

ISSN 0136-5835
e-ISSN 2542-1409
DOI: 10.17277/issn.0136-5835

**ВЕСТНИК
Тамбовского
государственного
технического
университета**

***TRANSACTIONS
of the Tambov
State
Technical
University***

2024. Том 30. № 3.

**Четырехязычный
научно-теоретический
и прикладной журнал
широкого профиля**

***Four-Language
Scientific-Theoretical and
Applied Multidisciplinary
Journal***

*Основан в 1995 году
Выходит 4 раза в год*

<http://vestnik.tstu.ru>

**Россия Тамбов
Издательство ТГТУ**

Совет редакторов

Альмов Михаил Иванович, д-р техн. наук, профессор, член-корреспондент РАН, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мерджанова РАН

Абоносимов Олег Аркадьевич, д-р техн. наук, доцент, ФГБОУ ВО «ТГТУ»

Абрамов Геннадий Владимирович, д-р техн. наук, профессор, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Бузник Вячеслав Михайлович, д-р хим. наук, профессор, акад. РАН, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Москва

Гатапова Наталья Цибиковна, д-р техн. наук, профессор, **главный редактор**, ФГБОУ ВО «ТГТУ», +7 4752 63 72 39; эл. почта: gatarova.nc@mail.tstu.ru

Дворецкий Станислав Иванович, д-р техн. наук, профессор, ФГБОУ ВО «ТГТУ»

Дивин Александр Георгиевич, д-р техн. наук, профессор, ФГБОУ ВО «ТГТУ»

Дмитриевский Борис Сергеевич, д-р техн. наук, профессор, ФГБОУ ВО «ТГТУ»

Ивлиев Андрей Дмитриевич, д-р физ.-мат. наук, профессор, ФГАОУ ВО «Российский государственный профессионально-педагогический университет», Екатеринбург

Илясов Леонид Владимирович, д-р техн. наук, профессор, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

Квятковская Ирина Юрьевна, д-р техн. наук, профессор, ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет»

Князева Лариса Геннадьевна, д-р хим. наук, доцент, ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве», Тамбов

Краснянский Михаил Николаевич, д-р техн. наук, профессор, ФГБОУ ВО «ТГТУ»

Куликов Геннадий Михайлович, д-р физ.-мат. наук, профессор, ФГБОУ ВО «ТГТУ»

Лазарев Сергей Иванович, д-р техн. наук, профессор, ФГБОУ ВО «ТГТУ»

Литовка Юрий Владимирович, д-р техн. наук, профессор, ФГБОУ ВО «ТГТУ»

Матвейкин Валерий Григорьевич, д-р техн. наук, профессор, ФГБОУ ВО «ТГТУ»

Мищенко Сергей Владимирович, д-р техн. наук, профессор, ФГБОУ ВО «ТГТУ»

Муджумдар Арун С., PhD, профессор, Университет Мак-Гилл, Монреаль, Канада

Муромцев Дмитрий Юрьевич, д-р техн. наук, профессор, ФГБОУ ВО «ТГТУ»

Перре Патрик, PhD, профессор, Национальная школа инженерии сельского хозяйства, вод и лесов, Нанси, Франция

Пономарев Сергей Васильевич, д-р техн. наук, профессор, ФГБОУ ВО «ТГТУ»

Сафаров Джавид, Dg.-Ing, Ростокский университет, Германия

Столин Александр Моисеевич, д-р физ.-мат. наук, профессор, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мерджанова РАН, Черноголовка

Тихомиров Сергей Германович, д-р техн. наук, профессор, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»

Тсотсас Евангелос, PhD, профессор, Университет Отто-фон-Герике, Магдебург, Германия

Цыганкова Людмила Евгеньевна, д-р хим. наук, профессор, ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г. Р. Державина»

Адрес редакции: 392000, Тамбовская область, г.о. город Тамбов, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106/5, помещ. 2.

