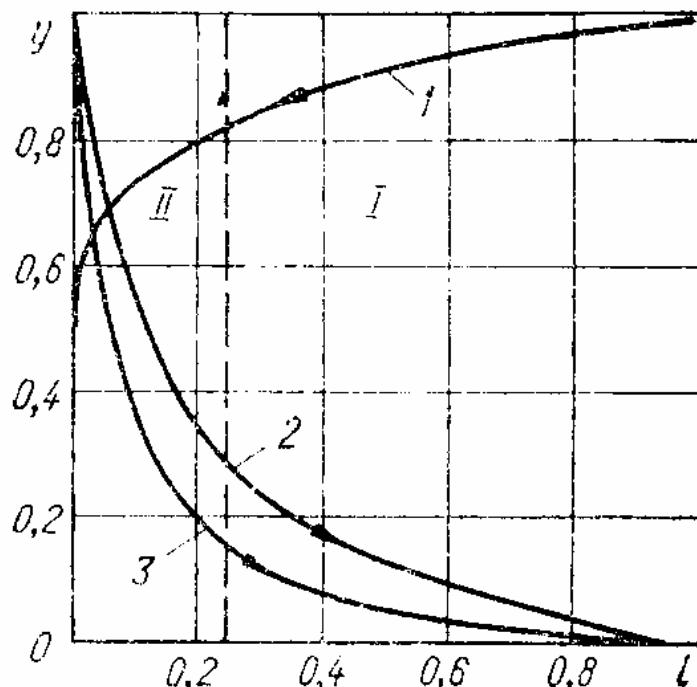


Рис.1. Зміна концентрації NaOH (1), HCl_2 (2) і HCl (3) по висоті колони в дифузійній (I) і дифузійно-кінетичній (ІІ) областях.

Проектний розрахунок абсорбера включає визначення висоти шару насадки для забезпечення заданої ступеня вилучення компонентів. Для цього необхідно задатися концентрацією хлору і хлористого водню на виході колони або ступенем вилучення компонента $\psi = C_{\text{вих}}^{\text{вх}} / C^{\text{вх}}$. Загальна висота шару насадки визначається як сума висот окремих зон:

$$H = \sum_{i=1}^3 H_i = \sum_{i=1}^3 \left(- \int_1^\psi \frac{dy}{(Ny)} \right). \quad (13)$$

Для розглянутого випадку сума висот по зонах I і II склала:

$$H = 5,5 + 1,7 = 7,2 \text{ м.}$$

Точне значення висоти шару насадки 7 м, Отже, відносна похибка розрахунку 2,8%. Таким чином, розрахункова висота практично збігається з фактичною, що підтверджує адекватність нашої моделі.

Висновки

Використання зонної математичної моделі процесу хемосорбції двох газів дозволяє проводити розрахунки аналогічних колон як на стадії проектування, так і на стадії дослідження промислових процесів. Особливістю розробленої математичної моделі є відсутність ітераційних процедур при розрахунку. Отримані результати можливо використовувати для розрахунку і оптимізації діючих колон знешкодження газових викидів в хлорорганічних виробництвах.

Література

1. Астарита, Дж. Массопередача с химической реакцией [Текст] / Дж. Астарита. Пер. с англ. М.И.Балашова – Л.: Химия, 1971. – 224 с.
2. Данквертс, П.В. Газо – жидкостные реакции [Текст] / П.В.Данквертс. Пер. с англ. И.А.Гильденблата – М.: Химия, 1973. – 296 с.
3. Шервуд, Т. Массопередача [Текст] / Т. Шервуд, Р. Пигфорд, Ч. Уилки. Пер. с англ. Н.Н.Кулова – М.: Химия, 1982. – 696 с.
4. Аксельрод, Ю.В. Газожидкостные хемосорбционные процессы [Текст] / Ю.В. Аксельрод – М.: Химия, 1989. – 240 с.
5. Рамм, В.М. Абсорбция газов [Текст] / В.М. Рамм. Изд. 2-е, переработ. и доп. – М.: Химия, 1976. – 656 с.
6. Noeres, C. Modelling of reactive separation processes: reactive absorption and reactive distillation [Tekst] / C. Noeres, E. Kenig, A. Gorak – Chemical Engineering and Processing, 2003, 42. – p. 157 – 178.
7. Kucha, L. Determination of gas – liquid reaction kinetics with a stirred cell reactor [Tekst] / L. Kucha, J. Richter, E. Kenig, A. Gorak – Separation Purification Technology, 2003, 31. – p. 163 – 175.
8. Kenig, E. Rigorous dynamic modelling of complex reactive absorption processes [Tekst] / E. Kenig, R. Schneider, A. Gorak – Chem. Eng. Sci., 1999, 54. – p. 5195 – 5203.
9. Bugaeva, L.N. An application of expert system to choice, simulation and development of gases purification processes [Tekst] / L.N. Bugaeva, Yu.A. Beznosik, G.A. Statjukha, A.A. Kvitka - J. Computers Chem. Engng, 1996, Vol. 20, Suppl. – p. S401 – S402.
10. Beznosik, Yu. An intelligent system for designing waste gas purification processes from nitrogen oxides [Tekst] / Yu. Beznosik., L. Bugaeva, E. Kenig, A. Gorak, A. Kraslawski, I. Astrelin - 2-nd Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (Proceedings of PRESS'99) // Hungarian Chemical Society. - May 31-June 2, 1999, Budapest, Hungary, 1999.- pp. 169 – 174.
11. Реутский, В.А. Процессы хемосорбции [Текст] / В.А. Реутский. В кн.: Итоги науки и техники. Сер. Процессы и аппараты химической технологии, том 4. – М.: ВИНИТИ, 1976. – с. 5 – 81.
12. Безносик, Ю.А. Математическое моделирование процесса нейтрализации в производстве хлорметанов [Текст] / Ю.А. Безносик, А.Г. Бондарь, Г.А. Статюха. Химическая технология, 1980, № 1. – с. 48 – 50.

СЕКЦІЯ 5
СТАЛИЙ РОЗВИТОК РЕГІОНІВ

СЕКЦИЯ 5
УСТОЙЧИВОЕ РАЗВИТИЕ РЕГИОНОВ

SECTION 5
REGIONAL SUSTAINABLE DEVELOPMENT

УДК 504.054:621.4(477.46)

**ЕКОЛОГІЗАЦІЯ ПІДПРИЄМСТВ ПАЛИВНО-ЕНЕРГЕТИЧНОГО
КОМПЛЕКСУ ЯК ЧИННИК СТАЛОГО РОЗВИТКУ РЕГІОНІВ**

Мислюк О.О., Ящук Л.Б.

**ЭКОЛОГИЗАЦИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО
КОМПЛЕКСА КАК ФАКТОР УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ РЕГИОНОВ**

Мислюк О.А., Ящук Л.Б.

**ECOLOGIZATION OF FUEL AND ENERGY COMPLEX AS FACTOR FOR
SUSTAINABLE DEVELOPMENT OF REGIONS**

Myslyuk O., Yashchuk L.

**Черкаський державний технологічний університет, Черкаси, Україна,
myslyuk@yandex.ua**

Розглянуті питання екологічної безпеки технологій виробництва теплової енергії в Україні. Представлені результати досліджень роботи Черкаської ТЕЦ при переході генеруючого обладнання на спалювання вугілля і вплив викидів підприємства на стан урболовандшафтів. Дано оцінка екологічної ситуації в місті. Показана необхідність гармонізації відносин суспільства і природи.

Ключові слова: паливно-енергетичний комплекс, екологічна безпека, урболовандшафти, екологізація теплоенергетики, директиви ЄС

Рассмотрены вопросы экологической безопасности технологий производства тепловой энергии в Украине. Представлены результаты исследований работы Черкасской ТЭЦ при переходе генерирующего оборудования на сжигание угля и влияние выбросов предприятия на состояние урболовандшафттов. Дано оценка экологической ситуации в городе. Показана необходимость гармонизации отношений общества и природы.

Ключевые слова: топливно-энергетический комплекс, экологическая безопасность, урболовандшафты, экологизация теплоэнергетики, директивы ЕС

This work covers the issues of the environmental safety technologies for the thermal energy production in Ukraine. The results of the research work are presented, which was performed for the CHP generation equipment in Cherkassy during its transition to coal and combustion emission impacting the city. There is estimation of the ecological situation in the city, which demands to harmonize the relationships between society and nature.

Keywords: fuel and energy complex, environmental safety, city landscapes, ecologization for power systems, the EU directives

Вступ

Успішна реалізація доктрини її завдань сталого розвитку можлива лише за умов надійного забезпечення енергетичних потреб промислових комплексів і населення країн. Але екологічні наслідки екстенсивного розвитку паливно-енергетичного комплексу становлять велику загрозу для людства. Характерною особливістю впливу

діяльності підприємств паливно-енергетичного комплексу на навколошнє середовище поряд з їх сталістю і все зростаючою інтенсивністю є багатоплановість – одночасний вплив на різні компоненти навколошнього середовища, і масштабність – прояв не тільки у локальному і регіональному, а й у глобальному масштабі. Проблема гармонізації відносин суспільства і природи, охорони навколошнього середовища набула особливого значення. Саме тому стратегічним орієнтиром екологічно безпечного розвитку цивілізації в ХХІ столітті є оптимізована комплексна збалансована система чотирьох «Е»: енергетика – економіка – енергоефективність – екологічна сумісність [1].

Аналіз літературних джерел та постановка задачі

Теплові електростанції є одними з головних джерел викидів шкідливих речовин в атмосферу, так як більшість з них розраховані на використання вугільного палива. Чинна Енергетична стратегія України на період до 2030 року передбачає орієнтацію на використання в електроенергетиці країни вугілля тільки власного видобутку, але воно має низьку якість і містить в середньому до 30% золи і 2,5% сірки, велику кількість небезпечних домішок, а саме ртуть, свинець, талій, берилій та інші метали, а також певну кількість радіоактивних елементів [2]. Напруження в цю ситуацію додає той факт, що понад 92% енергоблоків виробили свій розрахунковий ресурс – 100 тис. годин, при цьому 51% енергоблоків перетнули прийняті в світовій енергетичній практиці межу граничного і фізичного спрацювання – 200 тис. годин [3]. У найближчі роки напрацювання більшості з них наблизиться до критично допустимої межі – 300 тис. год. Такі блоки не можуть працювати ефективно, питоме споживання палива на них збільшилося на 12-15% у порівнянні з нормативним. Не в кращому становищі знаходиться і очисне обладнання, котре призначено в основному для уловлення золи. Установки сірко- і азотоочистки фактично відсутні на підприємствах паливно-енергетичного комплексу України.

Перехід з використання природного газу на вугілля без модернізації генеруючого обладнання галузі – це значний регрес, як в екологічному, так і в технічному плані. З врахуванням впливу електроенергетики на стан навколошнього природного середовища вже сьогодні потрібно вдосконалення організаційно-економічного механізму екологізації теплоенергетики з урахуванням вимог забезпечення глобальної екологічної безпеки, що сприятиме адаптації законодавства України у сфері енергетики та екології відповідно до європейських принципів та стандартів. Україною підписано чисельну кількість міжнародних конвенцій, протоколів, директив, які мають відношення до охорони навколошнього середовища. Одним з зобов'язань, що взяла на себе Україна є виконання до 1 січня 2018 р. вимог відповідності умовам Директиви 2001/80/ЄС стосовно встановлення граничного рівня викидів забруднюючих речовин великими спалювальними установками. Нині викиди теплових електростанцій в Україні у 5-30 разів перевищують стандарти ЄС. Теплові електростанції лишаються основним забруднювачем повітря в Україні. Так, на галузь припадає майже 80% загальнонаціональних викидів діоксиду сульфуру та 25% оксидів нітрогену. Викиди підприємств теплоенергетики не зменшуються попри те, що впродовж 2006-2008 років українські екологічні нормативи наблизилися до європейських стандартів [4]. Досягти гранично допустимих викидів на ТЕС і ТЕЦ, визначених Директивою 2001/80/ЄС, можливо лише шляхом оснащення енергоблоків сучасними системами газоочистки, вартість яких майже дорівнює вартості основного обладнання. В Україні не налагоджено виробництво обладнання для сірко- і

азотоочистки димових газів після котельних агрегатів. До цього часу на жодному енергоблоці ТЕС вони не впроваджені. У Німеччині, наприклад, усі котли з пиловугільним спалюванням палива оснащені такими установками, вартість яких становить до 40-50 млн. дол. залежно від потужності котла. Оскільки в Україні немає сучасних технологій газоочищення, а також ефективних технологій переробки/розділення продуктів сірко- і азотоочищення, то виконання запланованого комплексу робіт по імплементації Директиви 2001/80/ЄС у встановлені терміни стає проблематичним.

За рівнем науково-технологічної безпеки (НТБ) Україна має наявний науково-технологічний та інноваційний потенціал, який зосереджено в таких областях як Волинська, Житомирська, Київська, Сумська, Тернопільська, Харківська та міста Київ і Севастополь. В інших регіонах, де сконцентровані промислові підприємства та підприємства ПЕК, стан кризовий або передкризовий, зокрема і в Черкаській області [5].

Актуальність зазначених питань зумовила вибір теми дослідження, завданням якого є аналіз викидів забруднюючих речовин, що надходять в атмосферне повітря з димовими газами при переході генеруючого обладнання Черкаської ТЕЦ на спалювання вугілля і їх вплив на стан урболандшафтів.

Аналіз результатів дослідження

Аналіз динаміки основних показників техногенного навантаження на навколошнє природне середовище м. Черкаси та витрат на природоохоронні заходи свідчить про те, що екологічна ситуація у природному довкіллі, як життєво важливого середовища для існування людини, залишається досить складною. В 2012 р. викиди забруднюючих речовин в атмосферне повітря від стаціонарних джерел становили 69,4 тис. т, що на 7,2 тис. т більше в порівнянні з 2011 роком. Значний вклад (53%) в забруднення повітря вносить автотранспорт. Зростання викидів відображається на екологічному стані урболандшафтів.

Важливу роль у формуванні ландшафтно-екологічної ситуації у місті відіграють природні та антропогенні фактори. Аналіз природних факторів, визначаючих умови переносу та розсіювання домішок, показав, що потенційна генетична стійкість природного середовища Черкаської області переважно нестійка, в регіоні переважають процеси накопичення забруднюючих речовин, а не їх розсіювання., що й спричиняє аеротехногенне забруднення екотопів міста, отже, сили самої природи до зовнішньої техногенної дії недостатні і є значний ступінь ризику при збільшенні техногенного тиску [6]. Серед антропогенних факторів зміни природного середовища й формування екологічної ситуації у місті і області найбільший негативний вплив мають підприємства теплоенергетичної галузі, зокрема ТЕЦ, на долю якої припадає 42% викидів від загального викиду по області, та викиди автотранспорту, ареали яких накладаються, що призводить до зростання аерогенного навантаження на урболандшафти.

Основними видами енергоносіїв для Черкаської ТЕС є природний газ (4 котли ПК-19-2) та вугілля (5 котлів БКЗ-220-100 ГЦ), доля якого в останні роки значно зросла (рис. 1), а якість погіршилася. Для очищення димових газів на підприємстві діють 14 установок. Основне газоочисне обладнання включає труби Вентурі (ефективність очищення 90%) та мультициклони (ефективність очищення 74%). Системи безперервного моніторингу, забезпечення якого є вимогою для теплоенергетичних установок потужністю вище 300 МВт згідно з Директивою ЄС щодо контролю викидів від великих теплоенергетичних установок, на ТЕЦ немає.

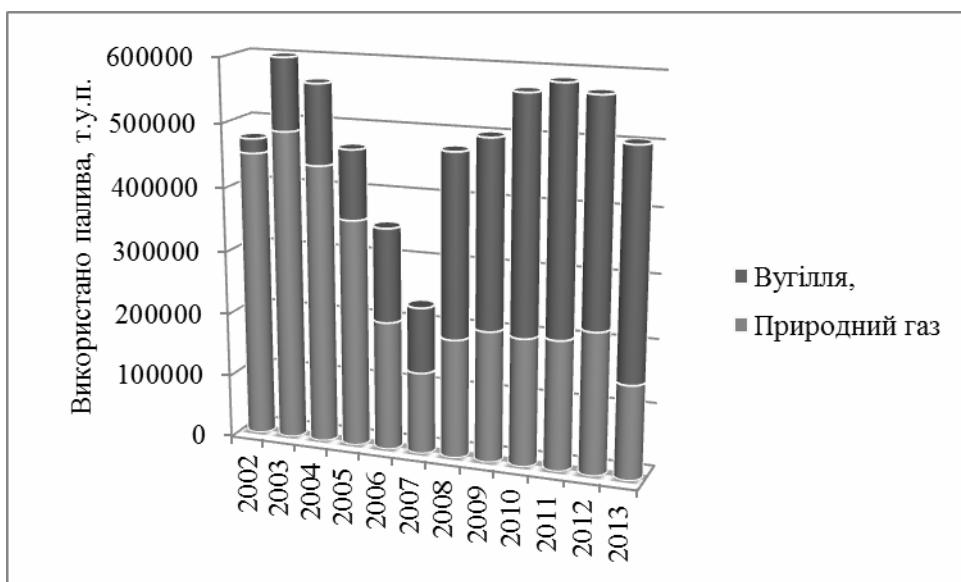


Рис. 1. Споживання палива на Черкаській ТЕЦ

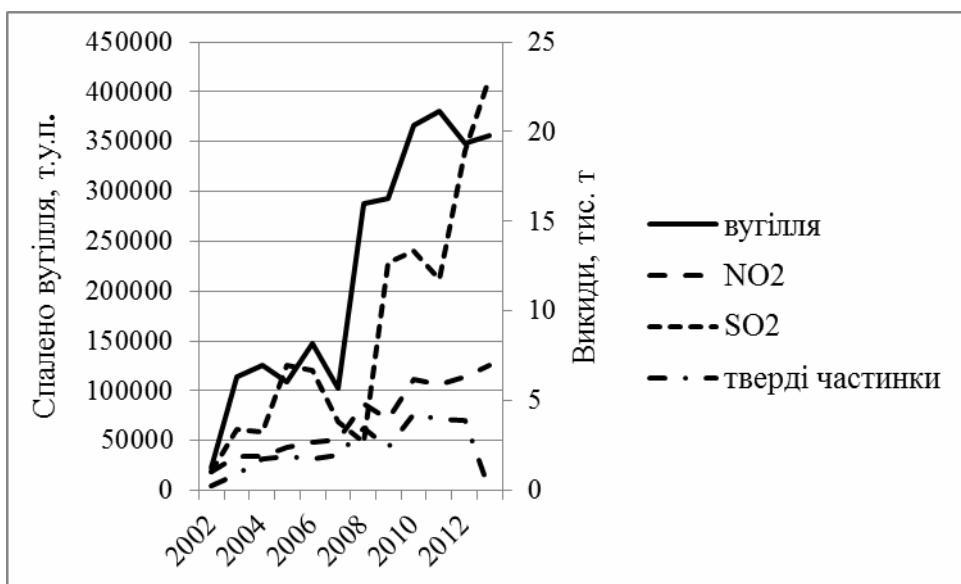


Рис. 2. Динаміка викидів забруднюючих речовин

Пріоритетними домішками за масою викиду є SO_2 , NO_x та речовини у вигляді сусpenдованих твердих частинок. Рівні викидів цих полютантів не відповідають українським нормативам та вимогам ЄС. При зміні пріоритетного палива генеруючого обладнання з природного газу на вугілля об'єми викидів збільшилися у 2013р. в порівнянні з 2002 р. по діоксиду сульфуру у 22 рази, диоксиду нітрогену у 6,8 рази та речовинам у вигляді твердих сусpedованих частинок у 14 разів (рис. 2). Значно збільшилися і викиди важких металів: ртуті – у 2,75, свинцю – у 13,3, хрому – у 17,8, цинку – у 16,7 разів. При цьому електроенергії вироблено за аналогічні роки в 1,8 рази більше, а відпуск теплової енергії зменшився в 1,4 рази. Все це становить небезпеку зростання техногенних навантажень по кислотоутворюючим агентам до критичних значень і, як наслідок, трансформації екосистеми міста, яка може супроводжуватися підвищеннем кислотності ґрунту, зміною його фізико-хімічних властивостей і функцій, основних мікробіологічних процесів, вилуговуванням з верхніх горизонтів обмінного Кальцію і Магнію, активізацією обмінних процесів, зростанням долі міграційних форм

важких металів, порушенням процесів живлення рослин, руйнацією їх кореневої системи тощо. Аерозолі димових газів, осідаючи на поверхню, формують значний ореол забруднення. З метою вивчення процесів поширення полютантів від димових труб ТЕЦ проведені натурні дослідження снігового покриву як індикатору аерогенного забруднення, які показали, що розповсюдження викидів по радіусу дії охоплює всю територію міста і корелюється з пануючим на час досліджень напрямом вітру. Пріоритетними домішками в талій воді снігового покриву були сульфат-іони, на другому місці – гідрокарбонат-іони, на третьому – нітрат-іони і зважені частинки.

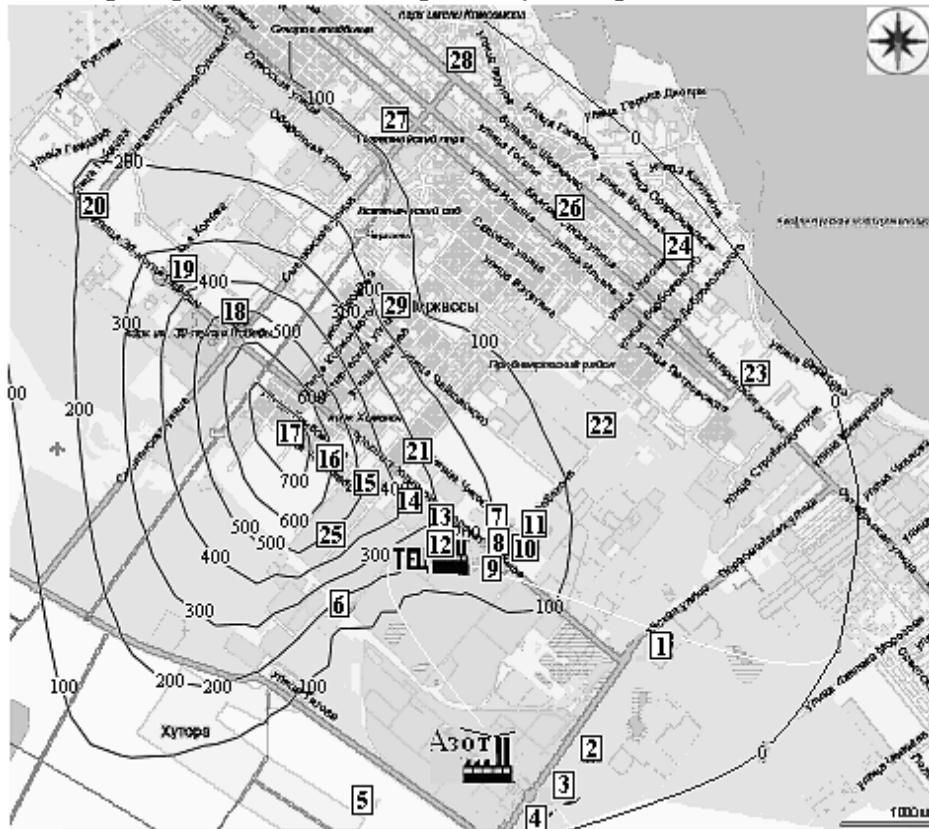


Рис. 3. Карта-схема міста з нанесеними реперними точками і ізолініями концентрацій сульфат-іонів в сніговому покриві (мг/л талої води)

Проведена диференціація території за показником сумарного аерогенного навантаження за кислотоутворюючими агентами, згідно якої 48% площин міста зазнає незначного забруднення ($N_{\text{сум.}} < 50 \text{ т}/\text{км}^2 \cdot \text{рік}$), 27% – помірного ($50 \text{ т}/\text{км}^2 \cdot \text{рік} < N_{\text{сум.}} < 100 \text{ т}/\text{км}^2 \cdot \text{рік}$), 25% – сильного ($N_{\text{сум.}} > 100 \text{ т}/\text{км}^2 \cdot \text{рік}$) [7]. Найбільші навантаження спостерігаються по сульфатам за пануючим напрямом вітру (переважали східні вітри) на відстані 2 км (рис. 3) від СЗЗ ТЕЦ – 204,4 т/ $\text{км}^2 \cdot \text{рік}$, що в 79 разів більше за фонове, далі навантаження зменшується, але навіть на відстані 6 км від ТЕЦ воно в 23 рази перевищує фонове.

Цілком очевидною є необхідність послідовного зниження шкідливих викидів від теплосилових установок. Підприємство повинне здійснювати заходи з забезпечення дотримання національних нормативів викидів, насамперед за такими показниками як неорганічний пил, SO_2 , NO_x . Однак досягнення цієї мети є досить складною задачею, оскільки потребує реалізації комплексу заходів з модернізації технологічного обладнання, які, зважаючи на його значний вік, можуть виявитись економічно недощільними. Заміна існуючого технологічного обладнання на нові газопарові турбіни є найліпшим варіантом вирішення проблеми викидів, який би забезпечив дотримання

основних вимог з впровадження найліпших доступних методів для спалювання палива. Однак цей варіант не може бути реалізований підприємством самостійно, оскільки це залежить від більш масштабних рішень, які будуть прийматись в рамках визначення та реалізації національної стратегії України в енергетичній сфері.

Висновки

1. Сучасний стан електростанцій України слід розглядати як критичний. Перехід на використання вугілля без модернізації генеруючого обладнання галузі – регрес, як в екологічному, так і в технічному плані.
2. Черкаська ТЕЦ потребує значної модернізації шляхом реалізації комплексу короткотермінових та довготермінових інвестиційних заходів.
3. Необхідне запровадження моделі соціо-еколого-орієнтованої ринкової економіки, яка б забезпечувала належний життєвий рівень населення та екологічну безпеку навколошнього середовища, але роботи з розробки та впровадження заходів з енергозбереження, енергоефективності та відновлюваної енергетики в регіоні носять спонтанний несистемний характер.

Література

1. *Паливно-енергетичний комплекс України в контексті глобальних енергетичних перетворень* /А.Шидловський, Б.Стогній, М.М.Кулик, Г.Півняк та ін.. – К.: Українські енциклопедичні знання, 2004. – С.175.
2. *Капустянський А.* Динаміка зміни якості твердого палива, що надходить на ТЕС /А. Капустянський // Вісник НТУ«ХПІ». Серія: Енергетичні та теплотехнічні процеси й устаткування. – Х.: НТУ«ХПІ», 2013. – №13(987). – С. 131-135.
3. *Проблеми діагностики обладнання ТЕС і продовження термінів його експлуатації* // Інформаційна довідка про основні показники розвитку галузей паливно-енергетичного комплексу України за січень-травень 2013 року. – К., 2013.
4. *Зменшення шкідливих викидів у тепловій електроенергетиці України через виконання вимог Європейського енергетичного співтовариства* / Зелена Енергокнига. – К.: Міжнародний центр перспективних досліджень, 2011. – С. 6.
5. *Сегеда, I.B.* Формування організаційно-економічного механізму екологізації електроенергетики України: дисертація на здобуття наук. ступ. канд. екон. наук /I.B. Сегеда; Наук. кер. Н.В. Караваєва. – Суми: СумДУ, 2011. – С.50.
6. *Корнелюк Н.М.* Природні і антропогенні фактори аеротехногенного забруднення м. Черкаси важкими металами. Повідомлення 1 /Корнелюк Н.М., Мислюк О.О. // Вісник «Львівська політехніка». – 2007. – № 590. – С.260-269.
7. *Мислюк О.О.* Оцінка впливу викидів Черкаської ТЕЦ на стан урболандшафтів / Мислюк О.О., Мислюк Є.В., Соломка Л.М. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2010. – Т. 15, №12-13. – С. 47-53.

УДК 504.7.064.3:614(083,74)

ЗВЕДЕНА МЕТОДОЛОГІЯ ОЦІНКИ ВПЛИВУ ЖИТТЕВОГО ЦИКЛУ ПРОДУКТУ

Бендюг В.І., Комариста Б.М., Бондаренко О.С.

СВОДНАЯ МЕТОДОЛОГИЯ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ ЖИЗНЕННОГО ЦИКЛА ПРОДУКТА

Бендюг В.И., Комаристая Б.Н., Бондаренко Е.С.

SUMMARY OF THE LIFECYCLE IMPACT ASSESSMENT OF PRODUCT SYSTEM METHODOLOGY

Bendyug V., Komarysta B., Bondarenko E.

**Національний технічний університет України «КПІ», Київ
angel2nika@gmail.com**

Робота присвячена оцінці впливу життєвого циклу продукційної системи на навколошнє природне середовище та здоров'я людини. Запропонована методологія оцінки впливу життєвого циклу продукту з урахуванням п'яти складових, які приведені до єдиної безрозмірної шкали оцінки від 0 до 1 за допомогою функції бажаності Харінгтону.

Ключові слова: життєвий цикл, продукційна система, індексна оцінка, оцінка впливу життєвого циклу, сталий розвиток

Работа посвящена оценке влияния жизненного цикла производственной системы на окружающую среду и здоровье человека. Предложена методология оценки влияния жизненного цикла продукта с учетом пяти составляющих, которые приведены к единой безразмерной шкале оценки от 0 до 1 с помощью функции желательности Харрингтона.

Ключевые слова: жизненный цикл, производственная система, индексная оценка, оценка влияния жизненного цикла, устойчивое развитие

The thesis is focused on assessing the impact of the life cycle of product system on the environment and human health. The methodology was proposed to assess the impact of the product life cycle based on five components. The components were converted to a single-dimensional rating scale from 0 to 1 using the Harrington desirability function.

Keywords: life cycle, product system, index score, life cycle impact assessment, sustainable development

Вступ

Розвиток виробництва і зростання масштабів господарської діяльності, в ході яких людина використовує дедалі більшу кількість природних ресурсів, зумовлюють тотальне посилення антропотехногенного тиску на довкілля та порушення рівноваги в навколошньому природному середовищі (НПС).

Відповідно до концепції сталого розвитку (СР) і ролі кожного підприємства в життєдіяльності країни, підприємства повинні прагнути до впровадження стійко

функціонуючих високотехнічних, екологічно безпечних технологій, здатних забезпечувати випуск продукції, яка задовольняє вимогам міжнародних стандартів шляхом врахування всіх стадій життєвого циклу (ЖЦ) продукції, в тому числі стадії використання ресурсів, стадії споживання та стадії утилізації. Важливість проблеми охорони навколошнього середовища та можливих впливів, пов'язаних з виготовленням і споживанням продукції, підвищує інтерес до розробки методів, спрямованих на зниження цих впливів. Одним з методів, що розробляються для цієї мети, є оцінка життєвого циклу (ОЖЦ).

Оцінка сталості ресурсоспоживання життєвого циклу продукту

Оцінювання природно-відновлювальної характеристики продукційної системи (ПС) пропонується проводити за допомогою порівняння витрат на «вироблення – споживання – видалення» продукту протягом його ЖЦ і витрат на відновлення використаних ресурсів, природних систем здоров'я людини [1]:

$$J_{STU} = \frac{C_{RCS} + C_{PRD}}{C_{NRG} + C_{HLZ} + C_{EST}}, \quad (1)$$

де J_{STU} – матеріальний індекс сталого ресурсоспоживання; C_{RCS} – витрати на сировину, у.о.; C_{PRD} – витрати з вироблення, споживання і видалення продукту, у.о.; C_{NRG} – витрати з відновлення енергоресурсів, мінеральних ресурсів і т.п., додаткова енергія необхідна в майбутньому на видобування ресурсів, у.о.; C_{HLZ} – витрати з відновлення здоров'я людини, у.о.; C_{EST} – витрати з відновлення екосистем, у.о.

Екологічно сталою є така система з точки зору збереження природно-відновлювального потенціалу, для якої $J_{STU} < 1$ для розглядуваної ПС. Запропонований індекс сталого ресурсоспоживання є оцінкою необхідних витрат на підтримування екологічної сталості ПС, і може бути використаний для порівнювання варіантів ПС, прийняття рішень для розроблення нових продуктів та вдосконалення існуючих.

Для приведення до єдиної безрозмірної шкали оцінювання запроваджено унітарний індекс сталого ресурсоспоживання I_{SUR} (табл. 1):

$$I_{SUR} = \exp(-\exp(-2,452 - 1,976 \cdot J_{STU})). \quad (2)$$

Оцінка шкідливого впливу життєвого циклу продукту

Для оцінки шкідливого впливу ЖЦ продукту ми пропонуємо врахувати набір індикаторів категорій захисту компонентів НПС та здоров'я людини, які в подальшому зводяться до індексу шкідливості продукту протягом його ЖЦ [2].

Визначення індикаторів категорій впливу пропонується здійснювати з нормалізацією індикаторів підкатегорій та рівноцінним зважуванням згідно (4):

$$J_{IMP_k} = \sum_i (J_{SIM_i}) / k_{NRM_i}, \quad (4)$$

де J_{IMP_k} – значення індикатору для k -ї категорії впливу; J_{SIM_i} – значення індикатору для i -ї підкатегорії впливу; k_{NRM_i} – коефіцієнт нормалізації для i -ї підкатегорії впливу.

Для отримання індикаторів категорій захисту компонентів НПС використана процедура групування:

$$J_{PTC_l} = \sum_k J_{IMP_k} \cdot K_{WCF_k}, \quad (5)$$

де J_{PTC_l} – значення індикатору для l -ї категорії захисту; J_{IMP_k} – значення індикатору для k -ї категорії впливу; K_{WCF_k} – коефіцієнт зважування для k -ї категорії впливу.

Для визначення коефіцієнтів зважування користуються принципом «блізькість до цілі». Цільові значення відповідають екологічним задачам Кіотського протоколу, Декларації тисячоліття, національним стратегіям СР або екологічної політики країни / групи країн.

Індекс шкідливості продукту J_{HZD} дорівнює сумі індикаторів категорій захисту:

$$J_{HZD} = \sum_l J_{PTC_l} = J_{HLT} + J_{ECS} + J_{CLT} + J_{RCS}, \quad (6)$$

де J_{PTC_l} – значення індикатору віднесене для l -ї категорії захисту; J_{HLT} - індекс шкоди здоров'ю людини; J_{ECS} індекс шкоди екосистемам; J_{CLT} - індекс шкоди клімату; J_{RCS} - індекс шкоди природним ресурсам.

З метою приведення до єдиної безрозмірної шкали оцінювання запропонований унітарний індекс шкідливого впливу продукту I_{HPI} (табл. 1):

$$I_{HPI} = \exp(-\exp(1,135 - 3,293 \cdot 10^{-2} \cdot J_{HZD})). \quad (7)$$

Таким чином, унітарний індекс I_{HPI} дозволяє провести однозначне порівнювання декількох ПС за рівнем їх шкідливого впливу протягом ЖЦ.

Оцінка виробничої енергоємності життєвого циклу продукту

Для оцінки енергоємності охорони НПС, енергоресурсів та ВПСМ (виходна продукція, сировина, матеріал) на стадії виробництва продукту ми пропонуємо відповідні безрозмірні індексні показники:

$$J_{ECE} = \frac{e_e}{e - e_e}, \quad J_{ECG} = \frac{e_r}{e - e_r}, \quad J_{ECP} = \frac{e_m}{e - e_m}, \quad (9)$$

де J_{ECE} – індекс енергоємності охорони НПС під час виробництва продукту; J_{ECG} – індекс енергоємності енергоресурсів, необхідних для виробництва продукту; J_{ECP} – індекс енергоємності ВПСМ, необхідних для виробництва продукту; e – повна енергоємність продукції у МДж/НО (натуральні одиниці) виміру продукту; e_r – повна енергоємність енергоресурсів, необхідних для виробництва продукту, МДж/НО продукту; e_m – повна енергоємність вихідної продукції, сировини та матеріалів, необхідних для виробництва продукту, МДж/НО продукту; e_e – повна енергоємність охорони НПС під час виробництва продукту, МДж/НО продукту.

На основі вище наведених індексних показників розрахуємо загальний індекс енергоємності ПС J_{ENT} :

$$J_{ENT} = \sqrt[3]{J_{ECE} \cdot J_{ECG} \cdot J_{ECP}}. \quad (10)$$

Отримане значення індексу енергоємності J_{ENT} за допомогою функції бажаності Харінгтона переводимо до стандартної безрозмірної шкали бажаності і отримуємо унітарний індекс виробничої енергоємності ПС (табл. 1):

$$I_{NRG} = \exp(-\exp(1,135 - 3,293 \cdot J_{ENT})). \quad (11)$$

Оцінка виробничого забруднення життєвого циклу продукту

Для оцінки виробничого забруднення як стадії життєвого циклу продукту нами запропоновано розділити його на три складові: забруднення поверхневих вод,

атмосфери та ґрунтів.

Скиди за одиницю часу (рік, доба) на одиницю продукту в поверхневі води встановлюють за індексом забруднення поверхневих вод J_{PSW} :

$$J_{PSW} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{E_{WTR_i}}{\Gamma DC_i} \right) + \frac{1}{12} \sum_{j=1}^{12} \left(\frac{T_{WSW_j}}{T_{AWB_j}} \right), \quad (12)$$

де E_{WTR_i} – маса i -ї небезпечної речовини, що потрапляє в стічні води, т/рік; ΓDC_i – максимальна маса i -ої забруднюючої речовини, що дозволена до надходження у водний об'єкт із стічними водами, т/рік; T_{WSW_j} – фактична середньомісячна температура стоків за j -й місяць року, $^{\circ}\text{C}$; T_{AWB_j} – допустима середньомісячна температура стоків за j -й місяць року, $^{\circ}\text{C}$; n – кількість забруднюючих речовин у стічних водах.

Для зведення до єдиної шкали оцінювання розраховуємо унітарний індекс забруднення поверхневих вод I_{SRW} ($0 \leq I_{SRW} \leq 1$):

$$I_{SRW} = \exp(-\exp(0,8712 - 0,3952 \cdot J_{PSW})). \quad (15)$$

Для оцінки рівня забруднення атмосфери при виробництві одиниці продукції запропоновано індекс забруднення атмосфери J_{APL} :

$$J_{APL} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{E_{ATM_i}}{\Gamma DB_i} \cdot \sum_{j=1}^m IZA_j}, \quad (16)$$

де E_{ATM_i} – кількість i -ї забруднюючої речовини, що потрапляє в атмосферу, кг/дoba; ΓDB_i – гранично допустимий викид в атмосферу, кг/дoba; n – кількість забруднюючих речовин; IZA_j – парціальний індекс забрудненості атмосфери j -ю речовою; m – кількість забруднюючих речовин з найбільшим значенням IZA ($m = 5$).

Для єдиної шкали оцінки надано унітарний індекс забруднення атмосфери I_{ARP} :

$$I_{ARP} = \exp(-\exp(0,5748 - 3,952 \cdot 10^{-2} \cdot J_{APL})). \quad (17)$$

При оцінюванні рівня забруднення ґрунтів запропоновано індекс забруднення ґрунтів J_{SPL} :

$$J_{SPL} = \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{\Gamma DK_i}, \quad (18)$$

де C_i – фактична концентрація i -го хімічного компоненту в ґрунті; ΓDK_i – гранично допустима концентрація i -ого хімічного компоненту в ґрунті; n – кількість забруднюючих речовин.

Для зведення до єдиної шкали оцінювання розраховують унітарний індекс забруднення ґрунтів I_{SCT} ($0 \leq I_{SCT} \leq 1$):

$$I_{SCT} = \exp(-\exp(0,8712 - 0,3952 \cdot J_{SPL})). \quad (19)$$

Вплив продукту на стадії виготовлення на НПС оцінюють за допомогою унітарного індексу виробничого забруднення НПС I_{PLT} (табл. 1):

$$I_{PLT} = \sqrt[3]{I_{SRW} \cdot I_{ARP} \cdot I_{SCT}}. \quad (20)$$

Оцінка ефективності використання природних ресурсів протягом життєвого циклу продукту

Для оцінки ресурсоefективності етапу виробництва продукту пропонується враховувати кількість сировинних ресурсів, необхідних для виробництва одиниці продукції за допомогою індексу ресурсоefективності J_{REF} :

$$J_{REF} = \frac{\sum_{i=1}^n M_{RWM_i}}{m_{PRD} \cdot n}, \quad (21)$$

де m_{PRD} – маса одиниці продукції, кг; M_{RWM_i} – маса сировини i -го виду, що була витрачена на виготовлення одиниці продукції, за одиницю часу, кг/дoba; n – кількість одиниць продукції, які виготовлені за одиницю часу, доба⁻¹.

Для приведення індексу J_{REF} до єдиної шкали оцінювання з межами від 0 до 1, запропоновано використати унітарний індекс ресурсоefективності I_{RSE} :

$$I_{RSE} = \exp(-\exp(0,97 - 0,247 \cdot J_{REF})), \quad (22)$$

Час розкладу в природі складових продукту та час корисного використання продукту визначають за індексом часу корисного використання продукту J_{ULF} :

$$J_{ULF} = \frac{\sum_{i=1}^n t_{DCM_i}}{t_{LFT} \cdot n}, \quad (23)$$

де t_{LFT} – час служби продукції, років; t_{DCM_i} – час повного розкладу в природі i -го складового компоненту продукту, років; n – кількість складових з тривалим часом розкладу в природі.

На основі індексу часу корисного використання продукту отримують унітарний індекс часу корисного використання продукту I_{USF} ($0 \leq I_{USF} \leq 1$):

$$I_{USF} = \exp(-\exp(0,97 - 0,247 \cdot J_{ULF})). \quad (24)$$

Для оцінки рівня утворення відходів на стадії ЖЦ як при виробництві продукту, так і на стадії його утилізації з урахуванням можливості вторинної переробки, повторного використання чи захоронення, застосовано індекс утворення відходів:

$$J_{WSG} = \frac{2 + k_{RCL}}{1 + 2 \cdot k_{RCL}} \cdot (2 \cdot k_{WST} \cdot k_{DSP} + 0,5 \cdot k_{WST} \cdot (1 - k_{DSP})), \quad (26)$$

де k_{WST} – коефіцієнт утворення відходів; k_{RCL} – коефіцієнт (доля) вторинної переробки; k_{DSP} – коефіцієнт (доля) захоронення або спалювання відходів.

Оцінка ступеню утворення відходів під час ЖЦ продукту за єдиною безрозмірною шкалою визначена унітарним індексом утворення відходів I_{WST} ($0 \leq I_{WST} \leq 1$):

$$I_{WST} = \exp(-\exp(0,7583 - 0,2823 \cdot J_{WSG})). \quad (27)$$

Загальний рівень витрат на утилізацію та переробку продукту та відходів, які утворені на етапі його виробництва, встановлюється за унітарним індексом ефективності використання природних ресурсів I_{ENR} (табл. 1).

$$I_{ENR} = \sqrt[3]{I_{RSE} \cdot I_{USF} \cdot I_{WST}}. \quad (28)$$

Зведенна оцінка впливу життєвого циклу продукту

З використанням запропонованих індексних показників оцінки впливу стадій ЖЦ продукту нами створено унітарний індекс оцінки впливу життєвого циклу

СТАЛИЙ РОЗВИТОК РЕГІОНІВ

(ОВЖЦ) продукту I_{LCIA} , який розраховується на основі наступної залежності (табл. 1).

$$I_{LCIA} = \sqrt[5]{I_{SUR} \cdot I_{NRG} \cdot I_{PLT} \cdot I_{ENR} \cdot I_{HIP}} . \quad (29)$$

Висновки

Запропонована зведена методологія ОВЖЦ продукційної системи дозволить оцінювати загальний вплив продукту протягом всього його ЖЦ на навколошнє середовище та здоров'я людини. За допомогою даної методології можна проводити порівняльний аналіз різних продуктів чи ПС на рівні їх загального впливу на НПС протягом усього ЖЦ. Це в свою чергу дозволить удосконалувати як технологічні системи так і продукційні системи з метою отримання продукту з більшим рівнем сталості та ощадним відношенням до НПС та людини.

Література

1. Статюха Г.О. Оцінювання сталості ресурсоспоживання продукційних систем на прикладі виробництва рулонних покрівельних матеріалів / Г.О. Статюха, І.М. Джигирей, Б.М. Комариста // Вісник Одеської держ. акад. будівництва і архітектури. - Вип. 36. - 2009. - С. 377-386.
2. Статюха. Г.О. Зведена методика оцінювання шкідливого впливу продукції на довкілля / Г.О. Статюха, І.М. Джигирей, Б.М. Комариста // Східно-Європ. журнал передових технологій. Математика та кібернетика – фундаментальні і прикладні аспекти. – 2009. – № 1/6 (37). – С. 8-20.

Таблиця 1

Відповідність значень унітарних індексів рівню впливу ЖЦ продукту
на НС та здоров'я людини

Значення унітарного індексу	$0 \leq I_i < 0,2$	$0,2 \leq I_i < 0,37$	$0,37 \leq I_i < 0,63$	$0,63 \leq I_i < 0,8$	$0,8 \leq I_i < 1$
	<i>Rівень сталості ресурсоспоживання продукційної системи</i>	еталонний стан	стан добрий	стан задовільний	стан незадовільний
I_{SUR}	<i>Rівень виробничої енергоємності продукту</i>				
	дуже низький	низький	середній	високий	дуже високий
I_{NRG}	<i>Rівень виробничого забруднення НПС</i>				
	незабруднене	слабо забруднене	середньо забруднене	сильно забруднене	дуже сильно забруднене
I_{PLT}	<i>Rівень ефективності використання природних ресурсів</i>				
	дуже високий	високий	середній	низький	дуже низький
I_{ENR}	<i>Rівень шкідливого впливу продукту</i>				
	дуже низький	низький	середній	високий	дуже високий
I_{HIP}	<i>Rівень впливу життєвого циклу продукту</i>				
	дуже низький	низький	середній	високий	дуже високий
I_{LCIA}	<i>Rівень впливу життєвого циклу продукту</i>				
	дуже низький	низький	середній	високий	дуже високий

УДК 662.756.3+547.915

АНАЛІЗ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ МЕТИЛОВИХ ЕСТЕРІВ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ З ВІДНОВЛЮВАЛЬНОЇ СИРОВИНІ

Василькевич О.І., Бондаренко С.Г., Кукушкіна О.Ю., Степанов Д.М.

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛОВЫХ ЕСТЕРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

Василькевич А.И., Бондаренко С.Г., Кукушкина Е.Ю., Степанов Д.Н.

ANALYSIS OF OBTAINING METHYL ESTERS OF CARBOXYLIC ACID FROM RENEWABLE RAW MATERIALS

Vasylkevych O., Bondarenko S., Kukushkina O., Stepanov D.

**Національний технічний університет України «КПІ», Київ, Україна
ok_post@mail.ru**

В роботі проведено аналіз технологічних особливостей процесу отримання метилових естерів карбонових кислот з відновлюваної сировини.

Наведені результати експериментального дослідження реакції переестерифікації відпрацьованої соняшникової олії метиловим спиртом.

Ключові слова: метилові естери, каталізатор, біодизель, реакція переестерифікації

В работе проведен анализ технологических особенностей процесса получения метиловых эстеров карбоновых кислот с возобновляемого сырья. Приведены результаты экспериментального исследования реакции переэтерификации отработанного подсолнечного масла метиловым спиртом.

Ключевые слова: метиловые эстераы, катализатор, биодизель, реакция переэтерификации

The technological features of the process of obtaining the methyl esters of carboxylic acids from renewable materials were analyzed. The results of experimental investigations of the reaction transesterification of sunflower oil methyl alcohol are shown.

Keywords: methyl esters, catalyst, biodiesel, transesterification reaction

Вступ

Збільшення кількості відпрацьованої олії від закладів громадського харчування є проблемою у всьому світі. Викидання забрудненої олії призводить до проблем очищення стічних вод, забруднення навколишнього середовища. Її багаторазове використання стає потенційною причиною проблем зі здоров'ям людей.

Є декілька варіантів реалізації цих відходів, такі як виробництво мила, термічний крекінг [1], або виробництво біопалива. В основі процесу виробництва біодизеля лежить трансестерифікація вихідної сировини – рослинних олій та жирів. В результаті реакції отримується складний естер і як побічний продукт – гліцерин. Дані реакція проходить ступінчасто з отриманням моно і дигліцеридів як проміжних

продуктів. Використання такого палива, яке є поновлювальним ресурсом, значно зменшує забруднення навколошнього середовища і призводить до економії не поновлювальних ресурсів [2,3,4,5,6,16].

У виробництві біодизеля в якості катализаторів використовують наступні речовини: сірчана, соляна кислоти, гідроксид натрію або калію. Огляд різних методів виробництва біодизеля при використанні різних спиртів і катализаторів наведений в роботі [7].

Використання лужного катализатора має переваги над кислотним завдяки більшій швидкості перебігу реакції (приблизно 30 хвилин порівняно з 1-8 годинами для кислотного катализатора). При цьому вихід кінцевого продукту одинаковий і становить приблизно 90% в обох випадках [8]. Для олії з високим вмістом вільних жирних кислот рекомендується попередня обробка, яка полягає в проведенні реакції естерифікації з використанням кислотного катализатора з метою перетворення вільних жирних кислот (ВЖК) у відповідні естери. Завдяки такому підходу, досягають досить високі показники виходу продукту навіть при високому початковому процентному вмісті вільних жирних кислот [9]. В результаті попередньої обробки з використанням в якості катализатору, наприклад, гідроксиду натрію або калію, гліцериди в олійно-естеровій фазі трансестерифікуються, що дозволяє отримати найкращий вихід продукту. В роботах [7, 8] показано, що метоксиди натрію та калію є більш реакційно здатними ніж відповідні гідроксиди. При цьому вони мають більшу вартість, викликають утворення різних побічних продуктів і вимагають високої якості олії і води вільної від метанолу. З іншого боку, взаємодія гідроксиду натрію або калію зі спиртом призводить до утворення води. Така реакція є небажаною бо вода може вступати в реакцію з тригліцеридами, жирними кислотами або естерами в реакції гідролізу з подальшим омиленням [8]. Тим не менше, незважаючи на нижчу реакційну здатність, при використанні гідроксидів натрію і калію можна отримати високий вихід продукту за рахунок збільшення кількості катализатора [18].

Виробництво біодизеля активно досліджується вже на протязі останніх 20 років. Були проведені дослідження як для «чистої» олії і жирів [8, 10, 11, 12, 13], так і для більш дешевої сировини, такої як відпрацьовані олії, тваринні жири та ін. [5, 9, 14, 15, 16]. При цьому деякі наведені результати досліджень носять суперечливий характер. Технологічні особливості процесів наводяться в обмеженому обсязі. В роботі [17] було досліджено кінетику переестерифікації соняшникової олії метанолом в присутності гідроксиду калію при різних температурах. Але на даний час немає даних по виходу кінцевого продукту при використанні відпрацьованих олій і кінетиці їх переестерифікації.

Постановка задачі

Метою даної роботи було дослідження кінетики процесу переестерифікації відпрацьованої соняшникової олії метанолом в присутності лужного катализатора, для визначення закономірностей процесу, що дозволить визначити технологічні особливості технологічного процесу та отримати експериментальний матеріал, необхідний для створення математичної моделі процесу переестерифікації.

Аналіз досліджень

Аналізуючи різні фактори які впливають на вихід біодизеля (відношення олії та спирту, кількість катализатора, температура, тривалість реакції), можна запропонувати наступну схему виробничого процесу (рис.1).

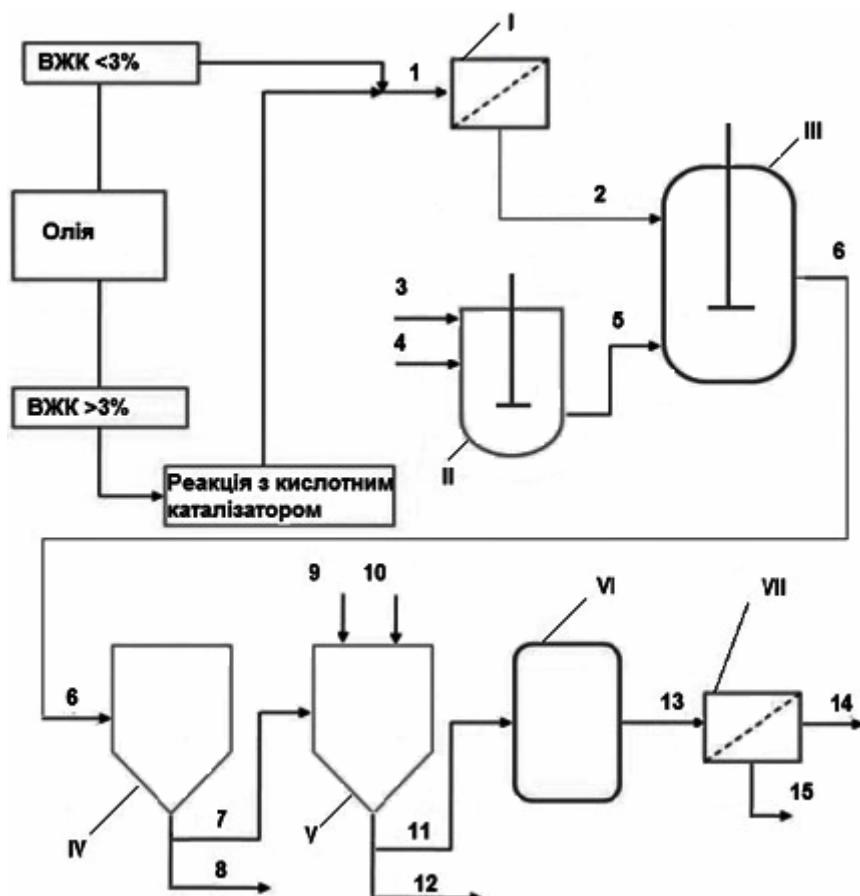


Рис. 1. Запропонована схема виробництва біодизеля

I – фільтр для олії; II – ємність для перемішування; III – реактор трансестерифікації; IV – відстійник; V – сепаратор; VI – ємність для промивання біодизеля; VII – фільтр; 1 – олія; 2 – олія після фільтрування; 3 – метанол; 4 – гідроксид калію; 5 – метоксид; 6 – продукти реакції; 7 – суміш біодизеля, метанолу та домішок; 8 – гліцерин; 9 – гаряча вода; 10 – лимонна кислота (0,4%); 11 – суміш біодизелю та води; 12 – вода після промивки; 13 – біодизель з домішками; 14 – біодизель; 15 – домішки

При використанні відпрацьованої рослинної олії для отримання біодизеля вихід метилових естерів може відрізнятись від виходу при застосуванні свіжої олії в якості вихідної сировини. Багаторазове нагрівання, присутність інших речовин при кипінні олії можуть суттєво змінити її властивості. Ця обставина вимагає проведення додаткових експериментальних досліджень реакції переестерифікації при використанні в якості вихідної сировини відпрацьованої рослинної олії.

Лабораторна установка для проведення експериментального дослідження реакції переестерифікації відпрацьованої рослинної олії метиловим спиртом зображена на рис.2.

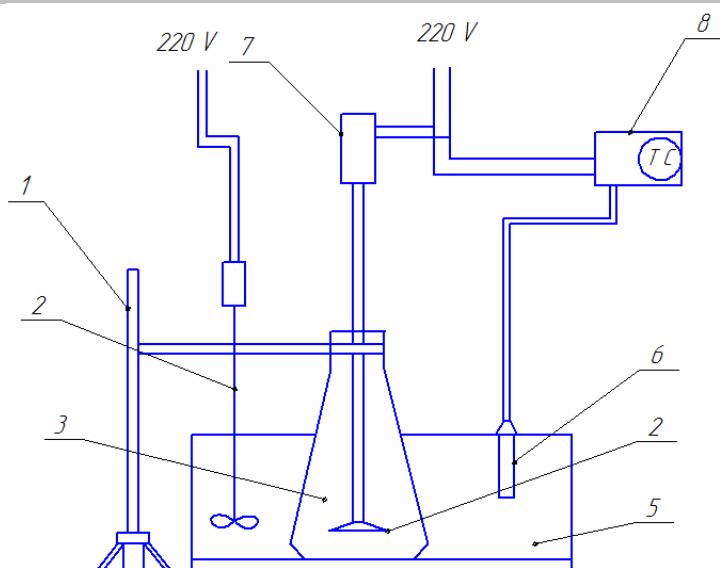


Рис. 2. Схема лабораторної установки

1 – штатив; 2, 4 – перемішуючий пристрій; 3 – реакційна колба;
5 – водяна баня; 6 – термостат; 7 – двигун мішалки; 8 – терморегулятор

Для проведення експериментальних досліджень реакції переестерифікації відпрацьованої рослинної олії метиловим спиртом, в якості вихідної сировини використовувалася відпрацьована соняшникова олія з ресторанів швидкого харчування. На першому етапі обробки необхідно було видалити воду з вихідної сировини. Для видалення води, в якості осушувача був використаний безводний сульфат натрію. Потім осушена відпрацьована соняшникова олія була відфільтрована для видалення з неї залишків їжі та інших домішок.

Для проведення експериментів з переестерифікації відпрацьованої рослинної олії була підготовлена реакційна суміш, для якої підготовлені наступні реагенти: відпрацьована соняшникова олія у кількості 100 мл та метиловий спирт у кількості 12,5 мл. В якості катализатора був застосований калію гідроксид у кількості 0,8 г. Вказані реагенти були завантажені в реакційну колбу 3 з мішалкою 4. Колба була поміщена в посудину з термостатом.

Реакція починається в двофазній системі, яка складається з лужного розчину метанолу та тригліцеридів. Протягом перших декількох хвилин перемішування система стає однофазною в результаті емульгування. Після утворення значної кількості гліцерину система знову перетворюється на двофазну.

Суміш перемішувалася протягом 1,5 годин при температурі 25 °C. По закінченню перемішування, суміш залишили на 16 годин.

В результаті такого довготривалого відстоювання були сформовані два шари рідин. Верхній шар – ліпофільна фаза із значним вмістом метилових естерів, а нижній є лужним розчином метанолу в гліцерині.

Верхній шар рідини було відділено.

Отриманий продукт було проаналізовано на вміст моно-, ди-, та тригліцериців і метилових естерів жирних кислот.

Отримані наступні результати. Вихід продукту становив 62-71% в залежності від використаної сировини, що значно відрізняється від результатів наведених у літературних джерелах [7, 8, 9]. Така відмінність результатів пояснюється відмінністю вихідної сировини, яка використовувалася у дослідах. В описаних у

літературі модельних дослідах олію піддавали попередньому нагріванню протягом певного часу (2-18 годин) при температурах 180-240 °C, а потім застосовували для досліджень реакції переестерифікації. В нашому випадку використана відпрацьована соняшникова олія з ресторанів швидкого харчування. Ця олія застосувалась для приготування їжі і була піддана неодноразовому нагріванню до температури її кипіння.

Очевидно за таких умов значна частина тригліцеридів утворює більш високомолекулярні продукти внаслідок ініційованих киснем повітря радикальних процесів. Такі реакції визначаються наявністю подвійних зв'язків у молекулах жирних кислот, які становлять основу тригліцеридів, що входять до складу олій. Продукти які утворюються в результаті полімеризації мають значну молекулярну масу і не визначаються газохроматографічним методом. Вони мають температуру кипіннявищу, ніж 360 °C, тому не можуть бути використані як компоненти дизельного палива. Згідно прийнятих міжнародних стандартів такі продукти мають бути відділені від метилових естерів жирних кислот.

Ця обставина потребує корегування технології обробки рослинної олії для отримання біодизеля. Перед застосуванням отриманий продукт потрібно очистити від шкідливих домішок (продуктів розкладу, альдегідів, продуктів окиснення та полімеризації). Найбільш доцільний метод їх відділення – фракційна перегонка. В біодизельному паливі має бути використана фракція з температурою кипіння не вище 350 °C. Тому в технологічній схемі процесу доцільно використовувати колону перегонки з вакуумною відгонкою для відділення побічних продуктів реакції від цільового продукту.

Висновки

Проведений аналіз технологічних особливостей процесу переестерифікації соняшникової олії метанолом в присутності гідроксиду калію дозволив обрати послідовність технологічних процесів для отримання біодизеля.

Проведені експериментальні дослідження реакції переестерифікації відпрацьованої рослинної олії метиловим спиртом.

На основі отриманих результатів експерименту і їх аналізу запропоновано корегування технологічної схеми для отримання біодизеля, що забезпечить достатньо високий вихід кінцевого продукту.

Запровадження даної технології дозволить зменшити екологічне навантаження і отримати якісний продукт.

Література

1. Zaher, F. Utilization of used frying oil as diesel engine fuel. Energy Sources, 2003, 25, pp. 819-826.
2. Mittelbach, M., Tritthart, P. Diesel fuel derived from vegetable oils. Emission tests using methyl esters of used frying oil. J. Am. Oil Chem. Soc., 1988, 65(7), pp. 1185-1187.
3. Leung, D. Development of clean biodiesel fuel in Hong Kong using recycled oil. Water Air Soil Poll., 2001, 130, pp. 277-282.
4. Dorad, M.P., Ballesteros, E., Arnal, J.M., Gomez, J., Lopez, F.J. Exhaust emission from a diesel engine fuelled with transesterified waste olive oil., 2003, Fuel 82, pp. 1311-1315.

5. *Tashtoush, G., Al-Widyan, M., Al-Shyoukh, A.* Combustion performance and emission of ethyl ester of a waste vegetable oil in a water-cooled furnace. *Appl. Therm. Eng.*, 2003, 23, pp. 285-293.
6. *Ulusoy, Y., Tekin, Y., Cetinkaya, M., Karaosmanoglu, F.* The engine test of biodiesel from used frying oil. *Energy Sources*, 2004, 26, pp. 927-932.
7. *Meher, L.C., Sagar, D.V., Naik, S. N.* Technical aspects of biodiesel production by transesterification – A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2004, XX, pp. 1-21.
8. *Schudardt, U., Sercheli, R., Vargas, R.* Transesterification of vegetable oils: a review. *J. Braz. Chem. Soc.*, 1998, 9(1), pp. 199-210.
9. *Canakci, M., Van Gerpen, J.* Biodiesel production from oils and fats with free fatty acid feedstocks. *Trans.*, 2001, ASAE 46, pp. 945-954.
10. *Freedman, B., Pryde, E.H., Mounts, T.L.* Variables affecting the yield of fatty esters from transesterified vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1984, 61(10), pp. 1638-1643.
11. *Peterson, G.R., Scarrah, W.P.* Rapeseed oil transesterification by heterogeneous catalysis. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1984, 61(8), pp. 1593-1597.
12. *Knothe, G., Dunn, R.O., Bagby, M.O.* Biodiesel: The use of vegetable oils and their derivatives as alternative diesel fuels. In: *ACS Symposium Series 666*, 1997, pp. 172-208.
13. *Zhang, Y., Dube, M.A., McLean, D.D., Kates, M.* Biodiesel production from waste cooking oil: Process design and technological assessment. *Bioresource Technol.*, 2003, 89, pp. 1-6.
14. *Mittelbach, M., Pokits, B., Silberholz, A.* Production and fuel properties of fatty acid methyl esters from used frying oil. In: *Liquid Fuels Renewable Resource, Proceedings of the Alternative Energy Conference*, 1992, pp. 74-78.
15. *Tomasevic, A.V., Siler-Marinkovic, S.S.* Methanolysis of used frying oil. *Fuel Process. Technol.*, 2003, 81, pp. 1-6.
16. *Al-Widyan, M., Al-Shyoukh, A.* Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. *Bioresour. Technol.*, 2002, 85, pp. 253-256.
17. *Василькевич О.І., Бондаренко С. Г., Старостін А.Р., Будько М.О.* Кінетика переестерифікації соняшникової олії при різних температурах [Текст] // Восточноевропейский журнал передовых технологий. – 2012. – № 2/14 (56).– С.21-23.
18. *Будько, М.О.* Умови експериментального визначення впливу концентрації каталізатора та температури на час протікання реакції переестерифікації рослинних олій метиловим спиртом [Текст] / М.О. Будько // Відновлювана енергетика. – 2011. – № 4. – С. 76–79.

УДК 330.34:504.03

ДО ПИТАННЯ ОЦІНЮВАННЯ ТЕХНОГЕННОГО НАВАНТАЖЕННЯ ДОВКІЛЛЯ УКРАЇНИ В МАКРОРАЙОНАЛЬНОМУ РОЗРІЗІ

*Джигирей І.М., **Єфремов К.В.

К ВОПРОСУ ОЦЕНКИ ТЕХНОГЕННОЙ НАГРУЗКИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ УКРАИНЫ В МАКРОРАЙОНАЛЬНОМ РАЗРЕЗЕ

*Джигирей И.Н., **Ефремов К.В.

ON THE ISSUE OF ENVIRONMENTAL STRESS ASSESSMENT FOR UKRAINE IN MACROREGIONAL ASPECT

*Dzhygyrey I., **Efremov K.

*Науково-навчальна лабораторія моніторингу екологічної сталості
НТУУ «КПІ»

lab.mes@kpi.ua

**Світовий центр даних з геоінформатики і сталого розвитку, Київ, Україна,
mail@wdc.org.ua

Основну увагу приділено використанню екологічних показників в оцінюванні регіонального розвитку, а саме індикаторам техногенного навантаження атмосферного повітря. Представлено результати оцінювання викидів сажі від стаціонарних і пересувних джерел забруднення для макрорайонів і регіонів України. Виконано ранжування регіонів України за інтенсивністю промислових викидів забруднюючих речовин за даними 2012 р.

Ключові слова: атмосферне повітря, викиди, макрорайон, оцінювання, показник, сталий розвиток, техногенне навантаження,

Основное внимание уделено использованию экологических показателей для оценки регионального развития, а именно индикаторам техногенной нагрузки атмосферного воздуха. Представлены результаты оценки выбросов сажи от стационарных и передвижных источников загрязнения для макрорайонов и регионов Украины. Выполнено ранжирование регионов Украины по интенсивности промышленных выбросов по данным 2012 г.

Ключевые слова: атмосферный воздух, выбросы, макрорайон, оценка, показатель, техногенная нагрузка, устойчивое развитие

The use of environmental indicators for regional development assessment is under particular consideration, namely indicators of air technogenic stress. The estimation results of soot emissions from stationary pollution sources and movable transport means for macroregions and regions of Ukraine are presented. The ranking of regions of Ukraine by industrial emission intensity according to 2012 data is performed.