Редакция журнала «Вестник Тамбовского государственного технического университета».

Эл. почта: gatarova.nc@mail.tstu.ru

Редакторы иностранных текстов: Н. А. Гунина, В. С. Григорьева, Н. Ю. Бородулина.

Редакторы: И. М. Курносова, О. В. Мочалина.

Компьютерная верстка: О. В. Мочалина, И. М. Курносова

Подписано в печать 07.10.2024. Дата выхода в свет 22.10.2024.

Формат 70×108/16. Усл. печ. л. 15,20; уч.-изд. л. 17,40. Тираж 100 экз. Цена свободная. Заказ 023.

Адрес типографии: 392032, Тамбовская обл., г. Тамбов, ул. Мичуринская, д. 112А. Тел. (4752) 63 07 46

ISSN 0136-5835

e-ISSN 2542-1409

Знак информационной продукции 16+

© ФГБОУ ВО «ТГТУ», 2024

© Коллектив авторов, 2024

EDITORIAL BOARD

Mikhail Alymov, Dr. Tech. Sci., Prof., Corresponding Member RAS, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of RAS

Oleg Abonosimov, Dr. Tech. Sci., Associate Professor, Tambov State Technical University

Gennady Abramov, Dr. Tech. Sci., Prof., Voronezh State University

Vyacheslav Buznik, Dr. Chem. Sci., Prof., Academician RAS, Baykov Institute of Metallurgy and Material Science RAS, Moscow

Nataliya Gatapova, Dr. Tech. Sci., Prof., **Editor-in-Chief**, Tambov State Technical University, +7 4752 63 72 39; e-mail: gatapova.nc@mail.tstu.ru

Stanislav Dvoretzky, Dr. Tech. Sci., Prof., Tambov State Technical University

Aleksander Divin, Dr. Tech. Sci., Prof., Tambov State Technical University

Boris Dmitirievsky, Dr. Tech. Sci., Prof., Tambov State Technical University

Andrey Ivliev, Dr. Phys.-Math. Sci., Prof., Russian State Professional Pedagogical University, Yekaterinburg

Leonid Pyasov, Dr. Tech. Sci., Prof., Tver State Technical University

Irina Kvyatkovskaya, Dr. Tech. Sci., Prof., Astrakhan State Technical University

Larisa Knyazeva, Dr. Chem. Sci., Associate Professor, All-Russian Scientific Research Institute for the Use of Machinery and Oil Products in Agriculture, Tambov

Mikhail Krasnyanskiy, Dr. Tech. Sci., Prof., Tambov State Technical University

Gennady Kulikov, Dr. Phys.-Math. Sci., Prof., Tambov State Technical University

Sergey Lazarev, Dr. Tech. Sci., Prof., Tambov State Technical University

Yuri Litovka, Dr. Tech. Sci., Prof., Tambov State Technical University

Valery Matveykin, Dr. Tech. Sci., Prof., Tambov State Technical University

Sergey Mishchenko, Dr. Tech. Sci., Prof., Tambov State Technical University

Mujumdar Arun S., PhD, McGill University Montreal, Canada

Dmitry Muromtsev, Dr. Tech. Sci., Prof., Tambov State Technical University

Perré Patrick, PhD, National School of Rural Engineering, Water and Forests, Nancy, France

Sergey Ponomarev, Dr. Tech. Sci., Prof., Tambov State Technical University

Javid Safarov, Dr.-Ing., University of Rostock, Germany

Aleksander Stolin, Dr. Phys.-Math. Sci., Prof., Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of RAS, Chernogolovka

Sergey Tikhomirov, Dr. Tech. Sci., Prof., Voronezh State University of Engineering Technologies

Evangelos Tsotsas, PhD, Otto-von-Guericke University, Magdeburg, Germany

Lyudmila Tsygankova, Dr. Chem. Sci., Prof., Derzhavin Tambov State University

Editorial office address: Bld 2, 106/5, Sovetskaya St., Tambov, Tambov region, 392000, Tambov State Technical University. E-mail: gatapova.nc@mail.tstu.ru

Учредитель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет»

Издатель: ФГБОУ ВО «ГТТУ»

Адрес издателя: 392000, Тамбовская область, г.о. город Тамбов, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106/5, помещ. 2. E-mail: tstu@admin.tstu.ru

СМИ журнал «Вестник Тамбовского государственного технического университета» зарегистрировано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.
Регистрационный номер СМИ ПИ № ФС77-80501 от 01 марта 2021 г.