Keywords: air, assessment, emissions, indicator, macroregion, sustainable development, technogenic stress

1. Вступ

У підсумковому документі Конференції ООН зі сталого розвитку 2012 р. (Rio+20) відмічено необхідність оцінювання екологічної інформації з подальшим використанням результатів в широкому обговорюванні та ухвалюванні обґрутованих рішень, а збирання, систематизування і оцінювання інформації та використовувані показники мають важливе значення для вимірювання і прискорення прогресу з метою досягнення цілей сталого розвитку (ЦСР). Зокрема, достовірні дані та досконаліші метрики їх оцінювання та аналізування є, без сумніву, ключовим фактором підтримання ухвалювання рішень задля ефективної екологічної політики на будь-якому рівні. окремі показники екологічного виміру розвитку, якими є, наприклад, індикатори цілі розвитку тисячоліття (ЦРТ) «Забезпечення екологічної сталості» [1], системи показників і агреговані комплексні показники, як, наприклад, індекс екологічної керованості [2], дають змогу в глобальному масштабі, тобто на рівні країн світу, зробити висновки щодо стану довкілля, тенденцій його змінювання і зусиль прикладених до його збереження і відтворення. Метрики оцінювання слугують інструментами виявлення екологічних питань, які вимагають негайного вирішення. Критичні значення показників може бути визначено за допомогою різних підходів від порівнювання з цільовими значеннями до ранжування сукупності оцінюваних об'єктів з виявленням аутсайдерів, проте отримуваний результат у будь-якому випадку дає змогу визначити сферу і напрям подальших дій.

2. Екологічні показники антропогенного навантаження

Нині екологічні показники ефективно застосовуються в екологічному керуванні як на рівні країн світу, так і на рівні окремих виробничих об'єктів і систем як самостійні рушії змін і як складові комплексних показників, компоненти систем оцінювання. У цьому дослідженні основну увагу приділено використанню екологічних показників в аналізуванні регіонального розвитку, а саме індикаторам екологічного навантаження атмосферного повітря, які може бути використано як індикатори якості та безпеки життя людей окремо або у комплексних дослідженнях сталого розвитку [3].

3. Обсяги викидів сажі на душу населення як екологічний показник

У світі актуальним питанням, яке викликає значне занепокоєння, є шкідливий вплив на здоров'я людини та навколошнє природне середовище завислих твердих часток розміром менше 2,5 мкм або тонкодисперсних часток. Концентрація в атмосферному повітрі саме цих сполук використовується для опосередкованого визначення якості атмосферного повітря [2]. Україна за показниками впливу на населення тонкодисперсних часток $PM_{2,5}$, отриманими на основі супутникових даних, посідає 131 (за середньорічною концентрацією більше 10 мкг/м³) і 130 (за перевищеннем граничних показників ВООЗ 10, 15, 25 та 35 мкг/м³) місця серед 178 країн світу [2]. В Україні лише впроваджуються стандарти відповідно до вимог законодавства ЄС щодо вмісту тонкодисперсних часток в атмосферному повітрі, а Національний план дій з охорони навколошнього природного середовища на 2011-2015 роки [4] передбачає визначення цільових показників вмісту в атмосферному повітрі для часток розміром менше 10 мкм (проте не для часток менше 2,5 мкм).

Частки розміром менше 2,5 мкм є одним з компонентів сажі, яка крім негативного впливу на здоров'я людини та сільське господарство, характеризується також значним впливом на змінювання клімату і відноситься до короткоживучих

«кліматичних» агентів. За останніми оцінками ця антропогенна забруднювальна речовина є другим найважливішим фактором змінювання клімату [5]. Серед основних показників охорони атмосферного повітря Держстату України представлено викиди сажі від стаціонарних і пересувних джерел забруднення [6]. Якщо у перше десятиріччя незалежності України обсяги викидів сажі від стаціонарних джерел забруднення перевищували обсяги викидів цієї забруднювальної речовини від пересувних джерел, то у новому тисячолітті ситуація змінилась на протилежну. У 2012 році викиди сажі від автотранспорту, залізничного, авіаційного та водного транспорту і виробничої техніки у 7,5 разів перевищили викиди сажі підприємствами, взятими на державний облік (рис. 1). При цьому викиди сажі від автомобільного транспорту складають майже три чверті усіх викидів цієї забруднювальної речовини від пересувних джерел забруднення.



Рис. 1. Викиди сажі в атмосферне повітря у 2005–2012 роках (за збірником [6])

Екологічне керування на рівні макрорайонів, виокремлених на основі комплексного підходу, дає змогу застосувати спільні механізми вирішення до схожих ресурсно-екологічних проблем. У цій роботі використано макрорайонування території України за В. Поповкіним, а саме виділено Донбас та Нижнє Придніпров'я (Дніпропетровська, Донецька, Запорізька і Луганська області), Слобідську Україну (Полтавська, Сумська і Харківська області), Західноукраїнський макрорайон (Вінницька, Волинська, Закарпатська, Львівська, Рівненська, Івано-Франківська, Тернопільська, Хмельницька і Чернівецька області), Причорноморський макрорайон (АР Крим, Миколаївська, Одеська і Херсонська області) і Центральноукраїнський макрорайон (Київська, Житомирська, Кіровоградська, Черкаська і Чернігівська області). Серед макрорайонів України найменше викидів сажі від стаціонарних і пересувних джерел забруднення у розрахунку на душу населення маємо для Причорномор'я, найбільше – для Слобідської України (табл. 1). Така позиція макрорайону Слобідської України пояснюється високими значеннями показника обсягів викидів сажі на душу населення для Полтавської області (останнє місце у рейтингу) за його значень для Сумської та Харківської областей нижчих за середньоукраїнські. Варто відзначити, що питоме значення показника викидів сажі

СТАЛИЙ РОЗВИТОК РЕГІОНІВ

окрім для Київської області (1,41 кг на душу населення) є більш ніж у півтора рази вищим ніж для м. Києва (0,84 кг на душу населення), а для Чернігівської області – у три рази менше ніж для Полтавщини.

Таблиця 1

Результати ранжування регіонів України за викидами сажі у 2012 році

Позиція	Регіон / Макрорайон	Обсяги викидів сажі [6, 7], тис. т	Викиди сажі на душу населення, кг
1	Чернігівська область	0,6	0,52
2	АР Крим і м. Севастополь	1,4	0,59
3	Івано-Франківська область	0,8	0,61
23	м. Київ і Київська область	4,8	1,05
24	Дніпропетровська область	4,0	1,21
25	Полтавська область	2,4	1,65
1.	<i>Причорноморський макрорайон</i>	5,6	0,80
2.	<i>Донбас та Нижнє Придніпров'я</i>	10,4	0,89
3.	<i>Західноукраїнський макрорайон</i>	10,9	0,89
4.	<i>Центральноукраїнський макрорайон</i>	8,6	0,94
5.	<i>Слобідська Україна</i>	5,1	0,95

Представлений показник викидів сажі на душу населення є вузькоінформативним, а тому пропонується використовувати його у якості складової комплексних досліджень екологічного виміру сталого розвитку. Проте можна побудувати показник екологічної сталості на основі загальних обсягів викидів забруднювальних речовин, що надійшли в повітряний басейн, який може бути використаний у якості самостійної інформаційної одиниці в процедурах ухвалювання рішень.

4. Узагальнені показники екологічного навантаження

В рамках однієї з національних ЦРТ для відстеження прогресу її виконання використовуються показники обсягів викидів забруднювальних речовин в атмосферу від стаціонарних і пересувних джерел забруднення. У проекті національної доповіді з ЦРТ [8] на основі, зокрема, порівнювання індексів промислового виробництва галузей та викидів забруднювальних речовин в атмосферне повітря, показано тісний зв’язок обсягів викидів і обсягів промислового виробництва, зокрема роботою підприємств паливно-енергетичного комплексу, добувної та переробної промисловості, проте зазначено і позитивний вплив впровадження повіtroохоронних заходів.

Показники загальних обсягів викидів забруднювальних речовин не дають змогу виконати порівняльний макрорайональний або регіональний аналіз навантаження атмосферного повітря антропогенними викидами. З цією метою найчастіше використовуються питомі значення показника обсягів викидів у розрахунку на квадратний кілометр території країни. Такий індикатор антропогенного навантаження довкілля дає змогу здійснити диференціювання аналізованих об’єктів (макрорайонів, регіонів, районів), проте ухвалювання рішень і керування на їх основі ускладнено, оскільки зрозуміло, що ці показники сильно корельовані з промисловою насиченістю території, виробничою енергоінтенсивністю тощо. Показник обсягів викидів забруднювальних речовин на душу населення часто використовують для загального

СТАЛІЙ РОЗВИТОК РЕГІОНІВ

охарактеризування впливу джерел забруднення на здоров'я населення і, відповідно, екологічного керування у цій сфері.

В аналізуванні викидів забруднювальних речовин від стаціонарних джерел забруднення у якості керувальних індикаторів на субнаціональному рівні доцільно використовувати показники стандартизовані щодо економічних зведених рахунків або показників промисловості. Наприклад, результати оцінювання таких показників інтенсивності викидів як обсяги викинутих забруднювальних речовин на млн грн ВРП і обсяги забруднювальних речовин, викинутих у середньому одним підприємством, взятым на державний облік територіальними органами Мінприроди за обсягами потенційних викидів в атмосферу, наведено у табл. 2. Аналіз показує, що серед макрорайонів України Донбас та Нижнє Придніпров'я характеризуються найвищою інтенсивністю викидів у розрахунку до ВРП та у середньому одним підприємством, а Причорноморський регіон – найнижчою.

Таблиця 2

Результати ранжування регіонів України за викидами забруднювальних речовин від стаціонарних джерел забруднення у 2012 році

Позиція	Інтенсивність викидів, т / млн грн ВРП	Викинуто у середньому одним підприємством, т
1	Чернівецька область – 0,22	Чернівецька область – 22
2	Херсонська область – 0,33	Херсонська область – 34
3	Волинська область – 0,36	Волинська область – 49
4	Закарпатська область – 0,38	Житомирська область – 56
5	Одеська область – 0,44	Хмельницька область – 59
21	Запорізька область – 3,79	Запорізька область – 772
22	Івано-Франківська область – 6,09	Луганська область – 796
23	Дніпропетровська область – 6,50	Івано-Франківська область – 969
24	Луганська область – 7,62	Донецька область – 1645
25	Донецька область – 8,87	Дніпропетровська область – 2069

Безумовно на отриманий розподіл вплинуло багато факторів, зокрема і такі, що характеризують регіональну економіку, її структуру, зношеність фондів, інвестиційну активність, обсяги впроваджуваних повітроохоронних заходів тощо. Наприклад, ступінь взаємозв'язку визначеного показника інтенсивності викидів та енергоефективності промисловості [9] для регіонів України можна охарактеризувати як середній. Результатуючі узагальнені оцінки є досить грубими, проте дають змогу визначити сфери спрямування зусиль задля зменшення навантаження на повітряний басейн і можуть бути застосовані на будь-яких рівнях екологічного урядування і екологічного керування.

Коректування економічних показників з врахуванням соціальних і екологічних факторів уможливлює оцінювання стану досліджуваних об'єктів різної природи з позицій концепції сталого розвитку. Як приклад скоректованого макроекономічного показника можна навести такий широковживаний зведеній національний рахунок як дійсні заощадження. Аналогічно можна здійснювати коректування екологічних показників із зачлененням економічних і соціальних компонент. Зокрема, коректування розглянутого показника інтенсивності викидів за вагами, які є оберненими значеннями частки ВРП регіону у ВВП, показує, що найбільші економічно скоректовані (умовні) викиди має Івано-Франківська область, а найменші – Київська область (разом з м. Київ). Зрозуміло, що подальше коректування,

наприклад, додатково щодо очікуваної тривалості життя за регіонами, також вносить зміни у результати ранжування регіонів за інтенсивністю викидів.

5. Висновки

Формування Порядку денного розвитку після 2015 року країн-членів ООН охоплює розроблення і широке обговорення ЦСР, а отже й індикаторів, які буде використано для відстеження прогресу в рамках кожної цілі. Подальше інтегрування ЦСР у національні стратегії розвитку, адаптування ЦСР з встановленням національних цілей і завдань потребуватиме впровадження системи показників моніторингу ЦСР. Одними з таких показників можуть стати узагальнені екологічні показники, зокрема й регіональна інтенсивність викидів.

Література

1. *Goal 7. Ensure Environmental Sustainability* [Electron. resource] / UN. – Access link: <http://www.un.org/millenniumgoals/environ.shtml>. – Visited: March 2014.
2. *2014 EPI* [Electron. resource] / A. Hsu, J. Emerson, M. Levy et al; YCELP. – Access link: http://epi.yale.edu/files/2014_epi_report.pdf. – Visited: March 2014.
3. *Аналіз сталого розвитку: глобальний і регіональний контексти* / Міжнар. рада з науки (ICSU) та ін.; наук. кер. проекту М. Згуровський. – К.: НТУУ «КПІ», 2012. – Ч. 2. Україна в індикаторах сталого розвитку (2011–2012). – 232 с.
4. *Про затвердження Нац. плану дій з охорони НПС на 2011-2015 роки* [Електрон. ресурс]: розп.КМУ від 25.05.11 № 577-р. – Режим доступу: <http://zakon4.rada.gov.ua/laws/show/577-2011-p/page>. – Березень 2014 р.
5. *Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment* [Text] / T. C. Bond, S. J. Doherty, D. W. Fahey et al. // Journal of Geophysical Research: Atmospheres. – 2013. – Vol. 118. – Iss. 11. – PP 5380–5552.
6. *Статистичний збірник «Довкілля України 2012»* [Електрон. ресурс] / Державна служба статистики України. – Режим доступу: http://ukrstat.gov.ua/druk/publicat/kat_u/2013/sb/12_13/sb_dovkil_2012.zip. – Березень 2014 р.
7. *Статистичний бюллетень «Викиди забруднюючих речовин та парникових газів у атмосферу від пересувних джерел у 2012 році»* [Електрон. ресурс] / Державна служба статистики України. – Режим доступу: http://ukrstat.gov.ua/druk/publicat/kat_u/2013/bl/05/bl_vzrp_2012.zip. – Березень 2014 р.
8. *Цілі розвитку тисячоліття. Україна – 2013*: проект станом на 22 липня 2013 року [Електрон. ресурс] / коорд.-ри А. Єрмолаєв, Є. Лібанова, Е. Панова, К. Рибальченко, О. Савенко. – Режим доступу: http://www.niss.gov.ua/public/File/2013_table/1807_recomendation.pdf. – Березень 2014 р.
9. *Рейтинг енергоефективності областей України 2013* [Electron. resource] / Аналітичний центр «БЕСТ». – Режим доступу: http://www.energy-index.com.ua/uk/media/report/pdf/UEI_13_3.pdf. – Березень 2014 р.

СЕКЦІЯ 6

КОМП'ЮТЕРНО - ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ В БАГАТОРІВНЕВІЙ ВИЩІЙ ОСВІТІ

СЕКЦИЯ 6

КОМПЬЮТЕРНО - ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В МНОГОУРОВНЕВОМ ВЫСШЕМ ОБРАЗОВАНИИ

SECTION 6

COMPUTER-INFORMATION TECHNOLOGY IN MULTILEVEL HIGHER EDUCATION

УДК 62-52

КОНТУР УПРАВЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНЫМ РЕЖИМОМ ОБЪЕКТА НА БАЗЕ МИКРОПРОЦЕССОРНОЙ ТЕХНИКИ

Бондаренко С.Г., Сангинова О.В., Мердук С.Л., *Головащенко П.Д.

КОНТУР КЕРУВАННЯ ТЕМПЕРАТУРНИМ РЕЖИМОМ ОБ'ЄКТА НА БАЗІ МІКРОПРОЦЕССОРНОЇ ТЕХНІКИ

Бондаренко С.Г., Сангінова О.В., Мердук С.Л., *Головащенко П.Д.

CONTROL CONTOUR OF THE OBJECT TEMPERATURE CONDITION BASED ON MICROPROCESSOR ENGINEERING

Bondarenko S., Sanginova O., Merdukh S., *Golovaschenko P.

Национальный технический университет Украины «КПИ»,

***Хонейвел Украина, Киев, Украина**

honeys2008@yandex.ua

В работе рассмотрена учебная лаборатория исследования стратегий управления технологическими процессами на базе микропроцессорной техники. Рассматривается создание стратегии управления тепловым объектом с использованием подсистемы Control Builder в Experion PKS.

Ключевые слова: система управления, учебная система, технологический объект управления, контроллер

У роботі розглянута навчальна лабораторія дослідження стратегій керування технологічними процесами на базі мікропроцесорної техніки. Розглядається створення стратегії керування тепловим об'єктом з використанням підсистеми Control Builder в Experion PKS.

Ключові слова: система керування, навчальна система, технологічний об'єкт керування, контролер

The paper considers the learning laboratory for process control strategies research based on microprocessor technology. The control strategy creation for thermal object using Control Builder in Experion PKS is considered.

Keywords: control system, training system, technological control object, controller

Введение

В современных системах автоматизации технологических процессов широко внедряются программно-аппаратные комплексы, которые состоят из компьютерных систем управления и SCADA-систем. Благодаря таким комплексам, существенно повышается надежность производства и качество продукции [1]. Поэтому очень важным фактором в подготовке будущих специалистов является организация лабораторного практикума с использованием наиболее современного оборудования от ведущих мировых производителей [2, 3]. Благодаря накопленным реальным

данным о работе технических средств автоматизации, приобретенными во время обучения, будущий специалист сможет эффективно действовать в условиях производства, обнаруживать аварийные ситуации и предотвращать их, идентифицировать сбои в работе оборудования и приборов. Поэтому многие крупные производители средств автоматизации занимаются разработкой учебных стендов и тренажеров для ВУЗов и центров переподготовки специалистов. Такой подход позволяет готовить студентов и слушателей на серийно выпускаемом современном оборудовании и получать специалистов, не требующих переподготовки, а также способствовать продвижению на рынке своей продукции. Так, известны следующие начинания российской компании ОВЕН: программы обучения студентов на оборудовании ОВЕН; оснащение учебных лабораторий; организация региональных учебных центров; повышение квалификации; региональное обучение специалистов [3]. Последние несколько лет Промышленная Группа «Метран», как часть компании Emerson Process Management, также успешно работает в направлении создания современных учебно-методических лабораторий [4]. Украинская компания СВ АЛЬТЕРА одним из важных направлений своей деятельности считает поддержку учебных заведений, занимающихся обучением студентов по направлению электротехника и автоматизация технологических процессов. В рамках этой программы компания предоставляет вузам на специальных условиях оборудование для лабораторий и бесплатно оснащает стендами, плакатами, информационными материалами [5]. Всемирно известная корпорация Honeywell, производящая электронные системы управления и автоматизации, также уделяет большое внимание сотрудничеству с учебными заведениями.

Анализ современных предприятий газо- и нефтеперерабатывающих, химических, деревоперерабатывающих и некоторых других областей промышленности в Украине показал, что многие из них (например, Одесский припортовый завод, АО «Укртатнафта», ДК «Укртрансгаз», концерн «Стирол», Черкасское АО «Азот» и прочие), используют современное оборудование фирмы Honeywell [2].

Постановка задачи

В работе приведены результаты практической реализации учебной резервированной распределенной микропроцессорной системы управления технологическими процессами.

Обсуждение результатов

С целью формирования умений работы с микропроцессорной техникой, конфигурирования систем управления, согласование ее параметров, анализа влияния параметров системы на качество управления на кафедре кибернетики химико-технологических процессов НТУУ «КПИ» открыт учебно-прикладной центр разработки стратегий управления химико-технологическими процессами, включающий учебно-научный комплекс для проведения лабораторных работ и практических занятий по курсам данного направления с использованием системы Experion PKS фирмы Honeywell. Структура микропроцессорного комплекса приведена на рис. 1.

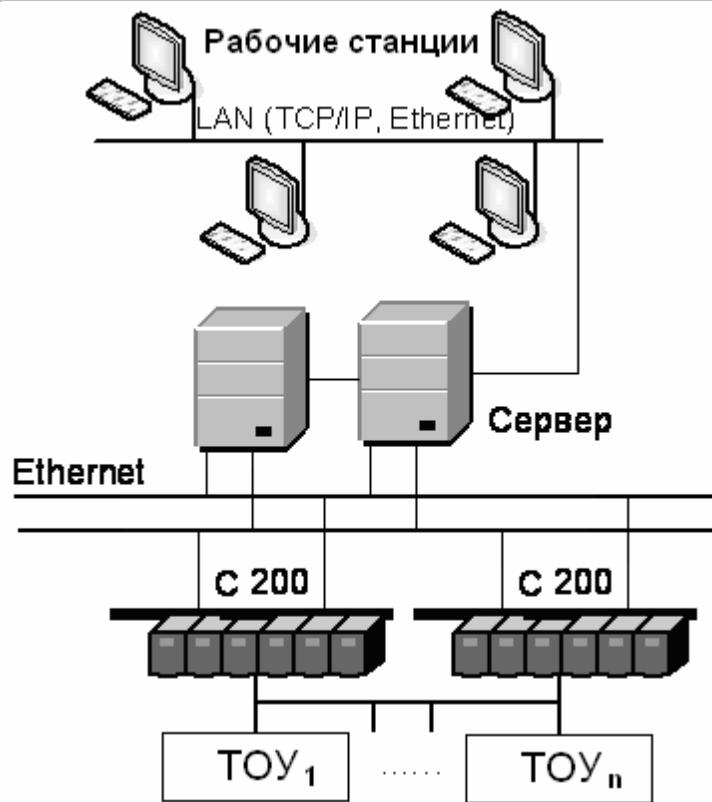
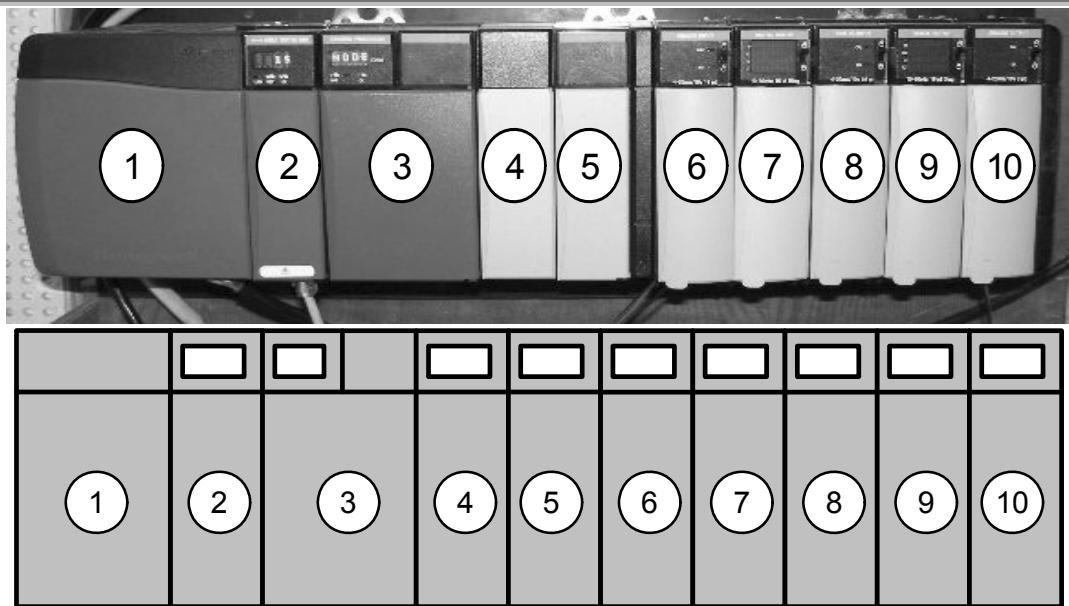


Рис. 1. Структура комплекса

Комплекс состоит из следующих основных частей: два контроллера C200 фирмы Honeywell; два сервера с операционной системой Windows 2000 Server и ПО Experion PKS; десяти рабочих станций консольного и флексового типа; лабораторных стендов – технологических объектов управления (ТОУ). В таком виде система представляет собой резервированную распределенную систему управления технологическими процессами. Основным контроллером уровня ПЛК (программированный логический контроллер) системы Experion PKS есть контроллер C200 фирмы Honeywell, который поддерживает работу в резервированной и нерезервированной конфигурациях.

Контроллер C200 функционально состоит из следующих модулей (рис. 2):

- блок питания, который может работать с переменным (в 115/230В) или постоянным (24В) напряжением;
- шасси емкостью 10 слотов; обеспечивает замену модулей ввода/вывода без отключения питания;
- коммутационный модуль Control Net Interface; поддерживает до 16 модулей входа/выхода;
- микропроцессор Control Processor Modules; поддерживает возможности гибридного управления;
- модули входов/выходов; поддерживают аналоговые и дискретные входы/выходы постоянного и переменного тока.



1 – модуль блока питания; 2 – модуль коммуникаций Control Net; 3 – модуль микропроцессора; 4-10 – модули входов/выходов

Рис. 2. Внешний вид и упрощенная схема контроллера С200

Контроллер работает вместе с сервером Honeywell Experion PKS R100 в операционной среде Windows 2000 Server. Связь между сервером и контроллером обеспечивается сетевым протоколом TCP/IP через локальную сеть Ethernet.

Программное обеспечение системы Experion PKS охватывает различные стороны контроля, управления, диагностики, анализа, документирования и усовершенствованного управления, базирующихся на изучении конкретных свойств автоматизируемого объекта (рис. 3) [6].



Рис. 3. Программное обеспечение системы Experion PKS

В системе Experion PKS предлагается набор совершенных алгоритмов регулирования и оптимизации, базирующихся на автоматической оценке свойств конкретного процесса. Их применение расширяет область автоматического управления и приводит к резкому повышению технической и экономической эффективности работы автоматизированного объекта.

Контроллер среды оперативного управления системы Experion PKS имеет открытую архитектуру, которая позволяет интегрировать его с существующими контроллерами Honeywell, устройствами и другими контроллерами.

Важным преимуществом системы Experion PKS является возможность визуального конфигурирования системы. Пользователю нужно лишь сконфигурировать ее, используя библиотечные элементы блочного типа – функциональные блоки Functional Blocks (FB).

На начальных занятиях по подготовке будущих специалистов осуществляется знакомство со структурой лаборатории, архитектурой используемых контроллеров, установленным программным обеспечением и возможностями системы Experion PKS, возможностями построителя стратегий Control Builder, а также средствами коммуникаций.

На следующем этапе обучения студенты работают непосредственно с объектами и приобретают навыки, отвечающие задачам курсов, читаемых в рамках профессиональной составляющей направления 6.050202 Автоматизация и компьютерно-интегрированные технологии.

Одним из таких технологических объектов управления, с которым взаимодействует микропроцессорная система управления, является тепловой объект, который представляет собой печь со встроенным нагревательным элементом. Температура в печи измеряется с помощью термопреобразователя, сигнал с которого направляется в контроллер C200. Управляющее воздействие контроллера позволяет изменить напряжение на нагревательном элементе и таким образом выполнить задачу управления параметром (например, стабилизация температуры на заданном уровне) с помощью заданного регулятора.

Первым звеном в последовательности работ на данном технологическом объекте стоит задача создания стратегии управления параметрами процесса.

Для создания стратегий управления (Control Module – СМ) технологическими параметрами теплового объекта студенты используют построитель стратегий управления Control Builder системы Experion PKS, с помощью которого производится документирование и мониторинг работы созданных алгоритмов контроля и управления.

Постройтель стратегий поддерживает иерархическое вложение программных модулей, позволяет многократно копировать и использовать спроектированные модули, реализует многопользовательское проектирование, когда несколько пользователей конфигурируют и загружают программы с разных рабочих мест.

Здесь важными будут занятия, посвященные функциональным блокам (FB блоки) общего назначения, логическим FB блокам, блокам регулирования и другим.

В качестве примера показана одна из разработанных стратегий управления – стратегия управления температурой в тепловом объекте. Она представляет собой одноконтурную систему, которая содержит канал входного аналогового сигнала (AIC), блок преобразования принятого в диапазоне 4-20 мА сигнала в реальную величину согласно заданной шкале, блок регулирования с ПИД-законом (PID) и канал

КОМП'ЮТЕРНО - ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ В БАГАТОРІВНЕВІЙ ВИЩІЙ ОСВІТІ

выдачи исходного аналогового сигнала в диапазоне 4-20 мА (AOC). Пример стратегии управления и принцип соединения функциональных блоков, использованных при ее построении представлены на рис. 4.

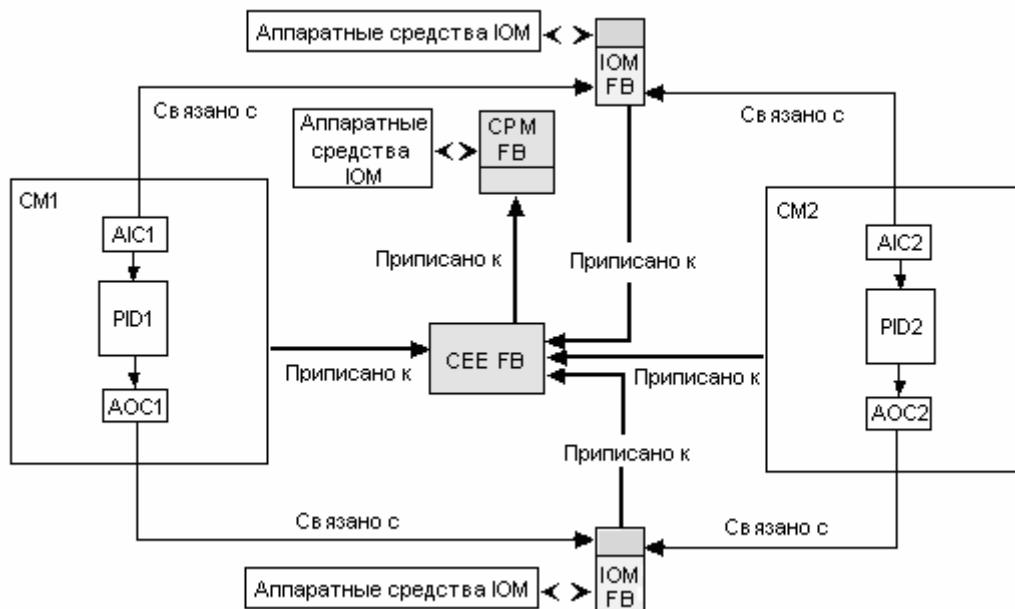


Рис. 4. Связывание функциональных блоков в Control Builder

Следует отметить, что разработанный модуль управления должен быть правильно привязан как к среде исполнения управления, так и требуемым каналам ввода/вывода информации.

Модуль управление приписан к среде исполнения управления CEE (Control Execution Environment), которая, в свою очередь, приписана к модулю процессора управления CPM (Control Processor Module).

При этом блоки входа/выход ассоциированы с соответствующими модулями аналоговых/дискретных входов/выходов, которые подключены к контроллеру C200.

После проработки созданной стратегии управления на объекте предлагается следующий цикл лабораторных работ:

- снятие статических и динамических характеристик объекта с последующей их обработкой и интерпретацией;
- идентификация модели объекта на основе данных, полученных в результате эксперимента;
- разработка и настройка системы трендов для отслеживания тенденции изменения параметров технологического процесса в реальном времени;
- оценка качества процесса регулирования по экспериментально полученным кривым переходного процесса;
- анализ процессов регулирования объектом при использовании различных законов регулирования;
- разработка и настройка системы архивирования данных;
- настройка и установка предаварийной и аварийной сигнализации основных параметров процесса с использованием возможностей подсистемы алармов;
- построение мнемосхемы системы.

Предложенный перечень работ позволит студенту получить прочные знания в области технических средств автоматизации, теории автоматического регулирования, автоматизации технологических процессов, автоматизированных систем управления технологическими процессами.

Выводы

Использование разработанной учебной системы позволит будущим специалистам получить теоретические и практические навыки относительно принципов построения стратегий управления на базе микропроцессорной техники, организации связи с рабочими станциями, определения и установки параметров, которые подлежат аварийной сигнализации, отладке и наблюдении графического отображения изменения параметров технологического процесса в реальном времени и определение эффективности работы системы при использовании разных регуляторов.

Литература

1. *Медведев, Р.Б. Навчальна система побудови стратегій керування на базі мікропроцесорної техніки [Текст]* / Р.Б. Медведев, С.Г. Бондаренко, О.В. Сангинова // Вісник НТУУ "КПІ" Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2008.– №2(2).– С. 31-36.
2. *Ведущие позиции в важнейших отраслях* [Электронный ресурс]: История Honeywell: Honeywell Украина. – 2002. – Режим доступа: <https://honeywell.com/country/ua/About/Pages/our-history.aspx>.
3. *Вузам – Примеры оснащения лабораторий приборами ОВЕН* [Электронный ресурс]: Учебный центр: Овен. Оборудование для автоматизации. – 2012. – Режим доступа : <http://www.owen.ru/35940283>.
4. *Метрологические стенды от ПГ «Метран»*: [Электронный ресурс]: Emerson Process Memegement: МЕТРАН. – 2011. – Режим доступа: http://www.metran.ru/support/ts/ts_75.html.
5. *Поддержка вузов:* [Электронный ресурс]: СВ Альтера. Электротехника и автоматизация. – 2013. – Режим доступа: <http://www.svaltera.ua/services/high-schools>.
6. *Подъяпольский С.В. Распределенная система управления нового поколения Experion PKS фирмы Honeywell [Текст]* / С.В. Подъяпольский, А.В. Родионов, Л.Р. Соркин (фирма Honeywell) // Промышленные АСУ и контроллеры. – 2005. – № 09. – С. 1-6.

УДК 62-52

**ПРИКЛАДНА ТЕОРІЯ КЕРУВАННЯ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ОБЛАДНАННЯ
КОМПАНІЇ HONEYWELL**

Медведев Р.Б., Сангинова О.В., Мердук С.Л., *Головащенко П.Д.

**ПРИКЛАДНАЯ ТЕОРИЯ УПРАВЛЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ОБОРУДОВАНИЯ КОМПАНИИ HONEYWELL**

Медведев Р.Б., Сангинова О.В., Мердук С.Л., *Головащенко П.Д.

APPLIED THEORY OF CONTROL USING HONEYWELL EQUIPMENT

Medvedev R., Sanginova O., Merdukh S. *Golovaschenko P.