Журнал «Вестник Тамбовского государственного технического университета» входит в Перечень рецензируемых научных изданий ВАК и международную реферативную базу Chemical Abstracts

Подписной индекс в каталоге «Роспечать» – 20498

СОДЕРЖАНИЕ

Автоматика. Информатика.	
Управление. Приборы	364
Дворецкий С. И., Дворецкий Д. С., Авцинов И. А., Акулинин Е. И. Новый подход к разработке методологии интегрированного проектирования циклических адсорбционных процессов и установок разделения многокомпонентных газовых смесей	364
Селиванова З. М., Скоморохов К. В. Алгоритм формирования баз знаний в интеллектуальных измерительных системах теплофизических свойств объектов	388
Дмитриев О. С., Барсуков А. А. Повышение точности определения кинетических характеристик процесса отверждения полимерных композитов на основе выбора режимов проведения эксперимента и обработки опытных данных	399
Артемова С. В., Каменская М. А., Карасев П. И., Ершов Н. С., Ву Чи Чиеп, Доморникова А. А. Интеллектуальная информационно-измерительная система барабанной сушильной установки <i>(на английском языке)</i>	414
Фролов С. С., Худорожков О. В., Павлов П. А. Оценка производительности измерения частотных характеристик фильтров нижних частот при тестировании сигналом с равноамплитудным комплексным рядом	426
Дегтярев И. С., Перегудов М. А., Колмыков Р. Ю., Колмыкова А. С. Алгоритм определения параметров обобщенного закона распределения Эрланга второго порядка	438
Алгазин Е. И. Общая концепция построения линейных систем автоматки для передвижения исследуемого параметра во временных структурах.....	446
Процессы и аппараты химических и других производств. Химия	456
Кошелева М. К., Цинцадзе М. З., Дорняк О. Р. Равновесие в системе «волокнистый материал – раствор гидроксида натрия»	456
Фуфаева В. М., Таран Ю. А., Стрельникова В. О., Калгашкин Н. И., Вязьмин А. В., Карганян А. К., Панасюк О. Т. Экологически безопасные органоминеральные биоактивированные удобрения	462
Долгунин В. Н., Протопопов И. А., Жило А. А., Куди А. Н., Пронин В. А. Кинетика твердофазного биокатализа целлюлозосодержащего сырья в статико-динамическом режиме на субстратах различного фракционного состава	471
Цыганков П. Ю., Пашкин Е. А., Абрамов А. А. Структура и свойства гибридных аэрогелей на основе полиэлектролитного комплекса «альгинат натрия – хитозан»	484
Ящишин Н. Ю., Соломоненко Е. В., Матвеев С. В. Исследование термохимических свойств хлората и перхлората натрия	497
Печенкина Е. С., Бобров М. Н., Кузнецова А. Р. Влияние ионов никеля на структурные и транспортные свойства катионообменной мембраны МК-40	505
Материаловедение. Нанотехнологии	521
Чапаксов Н. А., Дьячкова Т. П., Столяров Р. А., Гутник И. В., Буракова Е. А., Туголуков Е. Н., Титов Г. А., Понаморева О. Н. Влияние йодирования на физико-химические параметры и электропроводность многослойных углеродных наноструктур	521