Національний технічний університет України «КПІ»

olga.sanginova@gmail.com

***ІП «Хоневелл-Україна»**

info.ukraine@honeywell.com

У даній статті описана навчальна система для практичної підготовки спеціалістів у галузі автоматизації процесів керування на базі обладнання фірми Honeywell.

Ключові слова: прикладна теорія керування, технологічний об'єкт керування, розподілена система керування, стратегія керування

В данной статье описана учебная система для практической подготовки специалистов в области автоматизации процессов управления на базе оборудования фирмы Honeywell.

Ключевые слова: прикладная теория управления, технологический объект управления, распределенная система управления, стратегия управления

This article describes the educational system for practical training of specialists in the automation of control processes based on the Honeywell equipment.

Keywords: applied theory of control, technological object of control, distributed control system, control strategy

Вступ

У 2013 році на кафедрі кібернетики хіміко-технологічних процесів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» був відкритий спільний НТУУ «КПІ» – «Хоневелл Україна» учебово-прикладний Центр розробки стратегій керування хіміко-технологічними процесами.

Поряд із теоретичною частиною процесу навчання фахівців в області автоматизації технологічних процесів важливу роль відіграють практичні навички роботи із сучасним обладнанням. Створений навчальний Центр дозволить майбутнім фахівцям із комп'ютерно-інтегрованих технологій одержати необхідний практичний досвід роботи в реальних виробничих умовах. Для цієї мети використовуються мікропроцесорні контролери компанії Honeywell, що входять до складу розподіленої системи керування Experion PKS [1].

Постановка задачі

На базі створеного центра можуть виконуватись теоретичні дослідження об'єкта регулювання й розроблення системи автоматичного керування [2], можливо також наочно відстежити процес керування реальним об'єктом за заданим законом, зрівняти реальну картину поведінки технологічного комплексу із моделюваною, оцінити ступінь адекватності моделі, виявити невраховані при моделюванні залежності.

Усім поставленим вимогам відповідають мікропроцесорні контролери, які широко використовуються в сучасному виробництві. Вони компактні, являють собою закінчений автономний апарат і можуть реалізувати практично будь-який закон регулювання.

Прикладне програмне забезпечення дозволяє створювати різні алгоритми керування технологічним процесом, інтерфейс користувача, зберігати відомості про процес регулювання у базі даних, відображати тренди змінних стану процесу й багато іншого.

Вирішувати ці та інші суміжні завдання в рамках лабораторних і практичних занять дозволяє впроваджена на кафедрі КХТП розподілена система керування Experion PKS фірми Honeywell.

Загальна характеристика системи Experion PKS

Дана система призначена для побудови стратегій керування технологічними процесами й відпрацювання навичок конфігурування систем та їх налагодження. Запропонована система дозволяє підвищити рівень підготовки технологів і фахівців з автоматизації шляхом використання контролера C200 компанії Honeywell і спеціального програмного забезпечення, яке використовується на багатьох сучасних підприємствах. Структура навчальної системи, реалізованої в навчальному Центрі НТУУ «КПІ» - «Хоневелл Україна», представлена на рис. 1.

Учбова система складається з наступних основних частин: резервованого та нерезервованого контролерів C200 компанії Honeywell; сервера із операційною системою Windows Server 2000 і програмним забезпеченням Experion PKS та десяти робочих станцій.

У якості ТОК у навчальному Центрі використовуються такі імітаційні об'єкти керування, як піч для нагріву технологічної суміші та проточна ємність із двома входними та одним вихідним потоками.

Опис об'єктів керування

Перший об'єкт представляє собою піч для нагріву технологічної суміші. Принципова схема об'єкта регулювання представлена на рис. 2.

Вимірювано вихідною величиною є температура суміші на виході апарату у ($^{\circ}\text{C}$). Керуючим впливом – ступінь відкриття клапана подачі тепла до печі (%). Параметр стану: температура суміші на виході апарату – x ($^{\circ}\text{C}$).

Метою керування для цього об'єкта може бути:

- підтримка заданого температурного режиму печі;
- стабілізація одного з параметрів на заданому рівні.

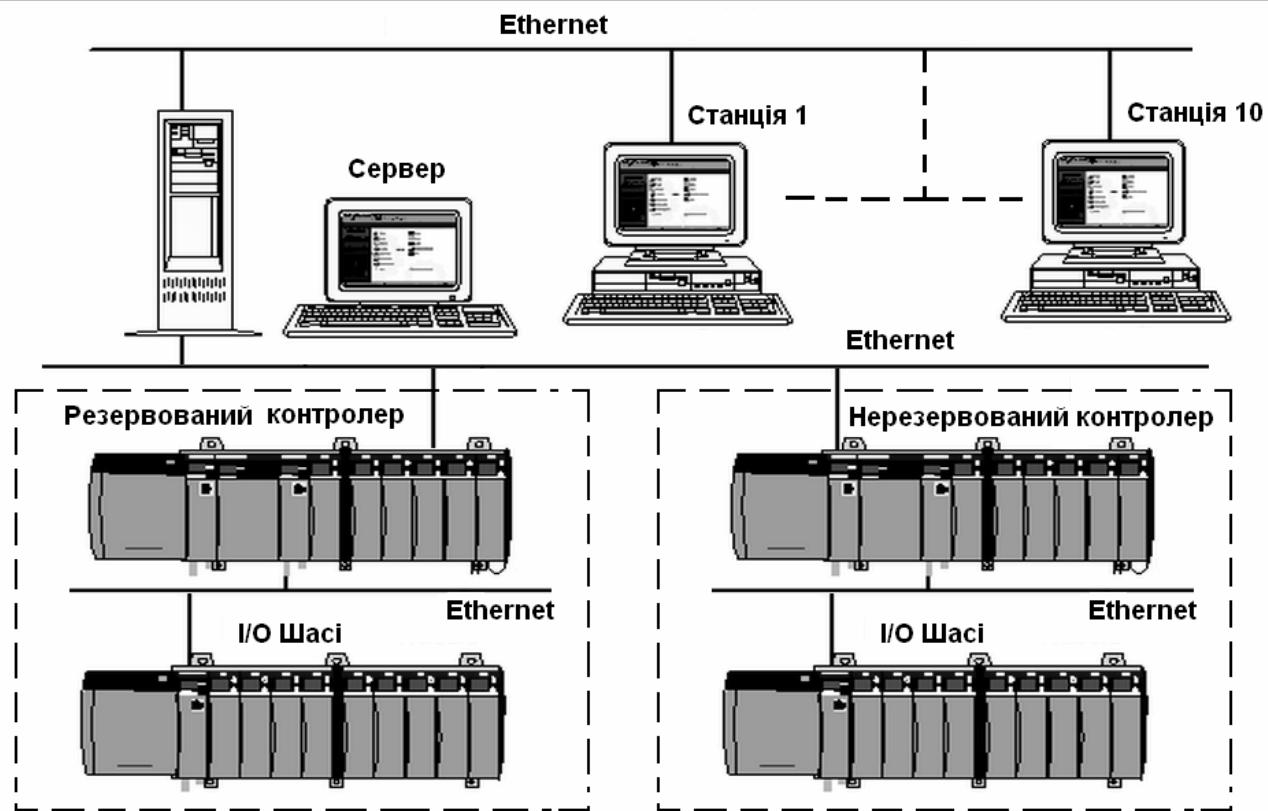


Рис. 1. Узагальнена архітектура навчальної системи Expeion PKS

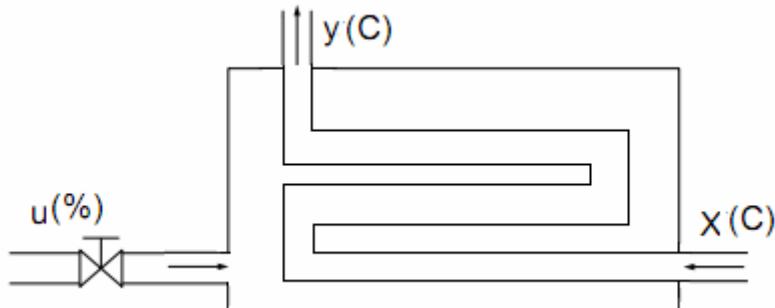


Рис. 2. Піч для нагріву технологічної суміші

Другий об'єкт являє собою ємність із двома вхідними потоками речовини й одним вихідним [3]. Утворена суміш вільно витікає з отвору в дні ємності (рис. 3).

Для даного об'єкта була розроблена математична модель у вигляді системи нелінійних диференційних рівнянь стану та алгебраїчних рівнянь виходу. Загальний вигляд моделі у векторній формі представлений наступним чином:

$$\begin{cases} \dot{\bar{X}} = \bar{F}(\bar{X}, \bar{U}), & \bar{X}(0) = \bar{X}_0 \\ \bar{Y} = G(\bar{X}) \end{cases}$$

де $\bar{X} = (x_1, x_2, x_3)^T$ – вектор параметрів стану; $\bar{U} = (u_1, u_2)^T$ – вектор параметрів керування; $\bar{Y} = (y_1, y_2)^T$ – вектор вихідних змінних.

Праві частини цих рівнянь є компонентами нелінійних векторів-функцій $\bar{F}(\bar{X}, \bar{U})$ та $G(\bar{X})$.

Вимірювані вихідні величини – рівень у ємності y_1 (м) і густина вихідного потоку y_2 (кг/м³). Керуючі впливи – витрати компонентів А та В - u_1, u_2 (кг/год).

КОМП'ЮТЕРНО - ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ В БАГАТОРІВНЕВІЙ ВИЩІЙ ОСВІТІ

Параметри стану: концентрація компонента А в суміші - x_1 (%); концентрація компонента В у суміші - x_2 (%); температура суміші - x_3 (°C).

Метою керування для таких об'єктів можуть бути:

- підтримка заданого рівня в ємності;
- підтримка заданого складу вихідного потоку;
- стабілізація одного із параметрів;
- інше.

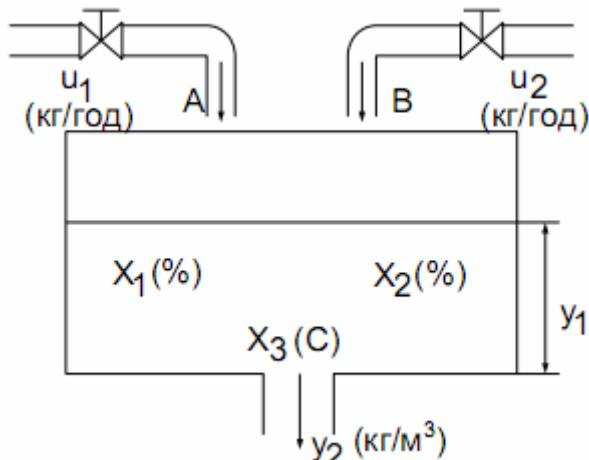


Рис. 3. Ємність із двома вхідними потоками

У якості програмних засобів моделювання для учебових стендів був використаний продукт Experion PKS компанії Honeywell, що є одним із основних програм, які входять до пакету Experion PKS – середовище програмування контролера Control Builder («Побудовник керування» – СВ).

Середовище програмування контролера Control Builder

У Control Builder програмується середовище реалізації керування (Control Execution Environment – CEE), модулі керування (Control Module – (CM)) і модулі входу/виходу (IOM). Необхідні модулі керування та модулі входу/виходу зв'язуються із середовищем реалізації керування, яка потім завантажується у контролер і формує алгоритм керування об'єктом.

Стратегія керування ТОК міститься у модулі керування. Модуль керування складається із типових функціональних блоків (FB), розташованих у бібліотеці блоків Control Builder. Програмування модуля керування зводиться до вибору необхідних для розв'язку поставленого завдання функціональних блоків, установленню зв'язків між ними й налаштуванні конкретних значень параметрів цих блоків [4].

Стратегії керування об'єктами

При створенні модулів керування розглянутими технологічними об'єктами використані наступні функціональні блоки.

Блок аналогового вхідного каналу (Analog Input Channel – AICCHANNEL), пов'язаний з модулем аналогового входу контролера, що приймає сигнал у діапазоні 4÷20 mA та у відцифрованій формі передає його до блоку AICCHANNEL, який, у свою чергу, переводить його у діапазон 0÷100 % шкали.

Блок збору даних (Data Acquisition – DATA ACQ), що дозволяє переводити сигнали, що видаються блоком AICCHANNEL у діапазоні 0÷100 %, у фізичні величини.

КОМП'ЮТЕРНО - ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ В БАГАТОРІВНЕВІЙ ВИЩІЙ ОСВІТІ

Блок допоміжних обчислень (Auxiliary Calculation – AUXCALC), що проводить із вхідними параметрами арифметичні або логічні операції, заздалегідь задані користувачем.

Алгоритм розв'язку математичної моделі ТОК реалізований за допомогою блоків AUXCALC.

Блок пропорційно-інтегрально-диференціального регулятора (proportional-integral-derivative – PID), що здійснює регулювання за ПД-законом.

Він реалізує ідеальну форму обчислення частин ПД алгоритму. Блок ПД має два аналогові входи: змінна процесу (process variable – PV) та завдання (set point – SP). Різниця між значенням змінної процесу та завданням являє собою помилку, на підставі якої в блоці ПД обчислюється керуючий вихід (output – OP), який повинен звести помилку до нуля.

Блок аналогового вихідного каналу (Analog Output Channel – AOCHANNEL), пов'язаний з модулем аналогового виходу контролера, що й видає сигнал у стандартному діапазоні 4÷20 mA.

Задача стабілізації рівня в ємності та температури в печі реалізуються модулями керування, структурні схеми яких представлені на рис. 4.

На входи блоків AICHANNEL1 і AICHANNEL2 (рис. 4 а) надходять струмові сигнали щодо ступеня відкриття вентилів (початкові рівні).

Блоки AUXCALC1 та AUXCALC2 реалізують математичну модель ємності із двома входами.

На вхід блоку AICHANNEL (рис. 4 б) надходить сигнал про ступінь нагріву суміші (початкова температура), а блок AOCHANNEL, у свою чергу, подає сигнал про закриття/відкриття клапана подачі гарячого повітря в піч.

Перспективи використання стенда в навчальному процесі

Використання розробленого комплексу дозволить студентам не тільки розібратися в принципах побудови стратегій керування на базі мікропроцесорної техніки, але й ефективно діяти в робочих умовах, які постійно змінюються.

Схема стенда передбачає можливість заміни імітаційної частини реальними органами регулювання, вимірювальними приладами і т.д., наприклад, введенням серводвигунів, що здійснюють зміну струму у вхідних ланцюгах шляхом зміни положення рухомих контактів змінних опорів.

У ПО Experion PKS передбачена можливість оновлення програм, що дає забезпечити постійне удосконалення середовища керування контролером, що відповідає сучасним вимогам до засобів автоматизації.

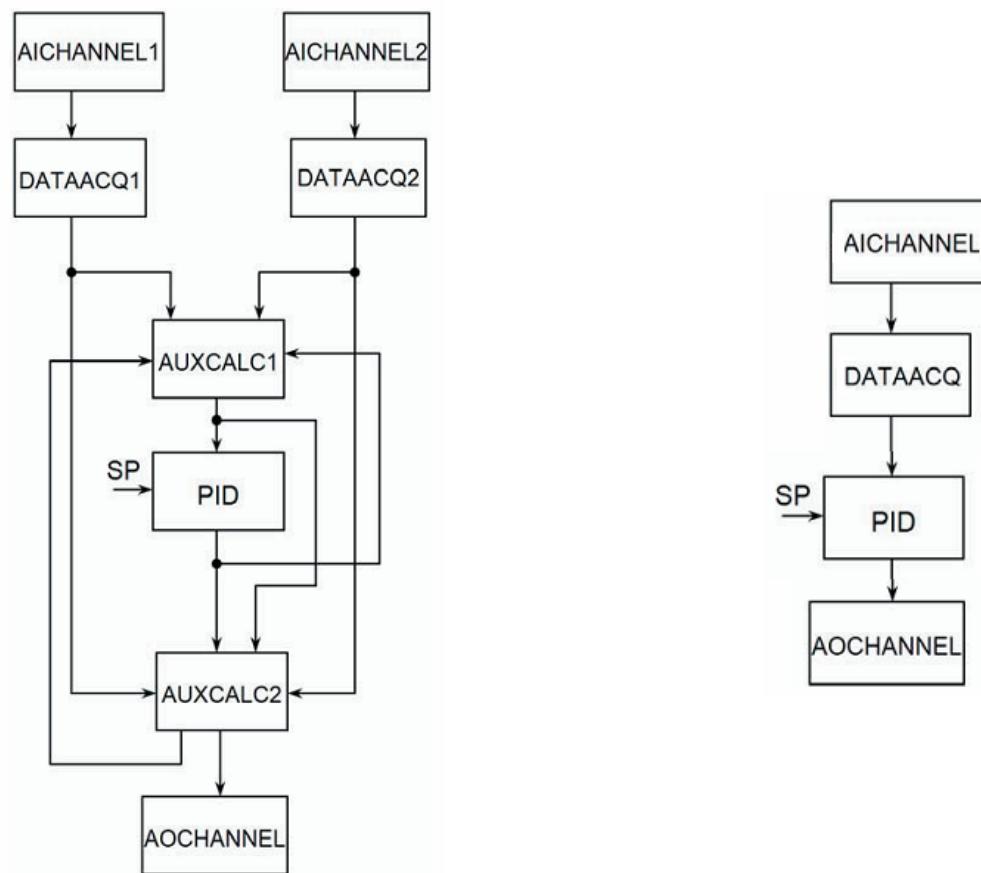
Досі розглядався випадок, коли метою регулювання було лише підтримка рівня суміші в ємності. Надалі за допомогою розробленого стенда можливий розв'язок більш наближених до конкретних виробничих умов завдань, наприклад – підтримка заданих складу й рівня суміші шляхом введення в схему регульованого клапана на другому трубопроводі.

Використання графічних екранів Display Builder пакета, що входить до складу, Experion PKS, дозволить відтворити інформацію про стан системи (стенда) у більш доступній і наочній формі, спрощуючи спостереження за процесом регулювання.

Крім програмного забезпечення, призначеного для керування технологічним процесом за допомогою контролера, компанією Honeywell розроблені потужні системи для моделювання технологічного процесу, такі як Unisim. Дані системи

КОМП'ЮТЕРНО - ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ В БАГАТОРІВНЕВІЙ ВИЩІЙ ОСВІТІ

дозволяє створювати моделі складних технологічних об'єктів, максимально наблизжені до реальних систем.



Пророблена на кафедрі кібернетики хіміко-технологічних процесів робота спільно із представниками компанії Honeywell зі створення моделей хіміко-технологічних об'єктів, сучасне програмне та апаратне забезпечення, подальше співробітництво з науковими центрами в області автоматизації та підприємствами дозволить створити на базі кафедри потужний віртуальний тренажер для максимального об'єктивного дослідження реальних технологічних процесів сучасних підприємств і способів регулювання такими процесами. Інформація та досвід, які можна буде одержати на такому тренажері, стануть істотним внеском у навчання майбутніх фахівців в області автоматизації хіміко-технологічних процесів і можуть бути використані на проведенні.

Література

1. Подъяпольский С.В. Распределенная система управления нового поколения Experion PKS фирмы Honeywell [Текст] / С.В. Подъяпольский, А.В. Родионов, Л.Р. Соркин (фирма Honeywell) // Промышленные АСУ и контроллеры. – 2005. – № 09. – С. 1-6.
 2. Земляк, Є.М. Автоматизоване моделювання безперервних та періодичних процесів і систем [Текст]: навч, посібник / Є.М. Земляк, Г.О. Стуюха. – К.: НМК ВО, 1992. – 144 с. – ISBN 5-7763-1282-5.

КОМП'ЮТЕРНО - ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ В БАГАТОРІВНЕВІЙ ВИЩІЙ ОСВІТІ

3. Медведєв, Р.Б. Керування хіміко-технологічними процесами [Текст]: навч, посібник / Р.Б. Медведєв. – К.: ІСДО, 2012. – 160 с.
4. Компьютерный тренажер для обучения операторов установки производства аммиака [Текст] / В.М. Дозорцев, Р.А. Владов, Д.Ю. Федоренко, В.В. Янишпольский // Компьютерное моделирование в химии и технологиях: тез. докл. науч.-практ. конф. (май 2000) – Черкаси: Видавництво «Черкаський ЦНТЕІ», 2008 – С. 160-165.

УДК 378

ПІДГОТОВКА МАГІСТРІВ НАПРЯМКУ СТАЛОГО РОЗВИТКУ ЗГІДНО З УКРАЇНСЬКО-НОРВЕЗЬКИМ ПРОЕКТОМ EURASIA

Бугаєва Л.М., Бойко Т.В., Джигирей І.М., *Стертен Ю., Семенюта О.О.

ПОДГОТОВКА МАГИСТРОВ ПО НАПРАВЛЕНИЮ УСТОЙЧИВОЕ РАЗВИТИЕ СОГЛАСНО УКРАИНСКО-НОРВЕЖСКОМУ ПРОЕКТУ EURASIA

Бугаєва Л.Н., Бойко Т.В., Джигирей И.М., *Стертен Ю., Семенюта А. А.

MASTER TRAINING ON SUSTAINABLE DEVELOPMENT ACCORDING TO THE UKRAINIAN-NORWEGIAN PROJECT EURASIA

Bugaieva L., Boyko T., Dzhygyrey I., *Sterten J., Semenyuta A.

НТУУ «КПІ»

bugaeva_l@ukr.net

*Gjovik University College, Norway

jo.sterten@hig.no

У статті представлено результати діючого українсько-норвезького проекту EURASIA, головним напрямком якого є навчання магістрів за спеціальністю «Сталій виробництво». Представлені основні методики і засоби навчання. Викладено досвід дворічної роботи українських студентів і викладачів НТУУ «КПІ» з університетською коледжем м. Йовік (Норвегія).

Ключові слова: стале виробництво, підготовка магістрів, дистанційне навчання, гнучка методика

В статье представлены результаты действующего украинско-норвежского проекта EURASIA, главным направлением которого является обучение магистров по специальности «Устойчивое производство». Представлены основные методики и средства обучения. Изложен опыт двухлетней работы украинских студентов и преподавателей НТУУ «КПИ» с университетским колледжем г. Йовик (Норвегия).

Ключевые слова: устойчивое производство, подготовка магистров, дистанционное обучение, гибкая методика

The article presents the results of the current Ukrainian-Norwegian project EURASIA, the main focus of which is to train master's degree on "sustainable production". The basic teaching

КОМП'ЮТЕРНО - ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ В БАГАТОРІВНЕВІЙ ВИЩІЙ ОСВІТІ

methodologies and resources are presented. There is the experience of two years of work Ukrainian students and teachers of NTUU "KPI" with Gjovik University College (Norway).

Keywords: sustainable manufacturing, masters training, distance learning, flexible technique

За останні роки парадигма сталого розвитку (СР) набула актуальності на всіх рівнях від регіональних до глобального світового. Зараз діє й розробляється багато програм на державному рівні, що відповідають критеріям СР. Особлива увага приділяється формуванню відповідної свідомості та обізнаності членів суспільства, без яких неможливо рішення проблем СР. Таке формування може починатись з дитинства, але в повному масштабі воно повинно здійснюватись при навчанні у ВНЗ. Ідеї сталого розвитку в першу чергу мають бути присутні у більшості навчальних дисциплінах ВНЗ. СР може викладатися в окремому курсі та навіть бути основою напрямку підготовки. Нажаль, в Україні такої спеціальності в переліку спеціальностей немає.

В даний час існує міжнародний досвід магістерської підготовки за спеціальністю «Стале виробництво». Кафедра кібернетики хіміко-технологічних процесів Національного технічного університету України «КПІ» приймає участь у міжнародному норвезько-українському проекті EURASIA CREA-2011/10023, що присвячений впровадженню магістерської підготовки за спеціальністю «Sustainable manufacturing» для студентів НТТУ «КПІ» та університету м. Йовик (Норвегія).

Згідно із програмою цього проекту передбачається навчання магістрів за напрямком «Стале виробництво» на протязі двох років (120 кредитів). Групи студентів, що навчаються за цією програмою, складаються із норвезьких та іноземних студентів, до складу яких входять й студенти КПІ. Українські студенти перший рік навчаються у Норвегії, де отримають стипендію за рахунок проекту, а другий рік навчаються в Україні дистанційно. Навчання здійснюється на базі новітніх інформаційних технологій в норвезькому центрі дистанційного навчання, що був створений на кафедрі кібернетики хіміко-технологічних процесів НТТУ «КПІ», оскільки саме ця кафедра є головним виконувачем проекту.

Навчання магістрів сфокусовано на отримання знань із сталого виробництва, а саме на екологічній, соціальній та економічних складових сталого виробничого процесу через оцінювання життєвого циклу продуктів та ін. Незважаючи на розгляд проблем сталого розвитку в міжнародному масштабі, студенти мають навчитись розглядати та вирішувати проблеми сталого виробництва в рамках обраного регіону. Університет м. Йовик співпрацює із Норвезьким експертним центром (Norwegian Centre of Expertise - NCE) Raufoss, який забезпечує індустріальну платформу для виконання магістерських досліджень, їх напрямок та наповнення.

Після навчання в магістратурі за вищевказаною програмою студенти будуть володіти сучасними знаннями в галузі сталих виробництв, впливати на рішення задач промислової економіки, екології та соціальні аспекти з позицій сталого розвитку.

Згідно з програмою перший семестр студенти вивчають наступні предмети:

1. Scientific Methodology (5 ECTS)
2. Philosophies of Social Science (5 ECTS)
3. Sustainable Development (10 ECTS)
4. Management and Leadership for Sustainability (10 ECTS)

Оскільки навчання ведеться англійською мовою назви курсів також наведено мовою оригіналу.



Рис. 1. Відкриття норвезького центру дистанційного навчання в КПІ
(крайній зліва посол Норвегії в Україні Дж.Е. Фредриксон,
далі перший проректор НТУУ «КПІ» Ю.І.Якименко,
координатор проекту Ю. Стерн, співробітники кафедри КХТП,
крайній справа координатор від фінансуючої норвезької організації SIU О. Борн)

Курс Sustainable Development (Сталий розвиток) був розроблений викладачем кафедри кібернетики хіміко-технологічних процесів (одним з авторів цієї презентації) Джигирей І.М. й згідно із методикою навчання, про яку буде сказано нижче, викладений на сайті Університету м.Йовік.

В другому семестрі магістрами вивчаються курси:

1. Quality and Risk Management (10 ECTS)
2. Sustainable Product development and Life Cycle Assessment (10 ECTS)
3. Information Systems Strategy (10 ECTS)

Якщо в перших двох семестрах закладається базис магістерської підготовки, то надалі студенти мають заглибити свої знання із сталого розвитку. Тому в третьому семестрі від студентів вимагається вивчення курсів:

1. Sustainable Manufacturing Systems (10 ECTS)
2. Project work (10 ECTS)

Крім обов'язкових дисциплін є ще один курс об'ємом 10 кредитів за вибором студента із переліку:

1. Sustainable Manufacturing Technology
2. Wireless Industrial Communication
3. Knowledge Management for Sustainability
4. Renewable Energy Technology
5. Sustainable Building Production

Проект EURASIA було започатковано в 2011 році. Перший набір українських студентів відбувся минулой осені й в теперішній час вони є студентами другого року

КОМП'ЮТЕРНО - ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ В БАГАТОРІВНЕВІЙ ВИЩІЙ ОСВІТІ

навчання в магістратурі. Викладачі КПІ провели курс «Сталий розвиток» для магістрів першого року навчання в університеті м. Йовік минулого року й розпочали новий семестр цього навчального року.

Як було сказано раніше, в університеті м. Йовік використовується гнучка методика навчання «flexible». Склад навчальних груп магістрів для українських ВНЗ дещо незвичний - група складається з full-time та part-time студентів. За використовуваною гнучкою методикою всі навчальні матеріали з курсу заздалегідь розміщаються на сайті університету (см. рис.2) й студенти повинні з ними ознайомитись до початку аудиторних занять.

На протязі семестру норвезькими викладачами провадиться 3-4 консультації з курсу «Сталий розвиток» для роз'яснення питань, що виникають при дистанційному ознайомленні із матеріалами лекцій. Аудиторні заняття проходять у вигляді семінарів, одного одноденного ознайомчого, й двох повноцінних трохденних. Під час цих семінарів матеріал лекцій не викладається повністю – передбачається, що студенти вже з ним ознайомились через Інтернет. Тому надається короткий огляд кожної лекції, далі йде дискусія за її тематикою, після чого студенти виконують індивідуальні завдання або завдання для малих груп, результатом яких найчастіше є коротка презентація з розглянутих в лекції питань. За день семінару зазвичай розглядається 4 лекції, що найчастіше утворюють один тематичний модуль (в курсі «Сталий розвиток» їх 5) й відповідно виконується декілька практичних завдань. Під кінець лектор робить висновки за темою модуля та проводить підсумкову дискусію. Семінари в університеті м. Йовіка проводяться очно українськими викладачами НТУУ «КПІ», що задіяні в проекті EURASIA.

Крім вивчення теоретичного матеріалу, згідно навчальному плану студенти мають виконати декілька обов'язкових індивідуальних робіт або робіт в невеликій групі (3-4 студента), що повинні бути оцінені викладачами НТУУ «КПІ» до заздалегідь визначеного терміну. Ця процедура подання роботи та її оцінювання виконується дистанційно між семінарами й в разі схвалення виконаного завдання надає студенту дозвіл на складання іспиту. Слід зауважити, що іспит також складається через систему дистанційного навчання, для чого студентам надається 12 годин в визначений день на при кінці семестру.

Всі методичні та керуючі матеріали з курсів розміщаються на сайті, крім того в разі необхідності провадяться індивідуальні скайп-консультації українських викладачів з приводу виконання індивідуальних завдань із всіма студентами групи. З тих же питань широко використовується електронне листування для подання чернеток виконаних робіт з метою їх корегування.

Проведення дискусій в групі магістрів показало, що українські студенти найчастіше є найбільш обізнані та займають більш активну громадську позицію в СР ніж норвезькі або іноземні студенти, що представляють різні країни.

КОМП'ЮТЕРНО - ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ В БАГАТОРІВНЕВІЙ ВИЩІЙ ОСВІТІ

The screenshot shows the Fronter LMS interface for the course 'TOL4041 Sustainable development'. The top navigation bar includes links for 'fronter', 'Rooms', 'Tools', 'Online (0)', and 'Ljudmix'. A sidebar on the left contains icons for Home, Groups, Courses, Files, and News. The main content area displays course information, including 'General information', 'Short course introduction', 'Support literature', and 'Teacher introduction / contact information'. On the right, there's a circular icon with various symbols related to the course, a 'Create news' button, and a message 'No news yet'. Below the main content is a table with five modules:

Module 1 Common items on sustainable development	Module 2 Sustainable development assessment	Module 3 Climate change items	Module 4 Technological dimension of sustainable development	Module 5 Sustainable resource management for inclusive green growth
---	--	----------------------------------	--	--

Рис. 2. Головна сторінка навчальної дисципліни «Сталий розвиток» на навчальному сайті університету м.Йовік (Fronter)

Це нас українських викладачів дійсно надихає й викликає почуття гордості за нашу українську молодь. Хотілось би, щоб наш «норвезький» досвід став би в пригоді при підготовці спеціалістів для сталого розвитку й в Україні.

УДК 004.65

ПОРІВНЯННЯ ЗАСОБІВ ПЕРЕВІРКИ ОБМЕЖЕНЬ У РЕЛЯЦІЙНИХ СУБД

Помернюк М. С., Безносик О. Ю.

СРАВНЕНИЕ СРЕДСТВ ПРОВЕРКИ ОГРАНИЧЕНИЙ В РЕЛЯЦИОННЫХ СУБД

Помернюк М. С., Безносик А.Ю.

COMPARISON OF THE TOOLS FOR CONSTRAINTS CHECKING IN THE RELATIONAL DATABASES

Pomernyuk M., Beznosyk O.

Національний технічний університет України «КПІ»

o.beznosyk@gmail.com

В даній статті розглядається ефективність застосування різних механізмів перевірки обмежень в реляційних базах даних на прикладі СУБД SQLServer, SQLite та PostgreSQL. Для перевірки обмежень використовуються стандартні засоби СУБД (процедура CHECK) та тригери. Порівнюються результати, отримані в різних операційних системах. Наводяться висновки щодо доцільноти використання тих чи інших засобів в залежності від СУБД, що використовується, типів даних, що перевіряються, та кількості одночасних перевірок.

Ключові слова: СУБД, тестування, тригери, обмеження-перевірка CHECK

В данной статье рассматривается эффективность применения различных механизмов проверки ограничений в реляционных базах данных на примере СУБД SQLServer, SQLite и PostgreSQL. Для проверки ограничений используются стандартные средства СУБД (процедура CHECK) и триггеры. Сравниваются результаты, полученные в разных операционных системах. Приводятся выводы о целесообразности использования тех или других средств в зависимости от используемой СУБД, типов проверяемых данных и количества одновременных проверок.

Ключевые слова: СУБД, тестирование, триггеры, ограничение-проверка CHECK

This article deals with the issue of effectiveness of using different tools for constraints checking in the relational databases such as SQLServer, SQLite and PostgreSQL. The regular database tools (CHECK procedure) and triggers are being used to check the constraints. The results got in the different operating systems are being compared. The conclusions on appropriateness of using different tools depending on databases being used, data types being checked and a number of simultaneous tests are given.

Keywords: database, testing, triggers, constraint-checking CHECK

Вступ

Продуктивність є одним з найважливіших показників будь-якого програмного продукту. Саме вона визначає вартість та швидкодію програми. Метою будь-якого програміста є збільшення продуктивності створюваного додатка, використовуючи

засоби-аналоги з меншим часом виконання. Зокрема, якщо говорити про бази даних, однією з найважливіших їх властивостей є цілісність даних, що забезпечує коректність та валідність збережених даних в будь-який момент часу [1]. Цілісність даних підтримується за допомогою обмежень, які можуть бути реалізовані як штатними засобами СУБД, так і за допомогою тригерів [2,3].

Опис поставленого завдання

У літературі стверджується, що обмеження-перевірка CHECK, реалізоване штатними засобами СУБД, працює швидше ніж тригер, що перевіряє те ж саме [4-6].

Тригер – це спеціальний вид збережених процедур, які спрацьовують на певні події в таблиці. Тригер пов'язується з певною таблицею і найчастіше виконує захисну роль для даних.

Існують три події, на які можуть реагувати тригери – додавання, зміна та вставка даних, тобто тригер реагує на будь-які спроби вплинути на дані. Коли відбувається спроба вставки, оновлення або видалення даних у таблиці, і для цієї дії оголошений тригер, він викликається автоматично. Його не можна обійти. На відміну від вбудованих процедур, тригери не можуть викликатися безпосередньо і не отримують та не приймають параметри.

Основна перевага тригерів полягає в тому, що вони можуть містити логіку, що виконується комплексно. Вони дозволяють:

- робити каскадні зміни залежних таблиць у базі даних, забезпечуючи більш складну цілісність даних, ніж стандартна перевірка обмежень CHECK;
- оголошувати індивідуальні повідомлення про помилки;
- містити не нормалізовані дані;
- порівнювати стан даних до і після зміни.

На відміну від обмеження CHECK, тригери можуть посилатися на поля в іншій таблиці [2].

Враховуючи певні переваги використання тригерів та зважаючи на велику кількість різних СУБД, що мають суттєві відмінності як з точки зору архітектури, так і призначення, а також беручи до уваги, що за допомогою обмежень можуть перевірятися дані різних типів (чисельні, строкові значення, дати тощо), доцільним є проведення досліджень, пов'язаних з порівнянням швидкодії обмежень-перевірок, що реалізовані за допомогою штатних засобів різних СУБД та за допомогою тригерів.

Проведення експерименту

Порівняння продуктивності перевірки обмежень, що реалізована за допомогою штатних засобів СУБД (процедура CHECK) і за допомогою тригера, здійснювалося для СУБД SQLServer та PostgreSQL на комп'ютері Dell Inspiron 1545 (процесор: Intel Pentium Dual Core T4200 2100 МГц; частота шини: 800 МГц; кеш 2-го рівня: 1024 Кб; ОЗУ: DDR2 2048 Мб) з операційною системою Windows XP і для СУБД SQLite в операційній системі Android.

Для проведення експериментів використовувалася одна таблиця з бази даних, для якої було реалізовано 5 видів обмежень:

- перевірка поля на позитивне значення;
- перевірка поля на відповідність регулярному виразу;
- перевірка обмежень для двох полів одночасно;
- перевірка трьох строкових полів на відповідність довжині в 20 символів;

— перевірка обмежень для всіх полів.

Для заповнення таблиці тестовими даними було виконано 10000 запитів INSERT. Кожне з реалізованих за допомогою CHECK і тригера обмежень тестиувалось по п'ять разів за допомогою базового набору тестових даних. Таким чином, час, витрачений на перевірку обмеження, обчислювався як усереднене значення п'яти вимірів.

Практичні результати

Досліджуючи продуктивність обмеження CHECK, реалізованого штатними засобами СУБД SQLServer і за допомогою тригера, можна дійсно переконатися, що обмеження CHECK працює швидше ніж тригер, який перевіряє те саме. Результати експериментів наведено в табл. 1 і на рис. 1.

Подібні результати було отримано і для бази даних SQLite (табл. 1, рис. 2).

Але порівняння продуктивності обмеження CHECK, реалізованого штатними засобами СУБД і за допомогою тригера для тієї ж таблиці і аналогічного набору тестових даних для бази даних PostgreSQL, показали істотно інші результати. Як і в попередніх випадках, результати експериментів наведено в табл. 1 і на рис. 3.

Як видно з отриманих результатів, продуктивність тригерів значно зростає, якщо тригер задіяний для перевірки більш ніж трьох обмежень. Такий результат експериментів суперечить твердженням, що недоліком тригера є те, що він завжди працює повільніше обмежень CHECK.

Подібна відмінність у результатах експерименту для розглянутих СУБД, можливо, може бути пояснена тим, що PostgreSQL з самого початку розроблялася як база з великим числом налаштувань і більш точною відповідністю стандарту. PostgreSQL вважається найдосконалішою СУБД, що поширюється на умовах відкритих вихідних текстів. У PostgreSQL реалізовано багато можливостей, зазвичай присутніх тільки в комерційних СУБД, таких як DB2 і Oracle. PostgreSQL має ряд налаштувань, які підвищують швидкість доступу: парціальні індекси; компресія даних; виділення пам'яті; покращений кеш тощо [7].

Для того, щоб переконатися, що продуктивність тригерів дійсно зростає з кількістю обмежень, що перевіряються, практичні експерименти з базою даних PostgreSQL проводилися також на більш потужному комп'ютері Dell Vostro 3460 (процесор: Intel Core i3 2370M 2400 МГц; частота шини: 1333 МГц; кеш 3-го рівня: 3072 Кб; ОЗУ: DDR3 4096 Мб) з операційною системою Ubuntu 12.04. Як видно з результатів, наведених в табл. 2 і на рис. 4, тенденція ефективності використання тригерів в залежності від кількості обмежень, що перевіряються, зберігається і в цьому випадку.

Висновки

Таким чином, на підставі отриманих результатів практичних досліджень, можна зробити висновок, зокрема для бази даних PostgreSQL, що не завжди реалізація обмежень за допомогою тригерів працює повільніше, ніж за допомогою стандартної процедури CHECK. Отримані практичні результати показують, що продуктивність перевірки обмежень, реалізованої штатними засобами СУБД і за допомогою тригерів, залежить від бази даних, що використовується. Зокрема, для СУБД PostgreSQL при кількості задіяних обмежень більше трьох для їх перевірки рекомендується використовувати механізм тригерів.

Таблиця 1

Час перевірки обмежень

№	Приклад обмеження	Реалізація обмеження	Час, витрачений на перевірку обмеження в SQLServer, мс	Час, витрачений на перевірку обмеження в SQLite, мс	Час, витрачений на перевірку обмеження в PostgreSQL (Windows XP), мс	Час, витрачений на перевірку обмеження в PostgreSQL (Ubuntu 12.04), мс
1	Перевірка поля на позитивне значення	a CHECK	65,8	112,6	265,8	86,6
		b TRIGGER	545,2	1332,8	290,6	104,0
2	Перевірка поля на відповідність регулярному виразу	a CHECK	92,4	258,2	196,6	99,8
		b TRIGGER	662,8	1467,6	427,8	102,3
3	Перевірка двох попередніх обмежень одночасно	a CHECK	92,2	343,2	507,5	142,4
		b TRIGGER	704,2	1657,4	181,0	88,0
4	Перевірка трьох строкових полів на відповідність довжині в 20 символів	a CHECK	99,2	407,0	714,4	237,2
		b TRIGGER	659,6	1762,8	387,0	132,4
5	Перевірка обмежень для всіх полів	a CHECK	485,0	723,2	1090,8	418,8
		b TRIGGER	1258,2	2398,8	476,5	203,6

Час, витрачений на перевірку

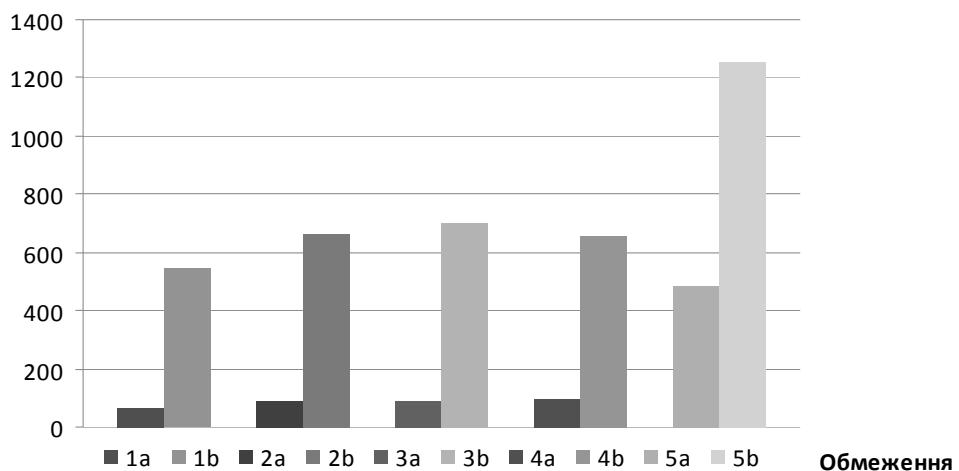


Рис. 1. Обмеження для бази даних SQLServer

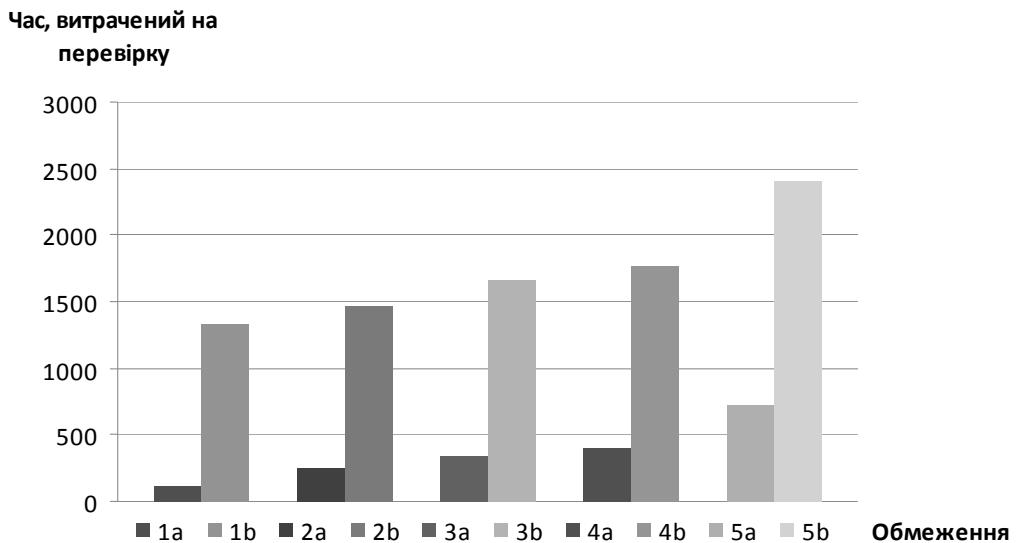


Рис. 2. Обмеження для бази даних SQLite

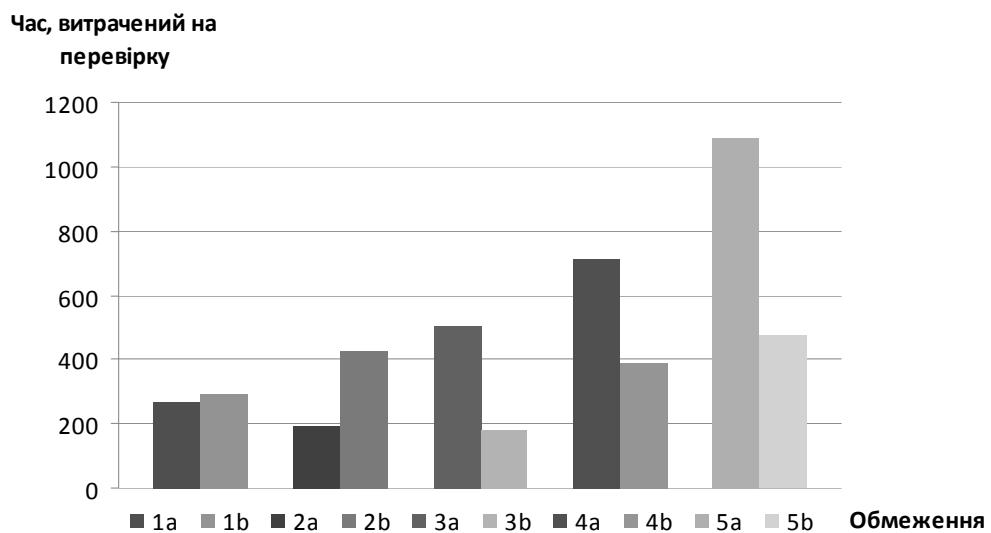


Рис. 3. Обмеження для бази даних PostgreSQL (Windows XP)

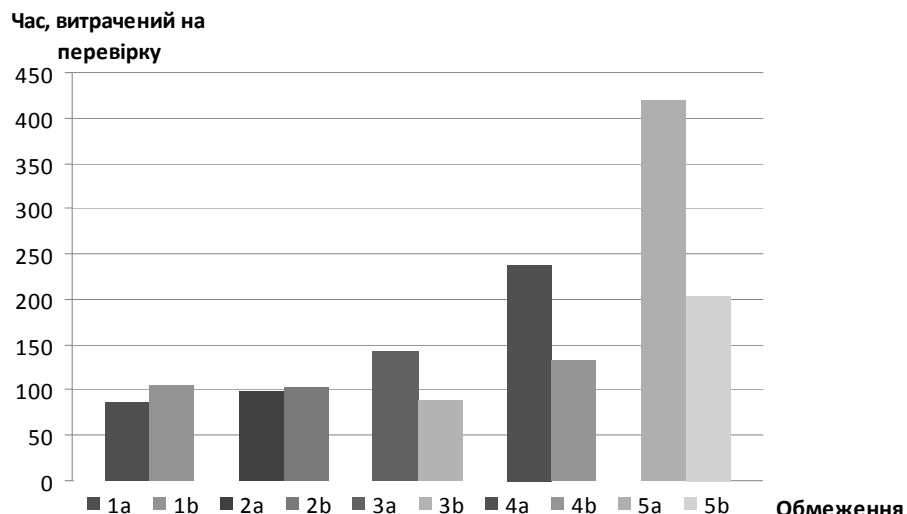


Рис. 4. Обмеження для бази даних PostgreSQL (Ubuntu 12.04)

Література

1. *Дейт, К.Дж.* Введение в системы баз данных [Текст] / К.Дж. Дейт. – М. : Вильямс, 2001. – 354 с.
2. *Кирилов, В.В.* Введение в реляционные базы данных [Текст] / В.В. Кирилов. – СПб. : БХВ-Петербург, 2008. – 451 с.
3. *Кузнецов, С.Д.* Базы данных [Текст] / С.Д. Кузнецов. – М. : Академия, 2012. – 496 с.
4. *Производительность триггеров* [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://blackball.lv/m/mag/read.aspx?id=27013>. – Дата доступа : 25.11.2014.
5. *Флёнov, M.* Transact-SQL [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://www.flenov.info/books.php?contentid=43>. – Дата доступа : 25.11.2014.
6. *MySQL and PostgreSQL* [Електронний ресурс]. – Режим доступу : https://www.ibm.com/developerworks/ru/library/os-01_sql/. – Дата доступа : 25.11.2014.
7. *Уорсли, Дж.* PostgreSQL. Для профессионалов [Текст] / Дж. Уорсли, Дж. Дрейк. – СПб. : Питер, 2003. – 496 с.

УДК 378.1

**ДО ПИТАННЯ ПРО ПЛАНУВАННЯ НАВЧАЛЬНОГО ПРОЦЕСУ
ПІДГОТОВКИ БАКАЛАВРІВ ЗА НАПРЯМОМ «АВТОМАТИЗАЦІЯ ТА
КОМП'ЮТЕРНО-ІНТЕГРОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ»**

Бойко Т.В., Складаний Д.М.

**К ВОПРОСУ О ПЛАНИРОВАНИИ УЧЕБНОГО ПРОЦЕССА ПОДГОТОВКИ
БАКАЛАВРОВ ПО НАПРАВЛЕНИЮ «АВТОМАТИЗАЦИЯ И
КОМПЬЮТЕРНО-ИНТЕГРИРОВАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»**

Бойко Т.В., Складанный Д.Н.

**ON THE EDUCATIONAL PROCESS' PLANNING FOR BACHELORS IN
"AUTOMATION AND COMPUTER INTEGRATED TECHNOLOGIES"**

Војко Т.В., Skladannyy D.M.

**Національний технічний університет України «КПІ», м. Київ, Україна,
kxtp@list.ru**

Проаналізовано систему планування навчального процесу в частині дисциплін професійної та практичної підготовки бакалаврів за напрямом Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології. Як розширення структурно-логічної схеми, запропоновано ланцюгову схему планування таких дисциплін.

Ключові слова: вища освіта, планування навчального процесу

Проанализирована система планирования учебного процесса в части дисциплин профессиональной и практической подготовки бакалавров по направлению Автоматизация

КОМП'ЮТЕРНО - ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ В БАГАТОРІВНЕВІЙ ВИЩІЙ ОСВІТІ

и компьютерно-интегрированные технологии. Как расширение структурно-логической схемы, предложено цепную схему планирования таких дисциплин.

Ключевые слова: высшее образование, планирование учебного процесса

The system of the educational process' planning in the professional and practical training disciplines for Bachelors of Automation and Computer Integrated Technologies is analysed. The chain scheme planning such disciplines as aecursive structural and logical scheme is proposed.

Keywords: higher education, the educational process' planning

Вступ

Проблема планування навчального процесу по підготовці фахівців певного рівня вищої освіти є достатньо багатогранною. Проте нами вбачається два основних етапи такого планування. На першому важливому етапі у відповідності до освітньо-кваліфікаційної характеристики, визначається перелік дисциплін, які забезпечують засвоєння встановлених компетенцій і входять до програми підготовки. Перелік цих дисциплін закріплюється у вигляді нормативної та варіативної частини освітньо-професійної програми підготовки [1]. Результати цього етапу у переважній більшості випадків закріплюються як галузевий стандарт вищої освіти (ГСВО), який є обов'язковим до виконання.

На другому етапі перед розробниками навчальних планів підготовки постає проблема розподілення цих дисциплін по навчальних роках і семестрах підготовки. Тут слід врахувати не лише вимоги ГСВО, а і нормативні документи по плануванню навчального процесу у конкретному навчальному закладі.

Постановка задачі

Під час складання навчальних планів методичними документами з планування навчального процесу рекомендовано побудувати та дотримуватися структурно логічної схеми кредитових (змістових) модулів дисциплін. Така схема мала б відображати усі кредитові (змістові) модулі та зв'язки між ними. Проте, на нашу думку, такий підхід має ряд слабких місць, а саме:

- досвід показує, що зв'язків між модулями значно більше, ніж їх можна показати на схемі, а виділення саме основних зв'язків викликає певні труднощі;
- орієнтуючись на схему на завжди можна дати однозначну відповідь про те, у якому семестрі має викладається той чи інший модуль, відома лише послідовність їх викладання;
- включення у структурно логічну схему дисциплін усіх циклів підготовки робить її надто важкою для сприйняття.

У цій публікації ми пробуємо продемонструвати вдосконалення структурно логічної схеми на прикладі дисциплін професійної та практичної підготовки бакалаврів за напрямом Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології, які викладається на кафедрі КХТП НТУУ «КПІ»

Основний виклад матеріалу

У розширення структурно-логічної схеми підготовки фахівців нами пропонується застосувати принцип, який ми вирішили назвати ланцюговим. Суть цього принципу спробуємо пояснити на прикладі професійної та практичної підготовки бакалаврів з напрямом 6.050202. У відповідності до ланцюгового принципу спершу визначимо основні напрями – ланцюги – з якими здійснюються

КОМП'ЮТЕРНО - ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ В БАГАТОРІВНЕВІЙ ВИЩІЙ ОСВІТІ

підготовка. Для напряму підготовки Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології за програмою бакалавра, там ці напрями вбачаються такими:

1. Комп'ютерна та мікропроцесорна техніка.
2. Професійне користування комп'ютером і програмування.
3. Технічна база автоматизації.
4. Теоретичні основи автоматизації.
5. Об'єкти автоматизації відповідно до обраного профілю.

Пропонуємо наступне розподілення за цини ланцюгами дисциплін, що викладаються у відповідності до нормативної [2] та варіативної (курсивом) [3] частини галузевого стандарту вищої освіти заданого напряму підготовки (в дужках вказана кількість кредитів ECTS):

1. Комп'ютерна та мікропроцесорна техніка.
 - 1.1. Комп'ютерна техніка та організація обчислювальних робіт (6).*
 - 1.2. Електротехніка та електромеханіка (5).
 - 1.3. Електроніка та мікропроцесорна техніка (7).
 - 1.4. Основи комп'ютерно-інтегрованого управління та комп'ютерні мережі (3).*
2. Професійне користування комп'ютером і програмування.
 - 2.1. Комп'ютерні технології та програмування (10).
 - 2.2. Інформаційні системи та комплекси (6).*
 - 2.3. Прикладне програмне забезпечення (8,5).*
 - 2.4. Основи роботи з сучасними інтегрованими комплексами (6,5).*
 - 2.5. Основи комп'ютерно-інтегрованого управління та комп'ютерні мережі (3).*
3. Технічна база автоматизації.
 - 3.1. Метрологія, технологічні вимірювання та прилади (8).
 - 3.2. Технічні засоби автоматизації (8).
 - 3.3. Проектування систем автоматизації (8).
4. Теоретичні основи автоматизації.
 - 4.1. Теорія автоматичного керування (10).
 - 4.2. Автоматизація технологічних процесів та виробництв (7).
 - 4.3. Проектування систем автоматизації (8).
5. Об'єкти автоматизації відповідно до обраного профілю.
 - 5.1. Загальна хімічна технологія (7).*
 - 5.2. Типові виробничі процеси та обладнання процесів автоматизації (9).*
 - 5.3. Гідрогазодинаміка і тепло-, масообмін (10,5).*
 - 5.4. Ідентифікація та моделювання технологічних об'єктів (5).
 - 5.5. Системний аналіз складних хіміко-технологічних комплексів (7).*
 - 5.6. Методи штучного інтелекту та їх застосування в хімічній технології (2).*

Як видно з вищенаведеного розподілу, деякі дисципліни потрапили більше ніж у один ланцюг. Такі дисципліни скріплюють ланцюги між собою і забезпечують їх взаємну залежність.

При розподілі дисциплін у ланцюгах нами будуть враховуватися наступні обмеження:

- дисципліни циклу професійної та практичної підготовки мають викладатися у якомога старших семестрах;
- враховуючи наявність дисциплін циклів гуманітарної та природничої і математичної підготовки, загальний обсяг дисциплін професійної та практичної підготовки не може перевищувати:
 - 12 кредитів ECTS у 1-3 семестрах;

- 12 кредитів у 8 семестрі (вираховується практик і дипломне проектування);
- оптимальна кількість кредитів ECTS для дисципліни професійної та практичної підготовки за один семестр (обсяг одного кредитного модуля) – від 4 до 6, мінімально допустиме – 3;
- у кожному з ланцюгів має бути запропонована курсова робота або проект, на яку слід зарезервувати додатково 1 кредит ECTS.

Результати такого планування зведемо у таблицю 1. У дучках показана кількість кредитів для викладання дисципліни у даному семестрі.

Запропонований нами принцип, а нашу думку, має ряд переваг перед структурно логічною схемою. Перш за все він, чітко упорядковує дисципліни та змістові модулі дисциплін, по друге – дозволяє однозначно розставити їх по семестрах.

Висновки

Таким чином, нами пропонується вдосконалення структурно логічної схеми планування навчального процесу у частині дисциплін професійно-практичної підготовки, що дозволяє синхронізувати нормативну та варіативну частини стандарту вищої освіти. Запропоноване вдосконалення розглянуте та апробоване на прикладі напряму підготовки бакалаврів з напрямом 6.050202 – Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології. Одержані результати вбачаються нам перспективними.

Література

1. *Комплекс нормативних документів* для розроблення складових системи галузевих стандартів вищої освіти [Текст] / Міністерство освіти і науки України, Інститут інноваційних технологій і змісту освіти. – К.: Міністерство освіти і науки України 76 с.: іл., табл. – (Нормативний документ МОН України).
2. *Галузевий стандарт вищої освіти*. Освітньо-професійна програма підготовки бакалаврів за напрямом 6.050202 – Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології [Текст] / Міністерство освіти і науки України,. – К.: Міністерство освіти і науки України 8 с. : табл. – (Нормативний документ МОН України).
3. *Стандарт вищої освіти НТУУ «КПІ»*. Освітньо-професійна програма підготовки бакалаврів за напрямом 6.050202 – Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології [Текст] / Національний технічний університет України,. – К.: НТУУ «КПІ» 28 с. : табл. – (Нормативний документ НТУУ «КПІ»).

УДК 519.685

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ІОННОЇ ПРОВІДНОСТІ В СИСТЕМІ НА ОСНОВІ ПОЛІЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ ТА СОЛІ ЛІТІЮ

Андрощук К.В., Жигір О.М., *Клепко В.В., Жигір А.Д.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В СИСТЕМЕ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛІКОЛЯ И СОЛИ ЛИТИЯ

Андрощук К.В., Жигир О.Н., *Клепко В.В., Жигир А.Д.

MODELING OF THE IONIC CONDUCTIVITY PROCESS IN THE SYSTEM BASED ON POLYETHYLENE GLYCOL AND LITHIUM SALTS

Androschuk K., Zhigir O., *Klepko V., Zhigir A.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»,
zhygir@rambler.ru

* Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

Встановлено механізм іонної провідності для полімерного електроліту ПЕГ- LiClO_4 . Адаптовано математичну модель процесу іонної провідності в системі ПЕГ- LiClO_4 . Показано за проведеними розрахунками, що іонна провідність спочатку збільшується із збільшенням концентрації солі, а при великих концентраціях солі зменшується із збільшенням вмісту солі. Останнє пояснюється тим, що вирішальну роль починає грати рухливість макромолекул та їх сегментів, яка різко сповільнюється із-за значного комплексоутворення.

Ключові слова: Полімерний електроліт, ПЕГ- LiClO_4 , математична модель, іонна провідність, рухливість макромолекул

Установлен механизм ионной проводимости для полимерного электролита ПЭГ- LiClO_4 . Адаптировано математическую модель процесса ионной проводимости в системе ПЭГ- LiClO_4 . Показано по проведенным расчетам, что ионная проводимость сначала увеличивается с увеличением концентрации соли, а при больших концентрациях соли уменьшается с увеличением содержания соли. Последнее объясняется тем, что решающую роль начинает играть подвижность макромолекул и их сегментов, которая резко замедляется из-за значительного комплексообразования.

Ключевые слова: Полимерный электролит, ПЭГ- LiClO_4 , математическая модель, ионная проводимость, подвижность макромолекул

We have established a mechanism for the ionic conductivity of the polymer electrolyte PEG - LiClO_4 . Was adapted the mathematical model of the ionic conductivity of the polymer electrolyte PEG - LiClO_4 . The calculations showed that the ionic conductivity first increases with increasing salt concentration and at high salt concentrations decreased with increasing salt content. This is explained by the fact that the mobility of macromolecules and their segments slows down sharply due to the significant complexation. What becomes crucial.

Keywords: Polymer electrolyte, PEG - LiClO_4 , mathematical model, ionic conductivity, mobility of macromolecules

Широко відомою особливістю поліетиленгліколю (ПЕГ) є висока сольватуюча здатність. Електроліти на основі ПЕГ характеризуються значним рівнем іонної провідності та привабливими механічними властивостями. Тому більшість полімерних систем для твердих електролітів базується на використанні низькомолекулярних ПЕГ, тим чи іншим шляхом вбудованих у полімерний ланцюг лінійних, прищеплених чи сітчастих полімерів [1-5].

Комп'ютерне моделювання є основним і в наш час залишається найбільш перспективним методом оцінки та прогнозування властивостей таких систем. Тому важливим і актуальним є комп'ютерне моделювання процесу іонної провідності полімерних електролітів на основі ПЕГ.

В даній роботі були використані ПЕГ з молекулярною масою 300 виробництва фірми Fluka. Перед використанням полімери зневоднювали нагріванням у вакуумі на протязі 2-6 годин при 80-100 °C при залишковому тиску 2 мм рт.ст. Сіль LiClO₄ виробництва Aldrich перед використанням висушували при температурі 80 °C у вакуумній сушильній шафі на протязі 48 годин. Для отримання розчинів ПЕГ – LiClO₄ із вмістом солі 0.17, 0.33, 0.83, 1.66 і 3.33 моль/кг полімеру, тобто при співвідношенні О:М відповідно 0.0075, 0.015, 0.036, 0.073, 0.15 моль/моль, зважені кількості полімеру та солі змішували, після чого отримані суміші нагрівали до 75 °C (до повного розчинення солі). Перед застосуванням приготовлені зразки зневоднювали у вакуумній шафі на протязі 2-6 годин при температурі 75°C і залишковому тиску 2 мм рт.ст.

Вимірювання діелектричних характеристик досліджуваних систем проводили в області температур від -50°C до 80°C в частотному діапазоні 10²-10⁶ Гц з використанням діелектричного спектроскопу на базі моста змінного струму Р5083.

За допомогою методу імпедансеної спектроскопії були визначені значення рівня іонної провідності при постійному струмі σ_{dc} [6]. Як можна побачити з рис.1, отримані залежності відрізняються від Ареніусівських, і можуть бути описані рівнянням Фогеля-Таманна-Фальчера (ФТФ), що говорить про вплив вільного об'єму:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(-B/(T-T_0)) \quad (1),$$

де В- параметр, що визначається природою матеріалу, а точніше, долею вільного об'єму характерною для даного полімеру, К; T_0 - температура Фогеля, температура такого стану полімеру, в якому доля вільного об'єму дорівнює нулю, К; σ_0 - провідність при постійнім струмі при умові $T \rightarrow T_0$, См/см.

Результати апроксимації представлені на рис.1 суцільними лініями. Значення параметрів ФТФ рівняння наведені в табл.1. Як було показано раніше [1,5,6], параметр В зростає лінійно з ростом концентрації солі (рис.2), тоді як параметр T_0 не залежить від вмісту солі.

За допомогою програми CurveExpert 1.38 була отримана наступна залежність:

$$B = 735,1624 + 326,4841 \cdot C.$$

На рис 3 представлена залежність параметру ФТФ рівняння σ_0 від вмісту солі. В середовищі CurveExpert 1.38 була отримана наступна залежність:

$$\sigma_0 = 0,01 - 0,3 \cdot C + 2,5 \cdot C^2 - 0,7 \cdot C^3.$$

Згідно [7,8] математична модель процесу іонної провідності системи ПЕГ-LiClO₄ при визначених параметрах ФТФ рівняння має наступний вигляд:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial C \partial T} = \frac{\partial \sigma_0}{\partial C} \cdot \frac{B}{(T - T_0)^2} \cdot e^{\frac{-B}{T - T_0}} + \sigma_0 \cdot \frac{\frac{\partial B}{\partial C}}{(T - T_0)^2} \cdot e^{\frac{-B}{T - T_0}} - \sigma_0 \cdot \frac{B}{(T - T_0)^3} \cdot \frac{\partial B}{\partial C} \cdot e^{\frac{-B}{T - T_0}} \quad (2)$$

Обмеження:

$$B = 735,16 + 326,48 \cdot C \quad (3),$$

$$\sigma_0 = 0,01 - 0,3 \cdot C + 2,5 \cdot C^2 - 0,7 \cdot C^3 \quad (4).$$

Границі умови:

$$\sigma_{dc} = (\text{при } C=0) = 0,0091 * e^{(-\frac{735}{T-T_0})} \quad (5),$$

$$\sigma_{dc} = (\text{при } C=3,33) = 3,34 * e^{(-\frac{1622}{T-T_0})} \quad (6),$$

$$\sigma_{dc} = (\text{при } T=T_g) = \sigma_0 * e^{(-\frac{B}{T-T_0})} \quad (7),$$

де, T_g - температура склування відповідної системи [К], яка описується залежністю: $223,3 + 28,6 * \exp(-c/1,7)$ отриманою в роботі [6].

Для розрахунку провідності при постійному струмі в залежності від концентрації солі в системі та температури було застосовано кінцево-різницевий метод наближеного рішення крайових задач згідно [9,10]. Розрахунок, було реалізовано нами в середовищі JavaSE.