CONTENTS

Automation. Information Technology.	
Control. Instruments	364
Dvoretzky S. I., Dvoretzky D. S., Avtsinov I. A., Akulinin E. I. A New Approach to Developing a Methodology for Integrated Design of Cyclic Adsorption Processes and Units for Multicomponent Gas Mixture Separation.....	364
Selivanova Z. M., Skomorokhov K. V. An Algorithm for Forming Knowledge Bases in Intelligent Measurement Systems of Thermal Physical Properties of Objects	388
Dmitriev O. S., Barsukov A. A. Increasing the Accuracy of Determining the Kinetic Characteristics of the Polymer Composites Curing Process Based on the Choice of Experimental Modes and Experimental Data Processing	399
Artemova S. V., Kamenskaya M. A., Karasev P. I., Ershov N. S., Vu Tri Chien, Domornikova A. A. Intelligent Information-Measuring System of Drum Drying Unit (<i>in English</i>)	414
Frolov S. S., Khudorozhkov O. V., Pavlov P. A. Evaluation of the Performance of Measuring the Frequency Characteristics of Low-Pass Filters when Testing a Signal with an Equal-Amplitude Complex Series	426
Degtyarev I. S., Peregudov M. A., Kolmykov R. Yu., Kolmykova A. S. An Algorithm for Measuring the Parameters of the Generalized Second-Order Erlang Distribution Law.....	438
Algazin E. I. A General Concept of Constructing Linear Automation Systems for Movement of Investigated Parameter in Time Structures	446
Chemical Engineering and Related Industries.	
Chemistry	456
Kosheleva M. K., Tsintsadze M. Z., Dorniyak O. R. Equilibrium in the “Fibrous Material – Sodium Hydroxide Solution” System.....	456
Fufaeva V. M., Taran Yu. A., Strelnikova V. O., Kalgashkin N. I., Vyazmin A. V., Karganyan A. K., Panasyuk O. T. Environmentally Friendly Organomineral Bioactivated Fertilizers	462
Dolgunin V. N., Protopopov I. A., Zhilo A. A., Kudi A. N., Pronin V. A. Kinetics of Solid-Phase Biocatalysis of Cellulose-Containing Raw Materials in Static-Dynamic Mode on Substrates of Various Fractional Composition.....	471
Tsygankov P. Yu., Pashkin E. A., Abramov A. A. The Structure and Properties of Hybrid Aerogels Based on the Polyelectrolyte Complex “Alginate – Chitosan”..	484
Yashchishin N. Yu., Solomonenko E. V., Matveyev S. V. A Study of Thermochemical Properties of Sodium Chlorate and Perchlorate	497
Pechenkina E. S., Bobrov M. N., Kuznetsova A. R. The Effect of Nickel Ions on Structural and Transport Properties of the MK-40 Cation Exchange Membrane	505
Material Science. Nanotechnology	521
Chapaksov N. A., Dyachkova T. P., Stolyarov R. A., Gutnik I. V., Burakova E. A., Tugolukov E. N., Titov G. A., Ponamoreva O. N. The Impact of Iodization on Physicochemical Parameters and Electrical Conductivity of Multilayer Carbon Nanostructures	521

**НОВЫЙ ПОДХОД К РАЗРАБОТКЕ МЕТОДОЛОГИИ
ИНТЕГРИРОВАННОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ
АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ И УСТАНОВОК РАЗДЕЛЕНИЯ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ**

С. И. Дворецкий¹, Д. С. Дворецкий¹, И. А. Авцинов², Е. И. Акулинин¹

*Кафедра «Технологии и оборудование пищевых и химических производств» (1),
bio-topt@yandex.ru; ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия;
кафедра «Автоматизированные системы управления процессами
и производствами» (2), ФГБОУ ВО «Воронежский государственный
университет инженерных технологий», Воронеж, Россия*

Ключевые слова: аппаратурно-технологическое оформление; двухэтапная задача принятия проектно-конструкторских решений; задача динамики сорбции; изотерма; интегрированное проектирование; исходные данные для проектирования; кинетика; математическое моделирование; неопределенные факторы; обеспечение адекватности математической модели; программно-аппаратный комплекс; разделение многокомпонентных газовых смесей; система автоматического управления; стационарный периодический процесс; технологический процесс; тепло- и массообменные процессы; циклический адсорбционный процесс.