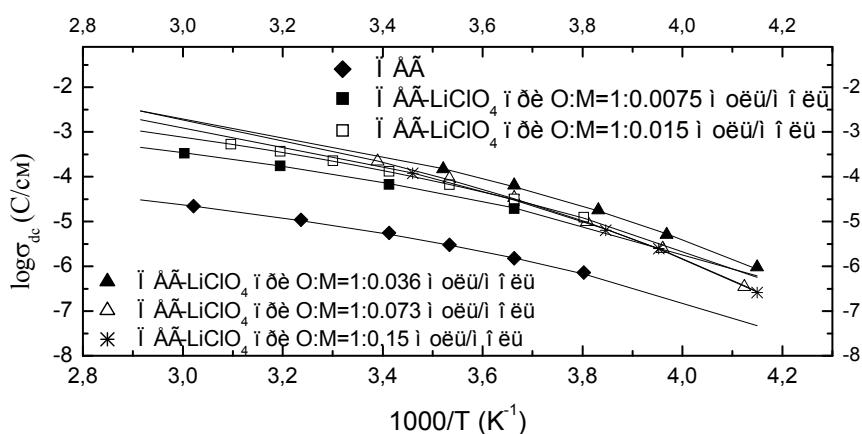


Рис.1. Залежність dc провідності від оберненої температури для електроліту ПЕГ – LiClO₄ з різним вмістом солі

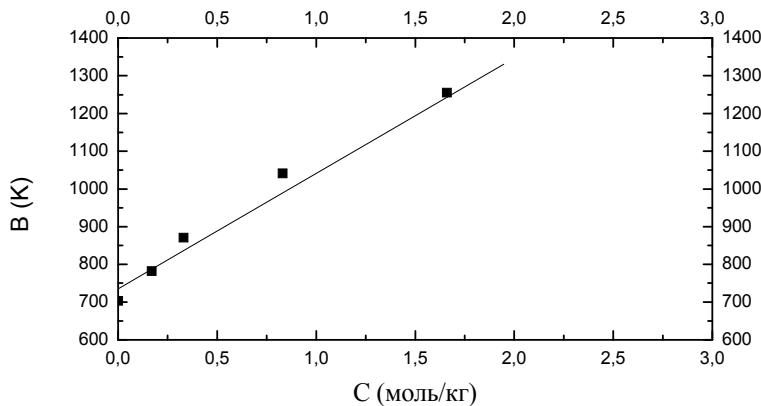


Рис.2. Залежність параметру В від концентрації
(результати апроксимації представлені суцільною лінією)

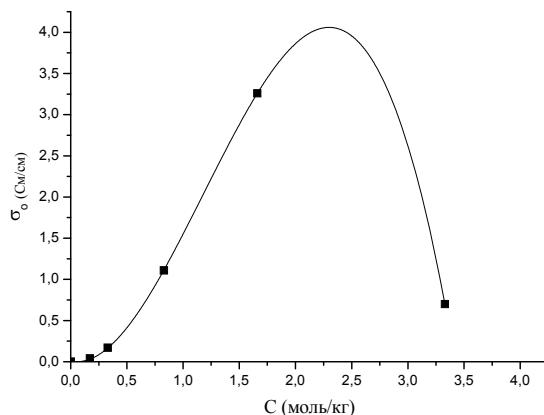


Рис. 3. Залежність параметру σ_0 від концентрації
(результати апроксимації представлені суцільною лінією)

Результати розрахунку за моделі та експериментальні дані наведені на рис. 4. Як видно спостерігається добра узгодженість розрахованих та експериментальних даних. З рис.4 видно, що іонна провідність спочатку збільшується із збільшенням концентрації солі (з $6.73 \cdot 10^{-5}$ См/см для концентрації солі 0,17 моль/кг до $2.6 \cdot 10^{-4}$ См/см для 0,83 моль/кг при кімнатній температурі), а при великих концентраціях солі зменшується (до $1.4 \cdot 10^{-4}$ См/см для концентрації солі 3,33 моль/кг при кімнатній температурі), аналогічно до [11-13]. Останнє пов'язане з тим, що не дивлячись на постійне зростання носіїв заряду із збільшенням вмісту солі, для полімерних комплексів з великою концентрацією солі вирішальну роль починає грати рухливість макромолекул та їх сегментів, яка різко сповільнюється із-за значного комплексоутворення.

Таким чином, з аналізу даних, отриманих методом діелектричної релаксаційної спектроскопії було встановлено механізм іонної провідності полімерного електроліту ПЕГ-LiClO₄. Дослідження механізму іонної провідності свідчить про вплив вільного об'єму на процес переносу заряду у досліджуваних системах. Було адаптовано математичну модель процесу іонної провідності полімерного електроліту ПЕГ-LiClO₄, яка описує залежність рівня іонної провідності від температури та вмісту солі. За

результатами розрахунків було показано, що іонна провідність спочатку збільшується із збільшенням концентрації солі а при великих концентраціях солі зменшується із збільшенням вмісту солі. Останнє пояснюється тим, що для полімерних комплексів з великою концентрацією солі вирішальну роль починає грати рухливість макромолекул та їх сегментів, яка різко сповільнюється із-за значного комплексоутворення.

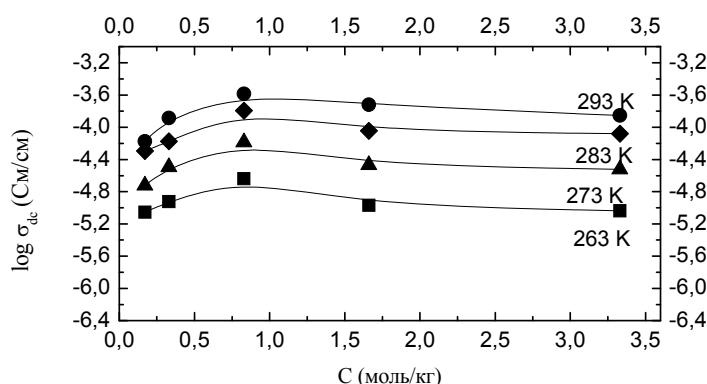


Рис.4. Залежність провідності при постійному струмі для системи ПЕГ- LiClO_4 від вмісту солі

Література

1. Choi B.-K., Kim Y.-W. Conductivity relaxation in the PEO-salt polymer electrolytes //Electrochim. Acta.-2004.-Vol.49.-P.2307-2313.
2. Dissanayake M.K.A.L., Jayathilaka P.A.R.D., Bokalawela R.S.P. Ionic conductivity of $\text{PEO}_9\text{:Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ nano-composite solid polymer electrolyte // Electrochim. Acta.-2005.-Vol.50.-P.5602-5605.
3. Edman L., Doeuff M. M., Ferry A., Kerr J., De Jonghe L. C. Transport Properties of the Solid Polymer Electrolyte System $\text{P(EO)}_n\text{LiTFSI}$ // J. Phys. Chem. B.- 2000.-Vol. 104, №15.-P. 3476-3480.
4. Di Noto, V. Electrical Spectroscopy Studies of Lithium and Magnesium Polymer Electrolytes Based on PEG400 //J. Phys. Chem. B.- 2002.-Vol. 106, №43.-P.11139-11154.
5. Kumar J.S., Subrahmanyam A.R., Reddy M.J., Rao U.V.S. Preparation and study of properties of polymer electrolyte systems ($\text{PEO}+\text{NaClO}_3$) //Materials Letters.- 2006.- Vol.60.-P.3346-3349.
6. Жигір О.М. Структура та властивості іон-проводників на основі поліетиленгліколів: дис канд. фіз.-мат. наук: 01.04.19.- Київ, 2003.- 137 с.
7. Ярославцева Т.В. Полимерные электролиты для литиевых электрохимических систем: транспортные свойства и устойчивость к материалу анода : дис. канд. хим. наук : 02.00.04 //Урал. гос. ун-т им. А. М. Горького. — Екатеринбург : 2006. — 161 с.
8. Zhygir O.N. Statukha G.A., Kolomiets D.R. Design of dynamics in polymer electrolytes // 17th International Congress of Chemical and Process Engineering.-2006, Praha, Czech Republic.-P.1268-1269.
9. Самарский А. А. Теория разностных схем./М.: «Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит.», 1989.— 616с.— ISBN 5-02-014576-9.

КОМП'ЮТЕРНО - ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ В БАГАТОРІВНЕВІЙ ВИЩІЙ ОСВІТІ

10. Самарский А. А., Николаев Е. С. Методы решения сеточных уравнений // Главная редакция физикоматематической литературы изд-ва «Наука», М., 1978.-592с/
11. Barbosa P.C., Silva M.M., Smith M.J., Gonçalves A., Fortunato E. Studies of solid-state electrochromic devices based on PEO/siliceous hybrids doped with lithium perchlorate // Electrochim. Acta.-2007.-Vol.52.-P.2938-2943.
12. Natesan B., Karan N.K., Rivera M.B., Aliev F.M., Katiyar R.S. Segmental relaxation and ion transport in polymer electrolyte films by dielectric spectroscopy //J. of Non-Crystalline Solids.- 2006.-Vol.352.-P.5205-5209.
13. Pas S.J., Radha D. Banhatti, Funke K. Conductivity spectra and ion dynamics of a salt-in-polymer electrolyte //Solid State Ionics/-2006.-Vol.177.-P.3135-3139.

УДК 544.431+546.733

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ТРИС-(β -АМИНОЭТИЛАТОВ) КОБАЛЬТА(III) И ХРОМА(III)

¹Качоровская О.П., Шульженко Е.А., ²Трачевский В.В., ³ Гребенюк А.Г.

КВАНТОВО-ХІМІЧНА ІНТЕРПРЕТАЦІЯ РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ТРИС-(β -АМИНОЕТИЛАТІВ) КОБАЛЬТУ(ІІІ) ТА ХРОМУ(ІІІ)

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

QUANTUM-CHEMICAL INTERPRETATION OF THE REACTIVITY OF TRIS-(β -AMINOETHYLATES) COBALT(III) AND CHROMIUM(III)

¹Kachorovskaya O., Shulgenko E., ²Trachevskii V., ³Grebenuk A.

¹Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев
o_mur@ukr.net

²Технический Центр НАН Украины, Киев
trachev@imp.kiev.ua,

³Институт химии поверхности имени А.А. Чуйко НАН України, Київ
grebenyuk_ag@ukr.net

Методами квантовой химии проведено моделирование и расчет пространственного строения, геометрических параметров и энергетических характеристик изомерных форм ВКС $[MeEtm_3]$ ($Me - Co(III); Cr(III)$), а также их протонированных форм. Выявлено и объяснено принципиально различающееся поведение ВКС $[CoEtm_3]$ и $[CrEtm_3]$ в водных растворах.

Ключевые слова: кобальт, хром, аминоэтилаты, кинетика, изомеризация, структура, квантово-химические расчеты

Методами квантової хімії проведено моделювання і розрахунок просторової будови, геометричних параметрів і енергетичних характеристик ізомерних форм

КОМП'ЮТЕРНО - ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ В БАГАТОРІВНЕВІЙ ВИЩІЙ ОСВІТІ

ВКС $[MeEtm_3]$ ($Me - Co(III); Cr(III)$), а також їх протонованих форм. Виявена і пояснена принципова відмінність властивостей ВКС $[CoEtm_3]$ та $[CrEtm_3]$ у водних розчинах.

Ключові слова: кобальт, хром, аміноетилати, кінетика, ізомеризація, структура, квантово-хімічні розрахунки.

The design and calculation of the spatial structure, geometrical parameters and energy characteristics of chelate compounds isomer forms $[MeEtm_3]$ ($Me - Co(III); Cr(III)$), and also their protonated forms is performed by methods of the quantum chemistry. The behaviour of chelate compounds $[CoEtm_3]$ and $[CrEtm_3]$, that fundamentally differs in aqueous solution, was identified and explained.

Keywords: cobalt, chrome, aminoethylates, kinetic, isomerization, structure, quantum-chemical computations

В настоящее время накопилось достаточно много теоретических и экспериментальных данных о физико-химических свойствах, составе и структурных особенностях комплексов переходных металлов. Координационные соединения d-металлов с O, N – содержащими лигандами, к которым относят β -аминогексанол, представляют теоретический и практический интерес, что связано с их способностью менять дентатность и образовывать моноядерные и полиядерные комплексы в зависимости от условий проведения реакций.

Внутрикомплексные (ВКС) изомерные трис-(β -аминоэтилаты) кобальта(III) $[CoEtm_3] \cdot 3H_2O$ ($Etm - NH_2C_2H_4O^-$) *mer*– і *fac*–конфигурации, пространственное строение которых доказано спектральными методами (ИК, ЭСП и ЯМР) [1-3] и подтверждено данными РСТА [4, 5], имеют симметрию координационного полиэдра близкую до C_2 (*mer*– $[CoEtm_3] \cdot 3H_2O$ и C_3 (*fac*– $[CoEtm_3] \cdot 3H_2O$) и различаются взаимным расположением атомов кислорода и азота координированных β –аминоэтилат–ионов: в случае *fac*–изомера все три атома кислорода расположены на одной грани октаэдра в *цис*–положении друг к другу; три атома азота – на другой грани; на всех трех диагоналях октаэдра расположены атомы $O - Co - N$; в *mer*–изомере два атома кислорода расположены в *транс*–, а третий – в *цис*–положении по отношению к другим атомам; диагонали октаэдра составлены атомами $O - Co - N$, $O - Co - O$, $N - Co - N$ и наблюдается значительное отклонение от формы идеального октаэдра.

Оба изомера использованы как исходные реагенты при типоуправляемом синтезе новых гетерометалльных полиядерных комплексов кобальта(III), причем конфигурация исходного ВКС существенно влияет на состав и строение образующихся соединений [6].

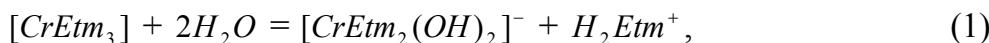
Известна самопроизвольно направленная *mer*–*fac* изомеризация ВКС $[CoEtm_3] \cdot 3H_2O$ как в твердой фазе, так и в концентрированных водных растворах [2]. Однако в разбавленных водных растворах *fac*–трис-(β -аминоэтилата) кобальта(III) протекает реакция *fac* \rightarrow *mer* изомеризации [2], что свидетельствует о наличии концентрационных условий, благоприятных для равновесного сосуществования обоих форм в растворе.

Квантово-химическое моделирование пространственной организации координационной сферы *fac*– и *mer*– $[CoEtm_3]$ позволило определить

КОМП'ЮТЕРНО - ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ В БАГАТОРІВНЕВІЙ ВИЩІЙ ОСВІТІ

стереохимические и энергетические характеристики обоих изомеров (табл. 1). Как видно, меньшей на $8,2 \text{ ккал} * \text{моль}^{-1}$ (базис 6-31G**) или на $8,05 \text{ ккал} * \text{моль}^{-1}$ (базис LANL2DZ для иона кобальта и 6-311+G** для атомов С, Н, О, N) энергией обладает *mer*-изомер, что позволяет объяснить направление *fac*→*mer* изомеризации в водном растворе. Скорость превращения возрастает при снижении рН раствора вследствие образования реакционно способной протонированной формы комплекса, изомеризующейся в 10^3 раз быстрее, чем исходный ВКС *fac*-[CoEtm₃].

В отличие от *трис*-(β-аминоэтилата) кобальта(III) аналогичное соединение хрома [CrEtm₃]*3H₂O было получено только в виде одного изомера [7]. Физико-химические характеристики, ИК и электронные спектры поглощения позволяют предположить для данного комплекса *fac*-конфигурацию. В водных растворах [CrEtm₃] подвергается гидролизу по схеме:



причем скорость процесса возрастает со снижением рН (табл. 2), что связано с образованием менее устойчивой монопротонированной формы. Степенью гидролиза определяется и состав полиядерных комплексов на основе *трис*-(β-аминоэтилата) хрома(III) [8].

Таблица 1

Стереохимические и энергетические характеристики изомеров
трис-(β-аминоэтилатов) кобальта(III) и хрома(III)

Соединение, методика определения или расчета длин связей	Длины связей, Å	
	Me – O (Me – Co, Cr)	Me – N (Me – Co, Cr)
<i>fac</i> -[CoEtm ₃]*3H ₂ O, кристаллы, РСТА [3]	1,95	1,92
<i>mer</i> -[CoEtm ₃]*3H ₂ O, кристаллы, РСТА [4]	<u>форма А</u> : 1,76; 1,89; 1,99 ср. знач. 1,86 <u>форма В</u> : 1,89; 1,90; 2,00 ср. знач. 1,93	<u>форма А</u> : 1,93; 1,94; ,97 ср. знач. 1,95 <u>форма В</u> : 1,85; 1,96; 2,01 ср. знач. 1,95
<i>fac</i> -[CoEtm ₃]*3H ₂ O, изолированные молекулы, расчет, базис LANL2DZ и 6-311+G**	1,87; 1,88; 1,89 ср. знач. 1,88	2,02; 2,03; 2,04 ср. знач. 2,03
<i>mer</i> -[CoEtm ₃]*3H ₂ O, изолированные молекулы, расчет, базис LANL2DZ и 6-311+G**	1,83; 1,84; 1,86 ср. знач. 1,85	1,84; 1,85; 1,86 ср. знач. 1,85
<i>fac</i> -[CoEtm ₃]*3H ₂ O, изолированные молекулы, расчет, базис 6-31G**	1,87; 1,88; 1,89 ср. знач. 1,88	2,02; 2,03; 2,04 ср. знач. 2,03
<i>mer</i> -[CoEtm ₃]*3H ₂ O, изолированные молекулы, расчет, базис 6-31G**	1,87; 1,89; 1,90 ср. знач. 1,89	1,96; 1,97; 2,01 ср. знач. 1,98
<i>fac</i> -[CoEtm ₂ HETm] ⁺ , изолированные ионы, расчет, базис LANL2DZ и 6-311+G**	1,85; 1,86; 1,99 ¹ ср. знач. 1,90	1,96 ² ; 2,05; 2,08 ср. знач. 2,03
<i>mer</i> -[CoEtm ₂ HETm] ⁺ , изолированные ионы, расчет, базис	1,83 ² ; 1,84; 2,07 ¹ ср. знач. 1,91	1,98; 2,01; 2,07 ср. знач. 2,02

КОМП'ЮТЕРНО - ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ В БАГАТОРІВНЕВІЙ ВИЩІЙ ОСВІТІ

LANL2DZ и 6-311+G**		
<i>fac</i> -[CrEt ₃], изолированные молекулы, расчет, базис LANL2DZ и 6-311+G**	1,76; 1,76; 1,80 ср. знач. 1,77	2,16; 2,26; 2,34 ср. знач. 2,25
<i>mer</i> -[CrEt ₃], изолированные молекулы, расчет, базис LANL2DZ и 6-311+G**	1,76; 1,79; 1,80 ср. знач. 1,78	2,11; 2,13; 2,30 ср. знач. 2,18

¹длина связи с протонированным атомом кислорода;

²длина связи с атомом, находящемся в транс_положении к протонированному атому кислорода.

С целью выяснения причин образования одной изомерной формы в случае *трис*-(β-аминоэтилата) хрома(III) и различия в поведении *трис*-(β-аминоэтилатов) в водных растворах (изомеризация комплекса кобальта и гидролиз аналогичного соединения хрома) проведены квантово-химические расчеты стереохимических параметров структуры и энергетических характеристик изомеров *трис*-(β-аминоэтилата) хрома(III) и монопротонированных форм изомеров *трис*-(β-аминоэтилата) кобальта(III).

При расчетах использована программа Gaussian-98 с базисом 6-31G** и LANL2DZ для ионов кобальта и хрома, а также 6-311+G** для атомов С, Н, О, N. Оптимизированные структуры соответствуют минимуму энергии на уровне B3LYP для каждого варианта расчета, для корректировки энергий использованы величины ZPVE. Результаты расчетов стереохимических характеристик изучаемых соединений приведены в табл. 1. Согласно этим данным расчетные характеристики *fac*-[CoEt₃], практически не различаются. Для *mer*-[CoEt₃] наблюдается небольшое различие только для длин связей *Co* – *N*. Использование различных базисов практически не влияет на результаты расчета термодинамических характеристик изомеров [CoEt₃].

Детальные расчеты стереохимических параметров протонированных форм комплексов кобальта и *трис*-(β-аминоэтилата) хрома проведены также расширенными базисами LANL2DZ (для кобальта) и 6-311+G** (для атомов С, Н, О, N). При этом для монопротонированных форм изомерных ВКС кобальта(III) рассмотрены три варианта, отвечающие присоединению протона к каждому из атомов кислорода. Однако указанные характеристики изучаемых форм [CoEt₂HEt_m]⁺ одного и того же изомера мало отличаются между собой, что обусловлено равенством длин связей *Co* – *O* в исходных *трис*-(β-аминоэтилатах) кобальта(III).

Протонирование атома кислорода β-аминоэтилата ведет к существенному удлинению соответствующей связи *Co* – *O*: для *fac*-изомера длина связи *Co* – *OH* примерно на 0,11 Å больше средней длины связи *Co* – *O* в исходном *трис*-(β-аминоэтилате); одновременно оставшиеся две связи *Co* – *O* укорачиваются на 0,03 Å. Длина связи *Co* – *N* в транс-положении к *OH*-группе уменьшается на 0,07 Å за счет меньшего транс-влияния гидроксильной группы β-аминоэтанола в сравнении с атомом кислорода β-аминоэтилат-иона; длины двух других связей *Co* – *N* увеличиваются на 0,02-0,04 Å в сравнении с исходным *трис*-(β-аминоэтилатом).

В случае *mer*-изомера длина связи *Co* – *OH* возрастает существенно: на 0,22 Å по сравнению со средней длиной связи *Co* – *O* в исходном *трис*-(β-аминоэтилате). Длина связи кобальта с атомом кислорода, находящемся в транс-положении к *OH*-

КОМП'ЮТЕРНО - ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ В БАГАТОРІВНЕВІЙ ВИЩІЙ ОСВІТІ

группе, уменьшается на 0,02 Å; длина связи кобальта с другим атомом кислорода на диагонали $N - Co - O$ практически не изменяется. Средняя длина связей $Co - N$ практически не изменяется, хотя введение протона приводит к уменьшению на диагонали $N - Co - N$ и удлинению диагонали $N - Co - O$.

Согласно данным расчетов, значение энергии $fac-[CoEtm_2HETm]^+$ на 5,6 ккал выше, чем у *ter*-изомера. Таким образом, изомеризация протонированных форм, как и исходных *трис*-(β-аминоэтилатов), направлена в сторону *ter*-изомеров, которые имеют меньшую энергию, как это и происходит в разбавленных водных растворах.

Наиболее существенным фактом при интерпретации кинетических данных (табл. 2) является значительное увеличение длины связи $Co - O$ при протонировании. Действительно [8], реакции изомеризации β-аминоэтилатных комплексов кобальта(III) протекают по механизму разрыва связи $Co - O$ и образования интермедиата с *N*-координированным β-аминоэтанолом. Наблюдаемое удлинение связи $Co - O$ коррелирует с перераспределение электронной плотности, происходящем при протонировании, и приводит к уменьшению энергии этой связи и ускорению реакции, отмеченному выше.

В $fac-[CrEtm_3]$ длина связи $Cr - O$ меньше, а связи $Cr - N$ больше, чем аналогичных связей атома кобальта в *трис*-(β-аминоэтилате) кобальта(III). Уменьшение длины связи $Cr - O$ по сравнению с $Co - O$ можно объяснить различием электронной плотности на несвязывающих d_{π} -орбиталях у кобальта(III) ($3d^6$) и хрома(III) ($3d^3$) и меньшей энергией отталкивания несвязывающих электронных пар атома кислорода и d-электронов центрального атома.

Таблица 2

Кинетические характеристики $fac \rightarrow mer$ изомеризации $[CoEtm_3]$

и гидролиза $[CrEtm_3]$ при 298 К

Соединение, тип реакции	pH	$[H^+]*10^{10}$, моль/л	$\frac{H^+}{H^+ + K_{дис}} * 10^2$	$k_{набл} * 10^4$, c^{-1}
$[CoEtm_3]$, константы скорости $fac \rightarrow mer$ изомеризации	10,02	1,19	6,03	9,46
	10,31	0,612	3,18	4,98
	10,90	0,157	0,839	1,33
	11,25	0,059	0,317	0,804
$k_{набл} = k_1 + (k_2 - k_1)([H^+]/([H^+] + K_{дис}))$; $k_1 \approx 1,7 * 10^{-5}$, c^{-1} , $k_2 \approx 1,53 * 10^{-2}$, c^{-1}				
$E_a = 134,3$ кДж*моль $^{-1}$ $\Delta S^\# = +157$ Дж*моль $^{-1}*K^{-1}$ (для протонированной формы)				
$[CrEtm_3]$, константы скорости процесса гидролиза	8,15	88,49	34,8	8,25
	8,60	31,40	15,9	4,24
	9,60	3,14	1,86	1,01
	10,85	0,1412	0,085	0,625
	11,32	0,0598	0,036	0,612
$k_{набл} = k_1 + (k_2 - k_1)([H^+]/([H^+] + K_{дис}))$; $k_1 \approx 6,22 * 10^{-5}$, c^{-1} , $k_2 \approx 2,14 * 10^{-3}$, c^{-1}				
$E_a = 119,5$ кДж*моль $^{-1}$ $\Delta S^\# = +67$ Дж*моль $^{-1}*K^{-1}$ (для протонированной формы)				

В связи с меньшей устойчивостью связи $Cr - O$ при действии молекул воды происходит размыкание β-аминоэтилатного цикла по связи $Cr - O$. *N*-координированный β-аминоэтанол далее легко замещается OH^- -лигандами (схема 1) в отличие от ВКС кобальта, для которого в водном растворе установлено изменение состояния лиганда в координационной сфере по схеме:



Кроме того, можно предположить, что размыкание β -аминоэтилатного цикла возможно и по связи $Cr - N$, скорость которого не зависит от кислотности раствора. Действительно, k_1 , значение которого не зависит от pH раствора, у комплекса хрома заметно больше, чем комплекса кобальта. Скорость превращения протонированных форм, которая определяется величинами k_2 , у комплекса хрома намного меньше, что, вероятно, объясняется меньшей длиной и большей энергией связи $Cr - O$.

Различием длин и энергий связей $Cr - O$ и $Co - O$ можно объяснить и более выраженные кислотные свойства монопротонированной формы комплекса хрома $[CrEtm_2HEtm]^+$ ($K_d = 1,66 \cdot 10^{-9}$) по сравнению с комплексом кобальта ($K_d = 1,86 \cdot 10^{-9}$). Можно предположить, что меньшая длина и большая энергия связи хрома с атомом кислорода является причиной ослабления связи $O - H$ и, соответственно, усиления кислотных свойств соединений хрома.

Таким образом, выявлено и объяснено принципиально различающееся поведение ВКС $[CoEtm_3]$ и $[CrEtm_3]$ в водных растворах.

Література

1. Удовенко В.В., Степаненко О.Н. О геометрических изомерах трис-[β -аминоэтилата] кобальта(III) // Журн. неорган. химии. – 1969. – Т. 14, № 6.– С. 1581-1585.
2. Степаненко О.Н., Трачевский В.В., Качоровская О.П. Спектроскопические исследования β -аминоэтилатных комплексов кобальта(III) // Коорд.химия. – 2001. – Т. 27, №3. – С. 193-197.
3. Степаненко О.М., Рейтер Л.Г. Синтез, строение и кислотно-основные свойства комплексов кобальта (III) с аминоспиртами// Укр. хім. ж. – 1992. – Т.58, №2. – С.1047-1053.
4. Гуля А.П., Кокунов Ю.В., Шова С.Г. и др. Полиэдрическая изомерия *fac*-[трис-(β -аминоэтилата)кобальта(III)] тригидрата// Докл. АН СССР. – 1989. – Т. 305, № 3. – С. 627-631.
5. Потаскалов В. А., Рейтер Л. Г., Потаскалова Н. И. и др. Кристаллическая структура и свойства реберного трис-(аминоэтилата) кобальта(III)// Коорд. химия. –2005. – Т. 50, № 3. – С. 431-434.
6. Удовенко В. В., Степаненко О. Н., Ерошок Б. Г. Многоядерные комплексы кобальта с моноэтаноламином// Журн. неорган. химии. – 1972. – Т. 17, № 10. – С. 2690-2694.
7. Степаненко О.Н., Рейтер Л.Г. Синтез и свойства трис-аминоэтилата хрома(III) // Укр. хим. ж. – 2003. – Т. 69, № 6. – С.71-75.
8. Рейтер Л. Г., Бутова Е. В., Шульженко Е. А., Андрийко А. А. Синтез и свойства полиядерных аминоэтилатных цинк-хром(III) и цинк-кобальт(III) комплексов // Укр. хім. ж. – 2006. – Т. 72, №3. – С. 16-22.

КОМП'ЮТЕРНО - ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ В БАГАТОРІВНЕВІЙ ВИЩІЙ ОСВІТІ

ОПТИМІЗАЦІЯ ЗВОРОТНООСМОТИЧНОЇ ПІДСИСТЕМИ ПІДГОТОВКИ ВОДИ ДЛЯ ПОТРЕБ ХАРЧОВИХ ПІДПРИЄМСТВ

Білоус Г.М., Квітка О.О., Шахновський А.М., Малецький З.В.

ОПТИМИЗАЦИЯ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОЙ ПОДСИСТЕМЫ ПОДГОТОВКИ ВОДЫ ДЛЯ НУЖД ПИЩЕВЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Белоус А.Н., Квитка А.А., Шахновский А.М., Малецкий З.В.

OPTIMIZATION OF REVERSE OSMOSIS SUBSYSTEM FOR WATER TREATMENT FOR THE FOOD ENTERPRISES NEEDS

Bilous H., Kvitka O., Shakhnovsky A., Maletskyi Z.

**Національний технічний університет України «КПІ», Київ, Україна
annbilous@ukr.net**

Робота присвячена розв'язанню задачі оптимального проектування підсистеми зворотноосмотичної демінералізації води. В основу процедури оптимізації покладено задачу нелінійного умовного програмування, складену на базі математичного опису процесу розділення на мембраниому елементі, та алгоритм послідовного квадратичного програмування для вирішення вказаної задачі нелінійного програмування. Наведено приклад розрахунку підсистеми для заводу з виробництва пива та безалкогольних напоїв.

Ключові слова: водопідготовка, оптимізація, підсистема демінералізації води, зворотний осмос, нелінійне умовне програмування, харчова промисловість

Работа посвящена решению задачи оптимального проектирования подсистемы обратноосмотической деминерализации воды. В основу процедуры оптимизации положена задача нелинейного условного программирования, составленная на базе математического описания процесса разделения на мембранным элементе, и алгоритм последовательного квадратичного программирования для решения указанной задачи нелинейного программирования. Приведен пример расчета подсистемы для завода по производству пива и безалкогольных напитков.

Ключевые слова: водоподготовка, оптимизация, подсистема деминерализации воды, обратный осмос, нелинейное условное программирование, пищевая промышленность

The paper addresses the problem of optimal design of reverse osmosis subsystem for water demineralization. The design procedure is based on constrained nonlinear programming model as well as the mathematical model of the separation process on the membrane element. The design procedure uses Sequential Quadratic Programming algorithm to solve nonlinear programming problem mentioned above. The case study of design of water treatment subsystem for the beer and soft drinks production plant was presented.

Keywords: water treatment, optimization, subsystem water demineralization, reverse osmosis, conventional nonlinear programming, food industry

В останні роки стан здоров'я населення України погіршився, демографічна ситуація в країні оцінюється як кризова. На сьогодні 80% захворювань в Україні певним чином пов'язані із харчуванням. Нераціональне та незбалансоване харчування на фоні тривалого дефіциту у раціонах якісної питної води, є одним з найважливіших

КОМП'ЮТЕРНО - ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ В БАГАТОРІВНЕВІЙ ВИЩІЙ ОСВІТІ

факторів ризику у виникненні комплексу аліментарних чинників, які обумовлюють високий ризик розвитку поширеніх хронічних неінфекційних захворювань [1, 2].

Тому якість води, що використовується для виробництва пива та безалкогольних напоїв, повинна суворо відповідати всім нормативним документам, які діють у водопостачанні питної води. Технологічна вода повинна мати не тільки добре органолептичні властивості, але й збалансований фізико-хімічний склад, який не впливає негативно на технологічні процеси (пивоваріння). Технологічною інструкцією з водопідготовки лімітуються багаточисельні показники складу води. У порівнянні з водопровідною водою корекції потребують нітрати, жорсткість, лужність, вміст магнію та кальцію [3]. І це все не враховуючи шкідливих для здоров'я людини тяжких металів і хлорорганічних сполук. Як правило, в залежності від джерел водопостачання та домішок, що вони містять, вода очищається спочатку одним з методів передпідготовки, вибір якого залежить від складу води, а потім застосовується очищення підготованої води методом зворотного осмосу [4].

В даній роботі розглянуто задачу проектування оптимальної підсистеми підготовки води на основі процесу зворотного осмосу для потреб харчових підприємств. В якості цільової функції Z використано суму приведених капітальних і експлуатаційних витрат. Капітальні витрати залежать від структури розташування і типів елементів, що застосовуються в системі, на які в свою чергу впливає концентрація вхідної води [5]. Вони визначаються вартістю та кількістю мембраних елементів і мембранотримачів в системі. Експлуатаційні витрати – це витрати на електроенергію і вихідну воду та на утримання мембраних елементів. Постановка задачі оптимізації може бути сформульована наступним чином:

$$\begin{aligned} \min Z(Q_f, m_i) = \\ = \frac{\sum_{i=1}^N (0.33 \cdot n_i(Q_f) \cdot m_i \cdot c_{iA} + 0.1 \cdot n_i(Q_f) \cdot c_{iO} + n_i(Q_f) \cdot m_i \cdot c_{ii})}{Q_p \cdot 8400} + \\ + \frac{Q_f \cdot c_{AA} + W(m_i) \cdot c_e}{Q_p} \end{aligned} \quad (1)$$

При обмеженнях:

$$\begin{cases} 1 \leq m_i \leq 6 \\ 1 \leq N \leq 6 \\ C_p(Q_f, m_i) \leq C_{p\max}, \quad i = 1, \dots, N \\ P_f(m_i) \leq P_{f\max} \\ Q_f \cdot \frac{Y_i(m_i)}{100\%} = Q_p \end{cases} \quad (2)$$

де W – потужність яку потрібно затратити насосу ($W = Q_f \cdot \frac{P_f}{\eta}$ в $m^3 \cdot \text{бар}/год$ з

врахуванням переведень величин $W = \frac{Q_f}{3600} \cdot \frac{P_f \cdot 10^5}{\eta} \cdot 10^{-3}$ в $[m^3/c \cdot H/m^2 \cdot 10^{-3}] = m \cdot H/c \cdot 10^{-3}$

$= Bm \cdot 10^{-3} = kBm]$), kBm ; N – кількість підстадій у стадії; m_i – кількість послідовно з'єднаних елементів мембраних елементів i -ої підстадії; n_i – кількість паралельно з'єднаних мембраних модулів у підстадії; c_{el} – приведена вартість мембраних елементів, $\$/\text{рік}$; c_e – вартість електроенергії, $\$/kBm$; c_{oe} – вартість обслуговування мембрани, $\$/m^2$; F_e – ефективна площа мембраниого елементу, m^2 .

В якості математичної моделі процесу розділення на мембраниному елементі (рис. 1) було обрано дифузійну модель Кімури-Соуріраджана [6]:

$$\left\{ \begin{array}{l} P_f = \frac{Q_p}{F_e \cdot FF \cdot a} + \frac{\Delta P_{fc}}{2} + P_p + [\pi_c - \pi_p] \\ \frac{C_{fc}}{C_f} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1 - Y(1 - R)}{1 - Y} \right) \\ Y = \frac{Q_p}{Q_f} \\ R = 1 - \frac{C_p}{C_f} \\ \pi_f = 0,7978 C_f - 0,002 C_f^2 + 7 \cdot 10^5 C_f^3 - 6 \cdot 10^7 C_f^4 \\ \pi_c = \pi_f \frac{C_{fc}}{C_f} p_f \\ a = a(\pi_c) \\ \Delta P_{fc} = \lambda \left(\frac{Q_f + Q_c}{2\rho} \right)^a \\ C_p = \frac{C_f Q_f - C_c Q_c}{Q_p} \end{array} \right. \quad (3)$$

де P_f – тиск вхідного потоку, Па; Q_p – витрата пермеату через мембрану, кг/с; F_e – активна площа мембрани, м^2 ; FF – коефіцієнт засміченості мембрани; a – проникність розчинника через мембрани, $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$; ΔP_{fc} – перепад тиску вхідного потоку, Па; P_p – результируючий тиск пермеату, Па; π_c – трансмембраний перепад осмотичного тиску зі сторони концентрату, Па; π_p – трансмембраний перепад осмотичного тиску зі сторони пермеату, Па; C_{fc} – концентрація потоку поблизу стінки зі сторони концентрату, кг солі на кг розчину; C_f – концентрація солей у вхідному потоці, кг солей на кг розчину; Y – показник конверсії мембрани; R – показник солевиділення мембрани; Q_f – масова витрата вхідного потоку, кг/с; C_p – концентрація солей (загальний солевміст) пермеату, кг солей на кг розчинника; C_f – концентрація солей у вхідному потоці, кг солей на кг розчину; π_f – осмотичний тиск, Па; p_f – концентраційна поляризація для мембран фірми Filmtec; $\lambda = 9.56 \times 10^8$; $a = 1.7$; ρ – густина розчину величина постійна, і дорівнює $1000 \text{ кг}/\text{м}^3$.

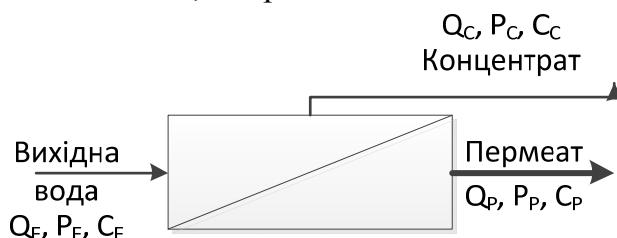


Рис. 1. Процес розділення на мембраниному елементі

Ця модель базується на наступних припущеннях:

1. В будь-якій точці шару мембрани температура одна і дорівнює температурі вхідної води.
2. Концентрація речовин в будь-якій точці на поверхні мембрани також одна і дорівнює $1000 \text{ кг}/\text{м}^3$.
3. Густина розчину величина постійна, і дорівнює $1000 \text{ кг}/\text{м}^3$.

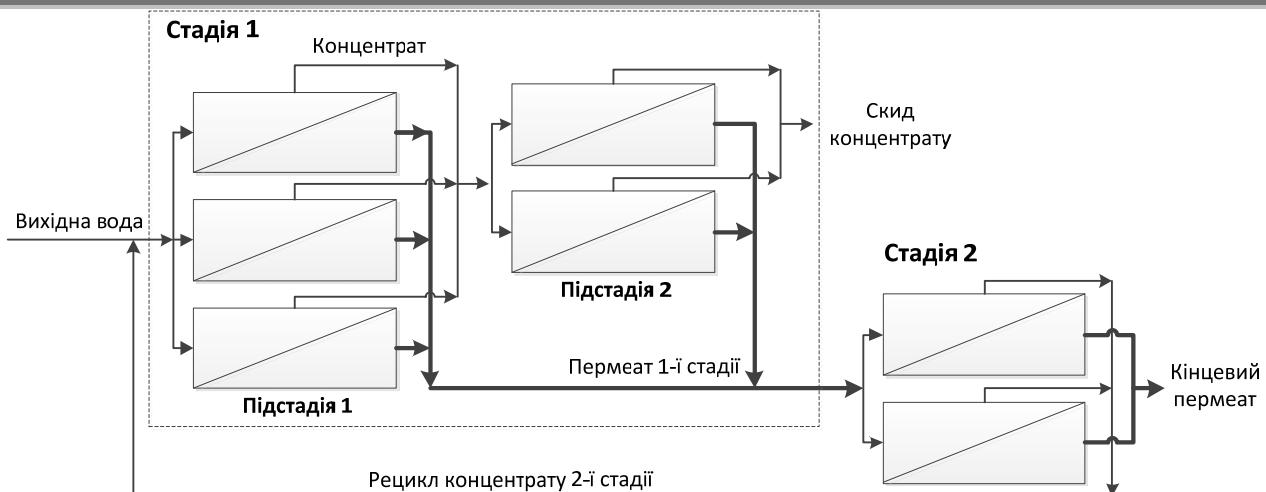


Рис. 2. Приклад підсистеми мембральної демінералізації води

Модель зворотноосмотичної підсистеми демінералізації води (приклад наведено на рис. 2) побудована на основі її матеріальних балансів і має вигляд:

$$\begin{cases} Q_f = Q_c + Q_{p1} \\ Q_{p1} = Q_{c2} + Q_p \\ Q_f \cdot C_f = Q_c \cdot C_c + Q_{p1} \cdot C_{p1} \\ Q_{p1} \cdot C_{p1} = Q_{c2} \cdot C_{c2} + Q_p \cdot C_p \end{cases} \quad \begin{aligned} & Q_f \cdot C_f + Q_{c2} \cdot C_{c2} = (Q_f + Q_{c2}) \cdot C_{fc2} \\ & \frac{Q_{c2}}{Q_{p1}} = \left(\frac{C_{c2}}{C_{p1}} \right)^{-\frac{1}{R}} \\ & Q_p = Y \cdot Q_f \end{aligned} \quad (4)$$

Кожна стадія підсистеми може мати різну кількість секцій, які складаються з паралельно з'єднаних модулів. В межах секції модулі можуть мати різну кількість мембраних елементів (як правило, не більше шести). В межах стадій використовуються однакові мембрани елементи.

Виходячи з постановки задачі у математичному вигляді, дану задачу слід класифікувати як задачу нелінійного умовного програмування. Генерування технічних рішень щодо структури схеми очищення вимагало вибору ефективного числового методу вирішення задач оптимізації вказаного класу.

За результатами досліджень авторами було обрано наступний підхід до знаходження рішення задачі оптимізації (1)-(2). У рамках даного підходу вихідна задача з обмеженнями замінюється на задачу без обмежень (задачу безумовної оптимізації), за допомогою методу штрафних функцій та рівнянь Куна-Таккера, які при деяких додаткових припущеннях про характер обмежень записуються у вигляді:

$$\nabla f(\mathbf{x}^*) + \sum_{i=1}^m \lambda_i \nabla g_i(\mathbf{x}^*) = 0, \quad (5)$$

$$\nabla g_i(\mathbf{x}^*) = 0, \quad (i = 1, 2, \dots, m_e),$$

$$\lambda_i = 0, \quad (i = m_e + 1, \dots, m),$$

де λ_i – множники Лагранжа.

Для вирішення рівнянь (4) може бути використаний алгоритм так званого послідовного квадратичного програмування (Sequential Quadratic Programming, SQP), що представляє собою, по суті, різновид квазіньютоновського методу. Основна ідея SQP полягає в застосуванні квадратичної апроксимації функції Лагранжа (враховує обмеження):

$$L(\mathbf{x}, \lambda) = f(\mathbf{x}) + \sum_{i=1}^m \lambda_i \nabla g_i(\mathbf{x})$$

так, що на кожній ітерації вирішується задача оптимізації (6):

$$\begin{aligned} & \min_{\mathbf{d} \in R^n} \frac{1}{2} \mathbf{d}^T \mathbf{H}_k \mathbf{d} + \nabla f^T(\mathbf{x}_k) \mathbf{d}, \\ & \nabla g_i^T(\mathbf{x}_k) \mathbf{d} + g_i(\mathbf{x}_k) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, m_e, \\ & \nabla g_i^T(\mathbf{x}_k) \mathbf{d} + g_i(\mathbf{x}_k) \leq 0, \quad i = m_e + 1, \dots, m. \end{aligned} \quad (6)$$

У формулюванні (6) оптимум даної задачі може бути знайдений будь-яким методом вирішення задач квадратичного програмування.

Описаний підхід добре зарекомендував себе [7], і з успіхом використовується, зокрема, в складі процедур проектування оптимальної структури хіміко-технологічних систем [8].

Зауважимо, що оскільки представлена тут методологія проектування оптимальної підсистем підготовки води знаходиться на стадії апробації, розрахунки за описаним методом послідовного квадратичного програмування здійснюються наразі в програмному продукті GAMS.

В якості прикладу було розглянуто зворотноосмотичну підсистему демінералізації води для заводу по виробництву пива та безалкогольних напоїв продуктивністю 140 м³/год. Оскільки джерелом водопостачання є артезіанська вода з високим вмістом заліза (її склад наведено в таблиці 1), вона спочатку очищається методом Н-катіонування, після чого поступає на зворотноосмотичну підсистему демінералізації води.

Таблиця 1
Склад вихідної води

Показник	Одиниці вимірю	Вихідна вода
Водневий показник	од. pH	6,6 – 6,8
Загальна мінералізація	мг/л	≤1000
Жорсткість загальна	мг-екв/л	5,8 – 7,0
Окислювальність перманганат.	мгO ₂ /л	8,4 – 10,6
Лужність загальна	мг-екв/л	3,8 – 4,6
Залізо	мг/л	8,6 – 12,2
Марганець	мг/л	0,2 – 0,34
Нітрати	мг/л	3,0 – 6,8
Сульфати	мг/л	72,0 – 94,0
Сірководень	мг/л	0,4 – 0,6
Хлориди	мг/л	52,0 – 65,0
Силікати	мг/л	20,0 – 30,0

В результаті розрахунку отримано підсистему мембральної демінералізації води, яка складається з п'яти установок з використанням мембран типу FILMTEC XLE-440 фірми Dow Chemical. Кожна установка побудована з трьох підстадій, що складаються, з трьох, двох та одного модуля, які включають, відповідно, 5, 4 та 5 мембраних елементів. Розрахункова продуктивність підсистеми по пермеату складає – 141.24 м³/год. Було також проведено перевірочний розрахунок отриманої

підсистему з використанням сертифікованого продукту ROSA 8.3.0, який дав аналогічний результат ($140.52 \text{ м}^3/\text{год}$).

Отримані результати дозволяють стверджувати, що використаний підхід до розрахунку оптимальної підсистеми мембральної демінералізації води може бути рекомендований для практичних розрахунків. В якості напряму подальших досліджень автори бачать включення до процедури оптимального проектування інших підсистем у складі системи очищення природних вод.

Література

1. Капранов С.В. Показатели и индикаторы состояния водоснабжения, качества питьевой воды и здоровья населения [Текст] / С.В.Капранов // Вода и водоочистные технологии. Научно-технические вести. – 2011. №3(5). – с.62-67.
2. Кошлякова Т.О. Сучасний стан використання питних підземних вод [Електронний ресурс] / [Кошлякова Т.О.] //Збірник наукових статей “III-го Всеукраїнського з’їзду екологів з міжнародною участю”. – Вінниця, 2011. – Том.1. – с.204–207.
3. Мельник І.В. Дослідження відповідності хімічних показників технологічної води стандартам на пивзаводі. [Текст] /І.В.Мельник, Є.В.Чередниченко // Вода в харчовій промисловості: Збірник матеріалів IV Всеукр. наук.–практ. конф. Одеса: ОНАХТ – 2013. –с.180.
4. Высоцкий С.П. Пути совершенствования технологий очистки воды [Текст] / С.П.Высоцкий, А.В.Фаткулина, М.В.Коновалчик // I-й Всеукраїнський з’їзд екологів: міжнар. наук.-техн. конф., 4–7 жовтня 2006 р.: Тези допов. – Вінниця, 2006. – с. 197.
5. Шоботов С.С. Структурна оптимізація двохстадійної мембральної системи демінералізації морської води /С.С. Шоботов, О.О.Квітка, З.В.Малецький. Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті, 2010, №2, с. 59 – 72.
6. Квітка О.О. Оптимізація двохстадійної зворотноосмотичної установки демінералізації морської води для промислового підприємства [Текст] / О.О. Квітка, З.В. Малецький, В.А.Тарасюк // Комп’ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах сталого розвитку: Збірник наукових статей Третьої міжнар. наук.-практ. конф. Київ – Рубіжне: НТУУ «КПІ» – 2012, с. 145 – 148.
7. Фиакко А. Нелинейное программирование. Методы последовательной безусловной минимизации [Текст] / Фиакко А., Мак-Кормик Г. – М.: Мир, 1972. – 240 с.
8. Dueñas Díez M. Opportunities and challenges of using sequential quadratic programming (SQP) for optimization of petroleum production networks [Text] / Marta Dueñas Díez, Kari Brusdal, Geir Evensen, Tor Barkve, Are Mjaavatten // Computer Aided Chemical Engineering. Volume 20, 2005, pp 169–174.

АВТОРИ

- Абрамова А. О. – 61
Аль Хамадані М.Д. – 136
Андрощук К.В. – 291
Артюхов А.Е. – 162, 164
Астрелін І.М. – 216
Афонін Г.Г. – 196
Барбарук Л. В. – 185
Безносик О. Ю. – 282
Безносик Ю.О. – 151, 196, 212, 222, 232
Бекетов О.Г. – 42
Бендюг В.І. – 245
Бережна О.Р. – 95
Березницька Ю.О. – 190
Білогур І.С. – 18, 36
Білоус Г.М. – 302
Близнюк О.М. – 145
Бойко Т. В. – 61, 179, 227, 277, 287
Бондаренко Н.С. – 84
Бондаренко О.С. – 245
Бондаренко С.Г. – 73, 84, 251, 264
Борисович В.С. – 36
Брановицька С.В. – 73, 84, 227
Бєліменко С.С. – 107
Бугаєва Л.М. – 277
Буряков В.Г. – 166
Вавулін П.А. – 179
Васенко Л.В. – 101
Василькевич О.І. – 251
Вецнер Ю.І. – 36
Гармаш Р.В. – 232
Годзевич В.І. – 139
Головащенко П.Д. – 264, 271
Гребенюк А.Г. – 296
Данилкович А.Г. – 73
Джаваїд Аділ – 162
Джигирей І.М. – 206, 257, 277
Дорошенко А.Ю. – 42
Дрибас В. В. – 61
Єфремов К.В. – 257
Жигір А.Д. – 291
Жигір О.М. – 291
Запорожець Ю.А. – 227
Захаров Р.І. – 24
Іванов В.І. – 95
Іванчина Е.Д. – 13
Ісмагилова А.С. – 90
Казіміров І.П. – 107
Калашникова А. М. – 18
Качалова А.С. – 113
Качоровська О.П. – 296
Кацалова Л.М. – 42
Квітка О. О. – 206, 302
Кирпікіна А. Е. – 120
Кіргина М.В. – 13
Клепко В.В. – 291
Ключник А. А. – 47
Козлов П. В. – 79
Колябіна Д. О. – 222
Комариста Б.М. – 245
Кондратов С. О. – 132, 136
Концевої А.Л. – 101
Концевої С.А. – 101, 139
Короленко І.В. – 55
Костинюк А.О. – 113
Котовенко О.А. – 190
Красильникова А.О. – 132

- Кузнецов П.В. – 145
Кукушкіна О.Ю. – 251
Логвин В. О. – 196
Малецький З.В. – 302
Масалітіна Н.Ю. – 145
Маренок В.М. – 164
Медведев Р.Б. – 271
Медведєва В. М. – 47, 55
Мердух С.Л. – 264, 271
Мірошниченко О.Ю. – 190
Мірошниченко Ю.А. – 151
Мислюк О.О. – 239
Мосейко Ю.В. – 95
Нестеренко Т.М. – 95
Ніколенко М.В. – 18, 24, 36, 113, 120
Обушенко Т.І. – 216
Пацков В.П. – 157
Пацкова Т.В. – 157
Петраш К.М. – 172
Пивоваров О.О. – 24
Помернюк М. С. – 282
Приміська С. О. – 212
Прусов В.А. – 42
Райко В.Ф. – 29
Решетіловський В. П. – 212
Рищенко І.М. – 18
Савенков О.С. – 18, 36, 145
Самчилій I. C. – 120
Сангінова О.В. – 73, 79, 84, 264, 271
Сахневич Б.В. – 13
Свергунова В.А. – 18
Семенюта О.О. – 277
Сидоренко Ю.В. – 67
Сіряк Р. В. – 185
Скарга-Бандурова I. C. – 185
Скачков В.О. – 95
Складаний Д.М. – 287
Скнар I.В. – 120
Скороход В.В. – 172
Солнцев В.П. – 172
Співак С.І. – 90
Степанов Д.М. – 251
Стертен Ю. – 277
Ткач В.В. – 232
Толстопалова Н.М. – 216
Трачевський В.В. – 296
Філоненко Д.В. – 126
Фурса О.С. – 164
Цейтлін М.А. – 29
Чеканцев М.В. – 13
Червінський В.О. – 73
Шахновський А. М. – 172, 206, 302
Шестопалов О.В. – 126
Шульженко О.О. – 296
Ящук Л.Б. – 239

АВТОРЫ

- Абрамова А. А. – 61
Аль Хамадани М.Д. – 136
Андрощук К.В. – 291
Артюхов А.Е. – 162, 164
Астрелин И.М. – 216
Афонин Г.Г. – 196
Барбарук Л. В. – 185
Безносик А.Ю. – 282
Безносик Ю.А. – 151, 196, 212, 222, 232
Бекетов А.Г. – 42
Белименко С.С. – 107
Белогур И.С. – 18, 36
Белоус А.Н. – 302
Бендюг В.И. – 245
Бережная О.Р. – 95
Березницкая Ю.О. – 190
Близнюк О.Н. – 145
Бойко Т. В. – 61, 179, 227, 277, 287
Бондаренко Е.С. – 245
Бондаренко Н.С. – 84
Бондаренко С.Г. – 73, 84, 251, 264
Борисович В.С. – 36
Брановицкая С.В. – 73, 84, 227
Бугаева Л.Н. – 277
Буряков В.Г. – 166
Вавулин П.А. – 179
Васенко Л. В. – 101
Василькевич А.И. – 251
Вецнер Ю.И. – 36
Гармаш Р.В. – 232
Годзевич В.И. – 139
Головащенко П.Д. – 264, 271
Гребенюк А.Г. – 296
Данилкович А.Г. – 73
Джаваид Адил– 162
Джигирей И.Н. – 206, 257, 277
Дорошенко А.Е. – 42
Дрыбас В. В. – 61
Ефремов К.В. – 257
Жигир А.Д. – 291
Жигир О.Н. – 291
Запорожец Ю.А. – 227
Захаров Р.И. – 24
Иванов В.И. – 95
Иванчина Э.Д. – 13
Исмагилова А.С. – 90
Казимиров И.П. – 107
Калашникова А. Н. – 18
Качалова А.С. – 113
Качоровская О.П. – 296
Кацалова Л.Н. – 42
Квитка А. А– 206, 302
Киргина М.В. – 13
Кирпикова А. Е. – 120
Клепко В.В. – 291
Ключник А. А. – 47
Козлов П.В. – 79
Колябина Д.А. – 222
Комаристая Б.Н. – 245
Кондратов С. А. – 132, 136
Концевой А.Л. – 101
Концевой С.А. – 101, 139
Короленко И.В. – 55
Костынюк А.О. – 113
Котовенко Е.А. – 190
Красильникова А. А. – 132

- Кузнецов П.В. – 145
Кукушкина Е.Ю. – 251
Логвин В .А. – 196
Малецкий З.В. – 302
Масалитина Н.Ю. – 145
Маренок В.М. – 164
Медведев Р.Б. – 271
Медведева В. М. – 47, 55
Мердук С.Л. – 264, 271
Мирошниченко Е.Ю. – 190
Мирошниченко Ю.А. – 151
Мислюк О.А. – 239
Мосейко Ю.В. – 95
Нестеренко Т.Н. – 95
Николенко Н.В. – 18, 24, 36, 113, 120
Обушенко Т.И. – 216
Пацков В.П. – 157
Пацкова Т.В. – 157
Петраш К.Н. – 172
Пивоваров А.А. – 24
Помернюк М. С. – 282
Примиская С. А. – 212
Прусов В.А. – 42
Райко В.Ф. – 29
Решетиловский В. П. – 212
Рыщенко И.М. – 18
Савенков А.С. – 18, 36, 145
Самчилаев И. С. – 120
Сангинова О.В. – 73, 79, 84, 264, 271
Сахневич Б.В. – 13
Свергунова В.А. – 18
Семенюта А. А. – 277
Сидоренко Ю.В. – 67
Сиряк Р.В. – 185
Скарга-Бандурова И.С. . – 185
Скачков В.А. – 95
Складанный Д.Н. – 287
Скнар И.В. – 120
Скороход В.В. – 172
Солнцев В.П. – 172
Спивак С.И. – 90
Степанов Д.Н. – 251
Стертен Ю. – 277
Ткач В.В. – 232
Толстопалова Н.М. – 216
Трачевский В.В. – 296
Фilonенко Д.В. – 126
Фурса А.С. – 164
Цейтлин М.А. – 29
Чеканцев Н.В. – 13
Червинский В.А. – 73
Шахновский А. М. – 172, 206, 302
Шестопалов А.В. – 126
Шульженко Е.А. – 296
Ящук Л.Б. – 239

AUTHORS

- Abramova A. – 61
Afonin G. – 196
Al Khamadani M.D. – 136
Androschuk K.
Artyukhov A. – 162, 164
Astrelin I. – 216
Barbaruk L. – 185
Beketov O. – 42
Belimenko S. – 107
Belohhur I. – 18, 36
Bendyug V. – 245
Berezhnaya O. – 95
Bereznyckaya J. – 190
Beznosyk O. – 282
Beznosyk Yu. – 151, 196, 212, 222, 232
Bilous H. – 302
Blyznyuk O. – 145
Bondarenko E. – 245
Bondarenko N. – 84
Bondarenko S. – 73, 84, 251, 264
Borysovych V.S. – 36
Boyko T. – 61, 179, 227, 277, 287
Branovitskaia S. – 73, 84, 227
Bugaieva L. – 277
Buriakov V. – 166
Chekantsev N. – 13
Chervinsky V. – 73
Danilkovich A. – 73
Doroshenko A. – 42
Dribas V. – 61
Dzhygyrey I. – 206, 257, 277
Efremov K. – 257
Garmash R. – 232
Godzevich V. – 139
Golovaschenko P. – 264, 271
Grebenuk A. – 296
Ismagilova A. – 90
Ivanchina E. – 13
Ivanov V. – 95
Javaid Adeel – 162
Kachalova A. – 113
Kachorovskaya O. – 296
Kalashnikova A. – 18
Katsalova V. – 42
Kazimirov I. – 107
Kirhhina M. – 13
Klepko V. – 291
Kliuchnyk A. – 47
Koliabina D. – 222
Komarysta B. – 245
Kondratov S. – 132, 136
Kontsevoy A. – 101
Kontsevoy S. – 101, 139
Korolenko I. – 55
Kostyniuk A. – 113
Kotovenko O. – 190
Kozlov P. – 79
Krasylnikova A. – 132
Kukushkina O. – 251
Kuznetsov P. – 145
Kvitka A. – 206, 302
Kyrpykina A. – 120
Logvyn V. – 196
Maletskyi Z.
Marenok V. – 164
Masalitina N. – 145

- Medvedev R. – 271
Medvedeva V. – 47, 55
Merdukh S. – 264, 271
Miroshnychenko O. – 190
Miroshnychenko Yu. – 151
Mosejko Yu. – 95
Myslyuk O. – 239
Nesterenko T. – 95
Nikolenko M. – 18, 24, 36, 113, 120
Obushenko T. – 216
Patskov V. – 157
Patskova T. – 157
Pettrash K. – 172
Pomernyuk M. – 282
Prusov V. – 42
Prymiska S. – 212
Pyvovarov A. – 24
Raiko V. – 29
Reshetilowski W. – 212
Ryshchenko I. – 18
Sakhnevich B. – 13
Samchileev I. – 120
Sanginova O. – 73, 79, 84, 264, 271
Savenkov O.S. – 18, 36, 145
Semenyuta A. – 277
Shakhnovsky A. – 172, 206, 302
Shestopalov O. – 126
Shulgenko E. – 296
Siryak R. – 185
Skachcov V. – 95
Skarga-Bandurova I. – 185
Skladannyy D. – 287
Sknar I. – 120
Skorokhod V. – 172
Solntsev V. – 172
Spivak S. – 90
Stepanov D. – 251
Sterten J. – 277
Sverhhunova V. – 18
Sydorenko J. – 67
Tkach V. – 232
Tolstopalova N. – 216
Trachevskii V. – 296
Tseitlin M. – 29
Vasenko L. – 101
Vasylkevych O. – 251
Vavulin P. – 179
Vetsner Yu. – 36
Yashchuk L. – 239
Zakharov R. – 24
Zhigir A. – 291
Zhigir O. – 291
Zaporozhets J. – 227

ЗМІСТ

СЕКЦІЯ 1

КОМП'ЮТЕРНА ПДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

Сахневич Б.В., Кіргина М.В., Чеканцев М.В., Іванчина Е.Д.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЯК МЕТОД ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ

КОМПАУНДУВАННЯ БЕНЗИНІВ..... 13

Рищенко І.М., Савенков О.С., Білогур І.С., Свергунова В.А., Ніколенко М.В., Калацникова А. М.

КІНЕТИКА НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ РОЗЧИНІВ ОТРИМАНИХ АЗОТНОКИСЛОТНОЇ

ОБРОБКИ З ЗБІДНЕНИХ ФОСФОРІТІВ..... 18

Захаров Р.І., Ніколенко М.В., Пивоваров О.О.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ У ВОДНО-

СОЛЬОВИХ ПЛАЗМОРЕАКТОРНИХ СИСТЕМАХ..... 24

Цейтлін М.А., Райко В.Ф.

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ pH ВІД СПІВВІДНОШЕННЯ

СУЛЬФІДУ ТА ГІДРОСУЛЬФІДУ БАРІЮ У РОЗЧИНІ..... 29

Вецнер Ю.І., Савенков А.С., Білогур І.С., Борисович В.С., Ніколенко Н.В.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ТЕРМОДИНАМІКИ СТАДІЇ ЗНИЖЕННЯ

КАЛЬЦІЮ З АЗОТНО КИСЛОТНОЇ ВИТЯЖКИ В ФОСФОРОВМІСНИХ ДОБРИВАХ 36

Прусов В.А., Дорошенко А.Ю., Кацалова Л.М., Бекетов О.Г.

ПАРАЛЕЛЬНІ ОБЧИСЛЕННЯ ДВОВИМІРНОЇ ЗАДАЧІ КОНВЕКТИВНОЇ ДИФУЗІЇ

НА ВІДЕОКАРТІ..... 42

Медведєва В. М., Ключник А. А.

АВТОМАТИЗАЦІЯ ПРОЕКТУВАННЯ СХЕМИ ОПАЛЕННЯ НА БАЗІ

ТЕПЛОНАСОСНОЇ УСТАНОВКИ..... 47

Медведєва В.М., Короленко І.В.

ІНТЕРПОЛЯЦІЯ ДАНИХ ГЕОЛОГІЧНИХ ВИМІРІВ..... 55

Бойко Т. В., Абрамова А. О., Дрибас В. В.

ДО ПИТАННЯ РОЗРОБЛЕННЯ МУЛЬТИАГЕНТНОЇ СИСТЕМИ ШТУЧНОГО

ІНТЕЛЕКТУ ДЛЯ АСУП..... 61

Сидоренко Ю.В.

ПАРАМЕТРИЧНА ІНТЕРПОЛЯЦІЙНА ФУНКЦІЯ ГАУСА 67

Сангінова О.В., Данилович А.Г., Бондаренко С.Г., Брановицька С.В., Червінський В.О.

РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАДАЧ УМОВНОЇ ОПТИМІЗАЦІЇ З ВИКОРИСТАННЯМ

ГРАДІЕНТНИХ МЕТОДІВ..... 73

Сангінова О.В., Козлов П. В.

СИСТЕМНИЙ ПІДХІД ДО МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ПЛАНУВАННЯ

ВИРОБНИЦТВА КАРТОНУ..... 79

Брановицька С.В., Бондаренко С.Г., Сангінова О.В., Бондаренко Н.С.

АНАЛІЗ ТА ІНТЕРПРЕТАЦІЯ СТАТИСТИЧНОЇ ІНФОРМАЦІЇ ПРИ КОНТРОЛІ

ЯКОСТІ ПРОДУКЦІЇ..... 84

СЕКЦІЯ 2

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

Співак С.І., Ісмагилова А.С.

ОБЕРНЕНІ ЗАДАЧІ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ І ДЕКОМПОЗИЦІЯ КІНЕТИЧНОЇ

МОДЕЛІ НА ОСНОВІ НЕЗАЛЕЖНИХ МАРШРУТІВ СКЛАДНОЇ РЕАКЦІЇ..... 90

<i>Скачков В.О., Іванов В.І., Нестеренко Т.М., Бережна О.Р., Мосейко Ю.В.</i>	
ДЕЯКІ АСПЕКТИ КІНЕТИКИ ОСАДЖЕННЯ БОРУ З ГАЗОВОЇ ФАЗИ НА ПОВЕРХНЮ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН.....	95
<i>Концевой А.Л., Концевой С.А., Васенко Л.В.</i>	
АЛГОРИТМ ТА ПРОГРАМА РОЗРАХУНКУ ГАЗИФІКАЦІЇ ВУГІЛЛЯ.....	101
<i>Бєліменко С.С., Казіміров I.П.</i>	
ВИЗНАЧЕННЯ ЗМІНИ ТЕМПЕРАТУРИ ТІЛА, ЩО АКУМУЛЮЄ, ПРИ РОБОТІ ТВЕРДОТЛОГО ТЕПЛОВОГО АКУМУЛЯТОРА.....	107
<i>Костинюк А.О., Качалова А.С., Ніколенка Н.В.</i>	
КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ.....	113
<i>Самчиліїв I. С., Скнар I.В., Кирпікіна А. Е., Ніколенка Н. В.</i>	
КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ЛУЖНОГО ТА АМІАЧНОГО ВИЛУГОВУВАННЯ МОЛІБДЕНУ.....	120
<i>Філоненко Д.В., Шестопалов О.В.</i>	
МАТЕМАТИЧНИЙ ОПИС РЕАКТОРА-ЗМИШУВАЧА ВІДДІЛЕННЯ ДИСТИЛЯЦІЇ ВИРОБНИЦТВА СОДИ І ЙОГО КОМП'ЮТЕРНА РЕАЛІЗАЦІЯ.....	126
<i>Красильникова А. О., Кондратов С. О.</i>	
МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ АДІАБАТИЧНОГО НІТРУВАННЯ БЕНЗОЛУ І ТОЛУОЛУ.....	132
<i>Кондратов С.О., Аль Хамадані М.Д.</i>	
МОДЕЛЮВАННЯ НІТРУВАННЯ БЕНЗОЛУ У РЕАКТОРІ ІДЕАЛЬНОГО ПЕРЕМІШУВАННЯ.....	136
<i>Концевой С.А., Годзевич В.І.</i>	
УНІФІКОВАНЕ КОНФІГУРУВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ СХЕМ.....	139
<i>Близнюк О.М., Савенков О.С., Кузнецов П.В., Масалітіна Н.Ю.</i>	
АНАЛІЗ УТВОРЕННЯ N ₂ O В ПРОЦЕСІ ОКИСНЕННЯ АМІАКУ НА ПЛАТИНІ З ВИКОРИСТАННЯМ МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ.....	145
<i>Мірошниченко Ю.А., Безносик Ю.О.</i>	
МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ В МІКРО РЕАКТОРІ.....	151
<i>Пацков В.П., Пацкова Т.В.</i>	
МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ МАКРОКІНЕТИКИ УТВОРЕННЯ ТА ЗВ'ЯЗУВАННЯ ОКСИДІВ СІРКИ У КИПЛЯЧОМУ ШАРІ (СТАН ПРОБЛЕМИ).....	157
<i>Артиухов А.Е., Джавайд Аділ</i>	
ВИКОРИСТАННЯ КОМП'ЮТЕРНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ДЛЯ ПОШУКУ ОПТИМАЛЬНОЇ КОНСТРУКЦІЇ ВИХРОВИХ ТЕПЛОМАСООБМІННИХ ТАРІЛОК....	162
<i>Артиухов А.С., Фурса О.С, Маренок В.М.</i>	
ВИБІР ОПТИМАЛЬНОЇ КОНСТРУКЦІЇ ВИХРОВОГО ГРАНУЛЯТОРА.....	164
<i>Буряков В.Г.</i>	
МОДЕЛЮВАННЯ ОЧИЩЕННЯ ЕТИЛОВОГО СПИРТУ ВІД МЕТАНОЛУ ТА ІНШИХ ЛЕТЮЧИХ ДОМІШОК.....	166
<i>Солнцев В.П., Скороход В.В., Петраш К.М., Шахновський А.М.</i>	
ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОКІНЕТИКИ СИНТЕЗУ ІНТЕРМЕТАЛІДІВ НА ОСНОВІ МЕТОДІВ ОБЧИСЛЮВАЛЬНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	172

СЕКЦІЯ 3

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ АВАРІЙНИХ СИТУАЦІЙ ТА СТВОРЕННЯ КОМП'ЮТЕРНИХ ТРЕНАЖЕРІВ ДЛЯ ХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

<i>Бойко Т.В., Вавулін П.А.</i>	
КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВІДМОВ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ОБЛАДНАННЯ...	179

СЕКЦІЯ 4

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРИРОДООХОРОННИХ ПРОЦЕСІВ

Скарга-Бандурова І. С., Барбарук Л. В., Сіряк Р. В.