Аннотация: Предложен новый подход к разработке методологии интегрированного проектирования циклических адсорбционных процессов и установок для разделения многокомпонентных газовых смесей при наличии неопределенности части исходных данных для проектирования. Описан состав проблемно-ориентированного комплекса, предназначенного для проведения предпроектных научных исследований и обоснования принятия проектно-конструкторских решений при аппаратурно-технологическом оформлении циклических адсорбционных процессов и установок (для разделения многокомпонентных газовых смесей и концентрирования широко применяемых в технике и социальной сфере газов (кислорода, водорода, азота и др.)). Изложены общая постановка задачи динамики циклических процессов сорбции и методы ее решения, обобщенная процедура построения математической модели динамики сорбции в циклических адсорбционных процессах разделения газовых смесей. Приведена процедура подготовки в составе проблемно-ориентированного аппаратно-программного комплекса исходных данных для проектирования и обоснования проектно-конструкторских решений при аппаратурно-технологическом оформлении циклических процессов адсорбционного разделения многокомпонентных газовых смесей.

Обозначения

A, X – типы цеолитовых адсорбентов;

КБА – короткоцикловая безнагревная адсорбция;

ММ – математическая модель;

САУ – система автоматического управления;

ХТС – химико-технологическая система;
 $a_k(z)$ – текущая величина адсорбции, распределенная по высоте z слоя адсорбента, моль/м³;
 a_k^* – величина адсорбции k -го компонента, равновесная текущей концентрации $c_k(z)$ адсорбтива на внешней поверхности гранул адсорбента, моль/м³;
 b – вектор параметров (коэффициентов) математической модели;
 $c_k(z)$ – мольная концентрация k -го компонента адсорбтива в газовой фазе, распределенная по высоте z слоя адсорбента, моль/м³;
 c_k^* – концентрация адсорбтива на поверхности раздела фаз, равновесная текущей величине адсорбции $a_k(x)$, моль/м³;
 c_p – удельная теплоемкость, Дж/(моль·К);
 d – диаметр, м;
 D_g – эффективный коэффициент продольного перемешивания в газовой фазе, м²/с;
 e – точность достижения стационарного периодического режима в слое адсорбента;
 h_k – теплота сорбции k -го компонента адсорбтива, Дж/моль;
 i – номер цикла «адсорбция – десорбция»;
 L – высота слоя адсорбента, м;
 M – молярная масса, кг/кмоль;
 N – число экспериментальных данных;
 P – давление газовой смеси в слое адсорбента, Па;
 $P_{\text{дов}}$ – доверительная вероятность;
 R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);
 $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность гранул адсорбента, м²/м³;
 $t_{\text{ст}}$ – время выхода установки на стационарный периодический режим функционирования, с;
 T – температура, К;
 v_g – скорость газовой фазы, м/с;

z – координата по высоте слоя адсорбента, м;
 x – входные переменные состояния объекта исследования;
 y – выходные переменные состояния объекта исследования;
 α_T – коэффициент теплоотдачи от поверхности гранул адсорбента к потоку газовой смеси, отнесенный к единице площади поверхности раздела фаз, Вт/(м²·К);
 β_{mt} – коэффициент внешней массоотдачи, с⁻¹;
 β_{dif} – коэффициент внутренней диффузии адсорбтива в пористой среде адсорбента, с⁻¹;
 δ – средняя квадратическая погрешность;
 ε – порозность слоя адсорбента, м³/м³;
 λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К);
 μ_g – коэффициент динамической вязкости газовой смеси, Па·с;
 ρ – плотность, кг/м³;
 ρ_g – мольная плотность газовой смеси, моль/м³;
 ζ – коэффициент сферичности гранул адсорбента;
 τ – время, с;

Индексы

* – оптимальное значение;
I, II – индексы наборов экспериментальных данных;
 L_2, E – пространства переменных состояний;
а – адсорбент;
гр – гранула;
ж – желаемое (значение);
мм – математическая модель;
э – эксперимент;
 k – номер компонент газовой смеси;
ads – адсорбция;
des – десорбция;
g – газовая фаза.