МОДЕЛІ БАГАТОВИМІРНИХ СТРУКТУР ДАНИХ ДЛЯ АНАЛІЗУ ПРИРОДООХОРОННОЇ ДІЯЛЬНОСТІ ПРОМИСЛОВИХ ПІДПРИЄМСТВ.....	185
<i>Котовенко О.А., Мірошниченко О.Ю., Березницька Ю.О.</i>	
МОДЕЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕВОЛЮЦІЙНИХ ЗМІН ПІДСИСТЕМИ «ГРУНТ» В РЕГІОНАЛЬНИХ ЕКОСИСТЕМАХ.....	190
<i>Логвин В. О., Безносик Ю. О., Афонін Г.Г.</i>	
СПАЛЮВАННЯ ТВЕРДОГО ПАЛИВА КИПЛЯЧОМУ ШАРІ.....	196
<i>Шахновський А. М., Квітка О. О., Джигирий І.М.</i>	
ЕФЕКТИВНІСТЬ ПРОЦЕДУР СТРУКТУРНОГО ПРОЕКТУВАННЯ ПРОМИСЛОВИХ СХЕМ ВОДНОГО ГОСПОДАРСТВА.....	206
<i>Приміська С. О., Безносик Ю.О., Решетіловський В. П.</i>	
МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ ОКСИДІВ АЗОТУ МІКРОПОРИСТИМ СОРБЕНТОМ.....	212
<i>Обущенко Т.І., Астрелін І.М., Толстопалова Н.М.</i>	
ВИДАЛЕННЯ СИНТЕТИЧНИХ БАРВНИКІВ ЗІ СТІЧНИХ ВОД.....	216
<i>Колябіна Д. О., Безносик Ю. О.</i>	
СТВОРЕННЯ КОНЦЕПТУАЛЬНОЇ МОДЕЛІ ДЛЯ ОБ'ЄКТА ПОВОДЖЕННЯ З РАДІОАКТИВНИМИ ВІДХОДАМИ.....	222
<i>Бойко Т.В., Запорожець Ю.А., Брановицька С.В.</i>	
ВИРІШЕННЯ ЗАДАЧІ ФІЛЬТРАЦІЇ ДЛЯ МОДЕЛІ ПРОГНОЗУВАННЯ МІГРАЦІЇ ЗАБРУДНЮЮЧИХ РЕЧОВИН В ГРУНТІ.....	227
<i>Гармаш Р.В., Безносик Ю.О., Ткач В.В.</i>	
ЗОННА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ ОЧИСТКИ ГАЗОВИХ ВИКІДІВ ВИРОБНИЦТВА ВІНІЛХЛОРИДУ.....	232

СЕКЦІЯ 5

СТАЛІЙ РОЗВИТОК РЕГІОНІВ

Мислюк О.О., Ящук Л.Б.

ЕКОЛОГІЗАЦІЯ ПІДПРИЄМСТВ ПАЛИВНО-ЕНЕРГЕТИЧНОГО КОМПЛЕКСУ ЯК ЧИННИК СТАЛОГО РОЗВИТКУ РЕГІОНІВ.....	239
<i>Бендуг В.І., Комариста Б.М., Бондаренко О.С.</i>	
ЗВЕДЕНА МЕТОДОЛОГІЯ ОЦІНКИ ВПЛИВУ ЖИТТЄВОГО ЦИКЛУ ПРОДУКТУ....	245
<i>Василькевич О.І., Бондаренко С.Г., Кукушкіна О.Ю., Степанов Д.М.</i>	
АНАЛІЗ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ МЕТИЛОВИХ ЕСТЕРІВ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ З ВІДНОВЛЮВАЛЬНОЇ СИРОВИНИ.....	251
<i>Джигирий І.М., Єфремов К.В.</i>	
ДО ПИТАННЯ ОЦІНЮВАННЯ ТЕХНОГЕННОГО НАВАНТАЖЕННЯ ДОВКІЛЛЯ УКРАЇНИ В МАКРОРАЙОНАЛЬНОМУ РОЗРІЗІ.....	257

СЕКЦІЯ 6

КОМП'ЮТЕРНО - ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ В БАГАТОРІВНЕВІЙ ВИЩІЙ ОСВІТІ

Бондаренко С.Г., Санґінова О.В. , Мердух С.Л., Головащенко П.Д.

КОНТУР КЕРУВАННЯ ТЕМПЕРАТУРНИМ РЕЖИМОМ ОБ'ЄКТА НА БАЗІ МІКРОПРОЦЕСОРНОЇ ТЕХНІКИ.....	264
<i>Медведєв Р.Б., Санґінова О.В., Мердух С.Л., Головащенко П.Д.</i>	
ПРИКЛАДНА ТЕОРІЯ КЕРУВАННЯ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ОБЛАДНАННЯ КОМПАНІЇ HONEYWELL.....	271

<i>Бугаєва Л.М., Бойко Т.В., Джигирий І.М., Стертен Ю., Семенюта О.О.</i>	
ПІДГОТОВКА МАГІСТРІВ НАПРЯМКУ СТАЛОГО РОЗВИТКУ ЗГІДНО З УКРАЇНСЬКО-НОРВЕЗЬКИМ ПРОЕКТОМ EURASIA.....	277
<i>Помернюк М. С., Безносик О. Ю.</i>	
ПОРІВНЯННЯ ЗАСОБІВ ПЕРЕВІРКИ ОБМежЕНЬ У РЕЛЯЦІЙНИХ СУД.....	282
<i>Бойко Т.В., Складаний Д.М.</i>	
ДО ПИТАННЯ ПРО ПЛАНУВАННЯ НАВЧАЛЬНОГО ПРОЦЕСУ ПІДГОТОВКИ БАКАЛАВРІВ ЗА НАПРЯМОМ «АВТОМАТИЗАЦІЯ ТА КОМП'ЮТЕРНО- ІНТЕГРОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ».....	287
<i>Андрощук К.В., Жигір О.М., Клепко В.В., Жигір А.Д.</i>	
МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ЙОННОЇ ПРОВІДНОСТІ В СИСТЕМІ НА ОСНОВІ ПОЛЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ ТА СОЛІ ЛІТІЮ.....	291
<i>Качоровська О.П., Шульженко О.О., Трачевський В.В., Гребенюк А.Г.</i>	
КВАНТОВО-ХІМІЧНА ІНТЕРПРЕТАЦІЯ РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ТРИС-(β- АМІНОЕИЛАТИВ) КОБАЛЬТУ(ІІІ) ТА ХРОМУ(ІІІ).....	296
<i>Білоус Г.М., Квітка О.О., Шахновський А.М., Малецький З.В.</i>	
ОПТИМІЗАЦІЯ ЗВОРОТНООСМОТИЧНОЇ ПІДСИСТЕМИ ПІДГОТОВКИ ВОДИ ДЛЯ ПОТРЕБ ХАРЧОВИХ ПДПРИЄМСТВ.....	302
АВТОРИ.....	308

СОДЕРЖАНИЕ

СЕКЦИЯ 1

КОМПЬЮТЕРНАЯ ПОДДЕРЖКА ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

<i>Сахневич Б.В., Киргина М.В., Чеканцев Н.В., Иванчина Э.Д.</i>	
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАК МЕТОД ПОВЫШЕНИЯ	
ЭФФЕКТИВНОСТИ КОМПАУНДИРОВАНИЯ БЕНЗИНОВ.....	13
<i>Рыщенко И.М., Савенков А.С., Белогур И.С., Свергунова В.А., Николенко Н.В., Калашникова А. Н.</i>	
КИНЕТИКА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ РАСТВОРОВ ПОЛУЧЕННЫХ	
АЗОТНОКИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКОЙ ОБЕДНЕННЫХ ФОСФОРИТОВ.....	18
<i>Захаров Р.И., Николенко Н.В., Пивоваров А.А.</i>	
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ ПЛАЗМОРЕАКТОРНЫХ СИСТЕМАХ.....	
<i>Цейтлин М.А., Райко В.Ф.</i>	24
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ pH ОТ	
СООТНОШЕНИЯ СУЛЬФИДА И ГИДРОСУЛЬФИДА БАРИЯ В РАСТВОРЕ.....	29
<i>Вецнер Ю.И., Савенков А.С., Белогур И.С., Борисович В.С., Николенко Н.В.</i>	
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ СТАДИИ СНИЖЕНИЯ	
КАЛЬЦИЯ ИЗ АЗОТНОКИСЛОТНОЙ ВЫТЯЖКИ В ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ	
УДОБРЕНИЯХ.....	36
<i>Прусов В.А., Дорошенко А.Е., Кацалова Л.Н., Бекетов А.Г.</i>	
ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ ДВУХМЕРНОЙ ЗАДАЧИ КОНВЕКТИВНОЙ	
ДИФФУЗИИ НА ВИДЕОКАРТЕ.....	42
<i>Медведева В. М., Ключник А. А.</i>	
АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЕКТИРОВАНИЕ СХЕМЫ ОТОПЛЕНИЯ НА БАЗЕ	
ТЕПЛОНАСОСНОЙ УСТАНОВКИ.....	47
<i>Медведева В.Н., Коробенко И.В.</i>	
ИНТЕРПОЛЯЦИЯ ДАННЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ.....	
<i>Бойко Т. В., Абрамова А. А., Дрыбас В. В.</i>	55
К ВОПРОСУ РАЗРАБОТКИ МУЛЬТИАГЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ИСКУССТВЕННОГО	
ИНТЕЛЛЕКТА ДЛЯ АСУП.....	61
<i>Сидоренко Ю.В.</i>	
ПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ ИНТЕРПОЛЯЦИОННАЯ ФУНКЦИЯ ГАУССА	
<i>Сангинова О.В., Данилкович А.Г., Бондаренко С.Г., Брановицкая С.В., Червинский В.А.</i>	67
РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ УСЛОВНОЙ ОПТИМИЗАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ	
ГРАДIENTНЫХ МЕТОДОВ.....	73
<i>Сангинова О.В., Козлов П.В.</i>	
СИСТЕМНЫЙ ПОДХОД К МОДЕЛИРОВАНИЮ ПРОЦЕССА ПЛАНИРОВАНИЯ	
ПРОИЗВОДСТВА КАРТОНА.....	79
<i>Брановицкая С.В., Бондаренко С.Г., Сангинова О.В., Бондаренко Н.С.</i>	
АНАЛИЗ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ ПРИ	
КОНТРОЛЕ КАЧЕСТВА ПРОДУКЦИИ.....	84

СЕКЦИЯ 2

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И БИОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И СИСТЕМ

<i>Стивак С.И., Исмагилова А.С.</i>	
ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ДЕКОМПОЗИЦИЯ	
КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ НА ОСНОВЕ НЕЗАВИСИМЫХ МАРШРУТОВ	
СЛОЖНОЙ РЕАКЦИИ.....	90

<i>Скачков В.А., Іванов В.И., Нестеренко Т.Н., Бережная О.Р., Мосейко Ю.В.</i>	
НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ КИНЕТИКИ ОСАЖДЕНИЯ БОРА ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН.....	95
<i>Концевой А.Л., Концевой С.А., Васенко Л. В.</i>	
АЛГОРИТМ И ПРОГРАММА РАСЧЕТА ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЯ.....	101
<i>Белименко С.С., Казимиров И.П.</i>	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩЕГО ТЕЛА ПРИ РАБОТЕ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ТЕПЛОВОГО АКУМУЛЯТОРА.....	107
<i>Костынюк А.О., Качалова А.С., Николенко Н.В.</i>	
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ..	113
<i>Самчилеев И. С., Скнар И.В., Кирпикина А. Е., Николенко Н. В.</i>	
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЩЕЛОЧНОГО И АММИАЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МОЛИБДЕНА.....	120
<i>Филоненко Д.В., Шестопалов А.В.</i>	
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РЕАКТОРА-СМЕСИТЕЛЯ ОТДЕЛЕНИЯ ДИСТИЛЛЯЦИИ ПРОИЗВОДСТВА СОДЫ И ЕГО КОМПЬЮТЕРНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ	126
<i>Красильникова А. А., Кондратов С. А.</i>	
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДИАБАТИЧЕСКОГО НИТРОВАНИЯ БЕНЗОЛА И ТОЛУОЛА.....	132
<i>Кондратов С.А., Аль Хамадани М.Д.</i>	
МОДЕЛИРОВАНИЕ НИТРОВАНИЯ БЕНЗОЛА В РЕАКТОРЕ ИДЕАЛЬНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ.....	136
<i>Концевой С.А., Годзевич В.И.</i>	
УНИФИЦИРОВАННОЕ КОНФИГУРИРОВАНИЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ.....	139
<i>Близнюк О.Н., Савенков А.С., Кузнецов П.В., Масалитина Н.Ю.</i>	
АНАЛИЗ ОБРАЗОВАНИЯ N ₂ O В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА НА ПЛАТИНЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ.....	145
<i>Мирошниченко Ю.А., Безносик Ю.А.</i>	
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ В МИКРОРЕАКТОРЕ.....	151
<i>Пацков В.П., Пацкова Т.В.</i>	
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МАКРОКИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ И СВЯЗЫВАНИЯ ОКСИДОВ СЕРЫ В КИПЯЩЕМ СЛОЕ (СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ).....	157
<i>Артюхов А.Е., Джаваид Адил</i>	
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ПОИСКА ОПТИМАЛЬНОЙ КОНСТРУКЦИИ ВИХРЕВЫХ ТЕПЛОМАССООБМЕННЫХ ТАРЕЛОК.....	162
<i>Артюхов А.Е., Фурса А.С., Маренок В.М.</i>	
ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОЙ КОНСТРУКЦИИ ВИХРЕВОГО ГРАНУЛЯТОРА.....	164
<i>Буряков В.Г.</i>	
МОДЕЛИРОВАНИЕ ОЧИСТКИ ЭТИЛОВОГО СПИРТА ОТ МЕТАНОЛА И ДРУГИХ ЛЕТУЧИХ ПРИМЕСЕЙ.....	166
<i>Солнцев В.П., Скороход В.В., Петраш К.Н., Шахновский А.М.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОКИНЕТИКИ СИНТЕЗА ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ НА ОСНОВЕ МЕТОДОВ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА.....	172

СЕКЦІЯ 3

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АВАРИЙНЫХ СИТУАЦИЙ И СОЗДАНИЕ КОМПЬЮТЕРНЫХ ТРЕНАЖЕРОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Бойко Т.В., Вавулин П.А.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОТКАЗОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО

ОБОРУДОВАНИЯ..... 179

СЕКЦІЯ 4

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИРОДООХРАННЫХ ПРОЦЕССОВ

Скарга-Бандурова И. С., Барбарук Л. В., Сиряк Р. В.

МОДЕЛИ МНОГОМЕРНЫХ СТРУКТУР ДАННЫХ ДЛЯ АНАЛИЗА ПРИРОДООХРАННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ..... 185

Котовенко Е.А., Мирошниченко Е.Ю., Березницкая Ю.О.

МОДЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИОННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПОДСИСТЕМЫ «ПОЧВА» В РЕГИОНАЛЬНЫХ ЕКОСИСТЕМАХ..... 190

Логвин В.А., Безносик Ю.А., Афонин Г.Г.

СЖИГАНИЕ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА В КИПЯЩЕМ СЛОЕ..... 196

Шахновский А. М., Квятка А. А., Джигирий И.Н.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕДУР СТРУКТУРНОГО ПРОЕКТИРОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ СХЕМ ВОДНОГО ХАЗЯЙСТВА..... 206

Примиская С. А., Безносик Ю.А., Решетиловский В. П.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА МИКРОПОРИСТЫМ СОРБЕНТОМ..... 212

Обушенко Т.И., Астрелин И.М., Толстопалова Н.М.

УДАЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД..... 216

Колябина Д.А., Безносик Ю. А.

СОЗДАНИЕ КОНЦЕПТУАЛЬНОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ОБЪЕКТА ОБРАЩЕНИЯ С РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ..... 222

Бойко Т.В., Запорожец Ю.А., Брановицкая С.В.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ ФИЛЬТРАЦИИ ДЛЯ МОДЕЛИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ МИГРАЦИИ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПОЧВЕ..... 227

Гармаш Р.В., Безносик Ю.А., Ткач В.В.

ЗОННАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ВИНИЛХЛОРИДА..... 232

СЕКЦІЯ 5

УСТОЙЧИВОЕ РАЗВИТИЕ РЕГІОНОВ

Мислюк О.А., Яцук Л.Б.

ЭКОЛОГИЗАЦИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА КАК ФАКТОР УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ РЕГІОНОВ..... 239

Бенджуя В.И., Комаристая Б.Н. Бондаренко Е.С.

СВОДНАЯ МЕТОДОЛОГИЯ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ ЖИЗНЕННОГО ЦИКЛА ПРОДУКТА..... 245

Василькевич А.И., Бондаренко С.Г., Кукушкина Е.Ю., Степанов Д.Н.

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛОВЫХ ЕСТЕРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ..... 251

Джигирий И.Н., Ефремов К.В.

К ВОПРОСУ ОЦЕНКИ ТЕХНОГЕННОЙ НАГРУЗКИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ УКРАИНЫ В МАКРОРАЙОНАЛЬНОМ РАЗРЕЗЕ..... 257

СЕКЦІЯ 6

КОМПЬЮТЕРНО - ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В МНОГОУРОВНЕВОМ ВЫСШЕМ ОБРАЗОВАНИИ

Бондаренко С.Г., Сангинова О.В., Мердух С.Л., Головащенко П.Д.

КОНТУР УПРАВЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНЫМ РЕЖИМОМ ОБЪЕКТА НА БАЗЕ
МИКРОПРОЦЕССОРНОЙ ТЕХНИКИ..... 264

Медведев Р.Б., Сангинова О.В., Мердух С.Л., Головащенко П.Д.
ПРИКЛАДНАЯ ТЕОРИЯ УПРАВЛЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ
КОМПАНИИ HONEYWELL..... 271

Бугаева Л.М., Бойко Т.В., Джигирей И.М., Стертен Ю., Семенюта А.А.
ПОДГОТОВКА МАГИСТРОВ ПО НАПРАВЛЕНИЮ УСТОЙЧИВОЕ РАЗВИТИЕ
СОГЛАСНО УКРАИНСКО-НОРВЕЖСКОМУ ПРОЕКТУ EURASIA..... 277

Помернюк М. С., Безносик А.Ю.
СРАВНЕНИЕ СРЕДСТВ ПРОВЕРКИ ОГРАНИЧЕНИЙ В РЕЛЯЦИОННЫХ СУД..... 282

Бойко Т.В., Складанный Д.Н.
К ВОПРОСУ О ПЛАНИРОВАНИИ УЧЕБНОГО ПРОЦЕССА ПОДГОТОВКИ
БАКАЛАВРОВ ПО НАПРАВЛЕНИЮ «АВТОМАТИЗАЦИЯ И КОМПЬЮТЕРНО-
ИНТЕГРИРОВАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»..... 287

Андроцук К.В., Жигир О.Н., Клепко В.В., Жигир А.Д.
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В СИСТЕМЕ НА
ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И СОЛИ ЛИТИЯ..... 291

Качоровская О.П., Шульженко Е.А., Трачевский В.В., Гребенюк А.Г.
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ
ТРИС-(β-АМИНОЭТИЛАТОВ) КОБАЛЬТА(III) И ХРОМА(III)..... 296

Белоус А.Н., Квітка А.А., Шахновский А.М., Малецький З.В.
ОПТИМИЗАЦІЯ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОЇ ПОДСИСТЕМЫ ПОДГОТОВКИ
ВОДИ ДЛЯ НУЖД ПИЩЕВЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ..... 302
АВТОРЫ..... 310

CONTENTS

SECTION 1 COMPUTER SUPPORT OF PRODUCTION PROCESSES

<i>Sakhnevich B.V., Kirhhina M.V., Chekantsev N.V., Ivanchina E.D.</i>	
COMPUTER MODELING AS A METHOD OF INCREASING THE EFFICIENCY OF GASOLINE BLENDING.....	13
<i>Ryshchenko I.M., Savenkov O.S., Belohhur I.S., Sverhhunova V.A., Nikolenko M.V., Kalashnikova A. M.</i>	
KINETICS OF NEUTRALIZATION NITRIC ACID SOLUTIONS DERIVED FROM PHOSPHATE-DEPLETED.....	18
<i>Zakharov R.I., Nikolenko M.V., Pyvovarov A.A.</i>	
COMPUTER SIMULATION OF CHEMICAL REACTIONS IN AQUEOUS-SALT PLASMA-REACTOR SYSTEMS.....	24
<i>Tseitlin M.A., Raiko V.F.</i>	
MATHEMATICAL MODELING OF <i>pH</i> DEPENDENCE ON BARIUM SULFIDE TO HYDROSULFIDE RATIO IN A SOLUTION.....	29
<i>Vetsner Yu. I., Savenkov O.S., Bilohhur I.S., Borysovych V.S., Nikolenko N.V.</i>	
COMPUTER SIMULATION OF THERMODYNAMICS STAGE OF REDUCTION OF CALCIUM FROM NITRIC ACID EXTRACTION OF PHOSPHATE FERTILIZERS.....	36
<i>Prusov V.A., Doroshenko A.Y., Katsalova V.M., Beketov O.G.</i>	
PARALLEL COMPUTING OF TWO-DIMENSIONAL CONVECTIVE DIFFUSION PROBLEM USING GRAPHICS PROCESSING UNIT.....	42
<i>Medvedeva V., Kliuchnyk A.</i>	
AUTOMATION THE DESIGN PATTERNS HEATING SYSTEM BASED ON HEAT PUMP INSTALLATIONS.....	47
<i>Medvedeva V., Korobenko I.</i>	
INTERPOLATION OF GEOLOGICAL MEASUREMENTS.....	55
<i>Boyko T., Abramova A., Dribas V.</i>	
TO THE QUESTION OF DEVELOPMENT MULTIAGENT SYSTEMS ARTIFICIAL INTELLIGENCE TO AEMS.....	61
<i>Sydorenko J.</i>	
GAUSS PARAMETRIC INTERPOLATION FUNCTION.....	67
<i>Sanginova O., Danilkovich A., Bondarenko S., Branovitskaia S., Chervinsky V.</i>	
CONSTRAINED OPTIMIZATION TASKS SOLUTION BY USING GRADIENT METHODS.....	73
<i>Sanginova O., Kozlov P.</i>	
SYSTEMS APPROACH TO THE MODELLING OF CARTON PRODUCTION PROCESS PLANNING.....	79
<i>Branovitskaia S., Bondarenko S., Sanginova O., Bondarenko N.</i>	
ANALYSIS AND INTERPRETATION OF STATISTICS IN THE QUALITY CONTROL OF PRODUCTS.....	84

SECTION 2

COMPUTER SIMULATION OF CHEMICAL ENGINEERING AND BYOTECHNOLOGY PROCESSES AND SYSTEMS

<i>Spivak S.I., Ismagilova A.S.</i>	
INVERSE PROBLEMS OF CHEMICAL KINETICS AND DECOMPOSITION OF THE KINETIC MODEL ON THE BASIS OF INDEPENDENT ROUTES FROM OF A COMPLEX REACTION.....	90

<i>Skachcov V.A., Ivanov V.I., Nesterenko T.N., Berezhnaya O.R., Mosejko Yu.V.</i>	
SOME ASPECTS FOR KINETIC OCАЖДЕНИЯ BORON FROM GAS PHASE ON SURFACE OF CARBON FIBRES.....	95
<i>Kontsevoy A.L., Kontsevoy S.A., Vasenko L.V.</i>	
ALGORITHM AND PROGRAM FOR CALCULATIONS OF COAL GASIFICATION.....	101
<i>Belimenko S.S., Kazimirov I.P.</i>	
DETERMINATION OF CHANGE OF TEMPERATURE OF HEAT-RETAINING BODY DURING WORK OF TVERDOTEL'NOGO THERMAL ACCUMULATOR.....	107
<i>Kostyniuk A.O., Kachalova A.C., Nikolenko N.V.</i>	
COMPUTER SIMULATION OF THERMAL TREATMENT PROCESS.....	113
<i>Samchileev I. S., Sknar I.V., Kyrpykina A. E., Nikolenko N.V.</i>	
COMPUTER SIMULATION OF ALKALINE AND AMMONIA LEACHING OF MOLYBDENYM.....	120
<i>Filonenko D.V., Shestopalov O. V.</i>	
MATHEMATICAL DESCRIPTION OF REACTOR-MIXER OF SODA PRODUCTION DISTILLATION DEPARTMENT AND ITS COMPUTATIONAL SIMULATION.....	126
<i>Krasylnikova A., Kondratov S.</i>	
MATHEMATICAL MODELING OF ADIABATIC NITRATION OF BENZENE AND TOLUENE.....	132
<i>Kondratov S., Al Khamadani M.D.</i>	
THE SIMULATION OF THE NITRATION OF BENZENE IN THE BATH IDEAL MIXING REACTOR.....	136
<i>Kontsevoi S.A., Godzevich V.I.</i>	
UNIFIED CONFIGURATION OF CHEMICAL ENGINEERING SCHEMES.....	139
<i>Blyznyuk O.N., Savenkov A.S., Kuznetsov P.V., Masalitina N.U.</i>	
ANALYSIS FORMATION OF NITROGEN (I) OXIDE IN THE OXIDATION OF AMMONIA ON PLATINUM WITH MATHEMATICAL MODELS.....	145
<i>Miroshnychenko Yu., Beznosyk Yu.</i>	
MODELLING OF PROCESSES OF CHEMICAL TECHNOLOGY IN MICROREACTOR... <i>Patskov V.P., Patskova T.V.</i>	151
THE MATHEMATICAL MODELING OF MACROKINETIC PROCESS OF SULPHUR OXIDES FORMATION AND ASSOCIATE IN THE FLUIDIZED BED (STATUS PROBLEM).....	157
<i>Artyukhov A.Ye., Adeel Javaid</i>	
USE OF COMPUTER SIMULATION FOR FINDING OPTIMAL DESIGN OF HEAT AND MASS TRANSFER VORTEX TRAYS.....	162
<i>Artyukhov A.Ye., Fursa O.S., Marenok V.M.</i>	
SELECTING THE OPTIMAL DESIGN OF VORTEX GRANULATOR.....	164
<i>Buriakov V.G.</i>	
MODELLING OF ETHYL ALCOHOL PURIFICATION FROM METHANOL AND OTHER VOLATILE ADMIXTURES.....	166
<i>Solntsev V., Skorokhod V., Petrush K., Shakhnovsky A.M.</i>	
THE INVESTIGATION OF THERMOKINETICS OF SYNTHESIS INTERMETALLICS BASED ON METHODS OF COMPUTATIONAL EXPERIMENT.....	172

SECTION 3

COMPUTER SIMULATION OF EXTREMAL SITUATIONS, CREATION OF COMPUTER SIMULATORS FOR THE CHEMICAL INDUSTRY

<i>Boyko T., Vavulin P.</i>	
COMPUTER SIMULATION OF TECHNOLOGICAL EQUIPMENT FAILURES.....	179

**SECTION 4
COMPUTER SIMULATION OF ENVIRONMENTAL PROCESSES**

Skarga-Bandurova I., Barbaruk L., Siryak R.

MULTIDIMENSIONAL DATA STRUCTURES FOR ANALYSING ENVIRONMENTAL ACTIVITY OF INDUSTRIAL ENTERPRISES.....	185
<i>Kotovenko O., Miroshnychenko O., Bereznyckaya J.</i>	
REGIONAL ECOSYSTEMS SUBSYSTEM "SOIL" EVOLUTIONAL CHANGES MODEL RESEARCH.....	190
<i>Logvyn V., Beznosyk Yu., Afonin G.</i>	
SOLID FUEL BURNING AT THE BOILING LAYER.....	196
<i>Shakhnovsky A., Kvitka A., Dzhygyrey I.</i>	
EFFECTIVENESS OF THE PROCEDURES OF STRUCTURAL DESIGN INDUSTRIAL WATER NETWORKS.....	206
<i>Prymyska S., Beznosyk Yu.O., Reshetilowski W.</i>	
MATHEMATICAL SIMULATION OF THE NITROGEN OXIDES CONCENTRATION IN MICROPOROUS SORBENT.....	212
<i>Obushenko T.I., Astrelin I.M., Tolstopalova N.M.</i>	
THE REMOVAL OF SYNTHETIC DYES FROM WASTEWATERS.....	216
<i>Koliabina D., Beznosyk Yu.</i>	
A CONCEPTUAL MODEL FOR THE OBJECT OF RADIOACTIVE WASTE MANAGEMENT.....	222
<i>Boyko T., Zaporozhets J., Branovitskaia S.</i>	
SOLVING THE PROBLEM OF FILTERING PREDICTION MODEL FOR MIGRATION OF POLLUTANTS IN SOIL.....	227
<i>Garmash R., Beznosyk Yu., Tkach V.</i>	
A BAND MODEL OF GAS EMISSIONS CLEANING PROCESS IN VINYLCHLORIDE PRODUCTION.....	232

**SECTION 5
REGIONAL SUSTAINABLE DEVELOPMENT**

Myslyuk O., Yashchuk L.

ECOLOGIZATION OF FUEL AND ENERGY COMPLEX AS FACTOR FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT OF REGIONS.....	239
<i>Bendyug V., Komarysta B., Bondarenko E.</i>	
SUMMARY OF THE LIFECYCLE IMPACT ASSESSMENT OF PRODUCT SYSTEM METHODOLOGY.....	245
<i>Vasylkevych O., Bondarenko S., Kukushkina O., Stepanov D.</i>	
ANALYSIS OF OBTAINING METHYL ESTERS OF CARBOXYLIC ACID FROM RENEWABLE RAW MATERIALS	251
<i>Dzhygyrey I.M., Efremov K.V.</i>	
ON THE ISSUE OF ENVIRONMENTAL STRESS ASSESSMENT FOR UKRAINE IN MACROREGIONAL ASPECT.....	257

**SECTION 6
COMPUTER-INFORMATION TECHNOLOGY IN MULTILEVEL HIGHER EDUCATION**

Bondarenko S., Sanginova O., Merdukh S., Golovaschenko P.

CONTROL CONTOUR OF THE OBJECT TEMPERATURE CONDITION BASED ON MICROPROCESSOR ENGINEERING.....	264
<i>Medvedev R., Sanginova O., Merdukh S. Golovaschenko P.</i>	
APPLIED THEORY OF CONTROL USING HONEYWELL EQUIPMENT.....	271

<i>Bugaieva L., Boyko T., Dzhigirey I., Sterten J., Semenyuta A.</i>	
MASTER TRAINING ON SUSTAINABLE DEVELOPMENT ACCORDING TO THE UKRAINIAN-NORWEGIAN PROJECT EURASIA.....	277
<i>Pomernyuk M., Beznosyk O.</i>	
COMPARISON OF THE TOOLS FOR CONSTRAINTS CHECKING IN THE RELATIONAL DATABASES.....	282
<i>Boyko T., Skladannyy D.</i>	
ON THE EDUCATIONAL PROCESS' PLANNING FOR BACHELORS IN "AUTOMATION AND COMPUTER INTEGRATED TECHNOLOGIES".....	287
<i>Androschuk K., Zhigir O., Klepko V., Zhigir A.</i>	
MODELING OF THE IONIC CONDUCTIVITY PROCESS IN THE SYSTEM BASED ON POLYETHYLENE GLYCOL AND LITHIUM SALTS.....	291
<i>Kachorovskaya O., Shulgenko E., Trachevskii V., Grebenuk A.</i>	
QUANTUM-CHEMICAL INTERPRETATION OF THE REACTIVITY OF TRIS-(β - AMINOETHYLATES) COBALT(III) AND CHROMIUM(III).....	296
<i>Bilous H., Kvitka O., Shakhnovsky A., Maletskyi Z.</i>	
OPTIMIZATION OF REVERSE OSMOSIS SUBSYSTEM FOR WATER TREATMENT FOR THE FOOD ENTERPRISES NEEDS.....	302
AUTHORS.....	312

Наукове видання

Четверта міжнародна науково-практична конференція
**«Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях
і системах сталого розвитку – КМХТ-2014»**

ЗБІРНИК НАУКОВИХ СТАТЕЙ

Під загальною редакцією
доц. Бойко Т.В.
доц. Безносика Ю.О.

Матеріали видано в авторській редакції

Укладач: Безносик Ю.О.
Комп'ютерна верстка: Безносик Ю.О.
Обкладинка: Алексенко Н.М.

Підп. до друку 23.04.2014 р. Формат 210×297/16. Папір офсетний. Гарнітура Times New Roman. Друк різографічний. Умов.-друк. арк. 40,75. Наклад 100 прим.

Надруковано ТОВ НВП Інтерсервіс