Введение

В настоящее время важное значение приобретают теоретические и прикладные научные исследования, связанные с повышением качества проектирования (в условиях неопределенности исходной информации) химико-технологических систем (ХТС) и, в частности, циклических адсорбционных процессов, аппаратов и установок разделения многокомпонентных газовых смесей (атмосферного воздуха, синтез-газа и др.) и концентрирования продуктовых газов (кислорода, водорода, азота и др.) по способу короткоциклового безнагревной адсорбции (КБА) с высоким уровнем автоматизации, энерго- и ресурсосбережения, экономичности и экологической чистоты [1 – 3].

Проблема повышения качества совместного (интегрированного) проектирования химико-технологических процессов, аппаратов, технологических схем и систем автоматического управления режимами их функционирования обсуждалась в научной литературе и частично решалась на протяжении многих десятилетий в работах отечественных [4 – 10] и зарубежных [11 – 16] ученых.

Анализ проблемных вопросов, представленных в данных работах, показывает, что обеспечение работоспособности и эффективности функционирования проектируемой ХТС требует новых подходов к разработке методологии интегрированного проектирования технологии, аппаратурно-технологического оформления технологического процесса и системы управления режимами его функционирования, обеспечивающих работоспособность (гибкость) и оптимальность (экономичность) функционирования проектируемой ХТС (после ввода ее в эксплуатацию) независимо от имеющейся неопределенности части исходных данных при ее проектировании.

Методология интегрированного проектирования трактуется как учение об организации совместной деятельности всех разработчиков ХТС (в частности, установок КБА нового поколения для концентрирования особо ценных газов (кислорода, водорода, азота и др.)): ученых-исследователей (на стадии выполнения предпроектных научно-исследовательских работ); инженеров-проектировщиков (собственно на стадии технического проектирования и принятия проектно-конструкторских решений): технологов, механиков, специалистов по автоматизации, экономистов и инженеров других специальностей; монтажников и специалистов-наладчиков (на стадии монтажа технологического оборудования и ввода в эксплуатацию производства) [3].

В современных условиях методология интегрированного проектирования напрямую связана с разработкой проблемно-ориентированного аппаратно-программного комплекса, предназначенного для: 1) оперативного и детального изучения свойств и режимов функционирования проектируемых адсорбционных газоразделительных систем (методами физического и математического моделирования) с целью получения большей части надежных исходных данных для проектирования циклических адсорбционных процессов, аппаратов и систем управления ими [3, 17 – 21]; 2) оптимизации технологических режимов функционирования установок КБА с учетом неопределенности части исходных данных для проектирования (как правило, оставшихся после проведения предпроектных научных исследований) [5 – 10, 22 – 25]; 3) масштабирования результатов предпроектных научных исследований и принятия проектно-конструкторских решений по аппаратурно-технологическому оформлению циклических адсорбционных процессов (при разделении многокомпонентных газовых смесей), формирующих предпосылки обеспечения высокого уровня автоматизации и управления в проектируемом производстве [17, 22, 26].

Анализ традиционных подходов к проектированию технологических аппаратов показывает, что стремление добиться максимальной эффективности их функционирования в статических режимах с точки зрения экономичности, энерго- и ресурсосбережения, как правило, приводит к значительному ухудшению их динамических характеристик. Это обстоятельство неизбежно влечет за собой усложнение, а следовательно, и удорожание проектируемых систем автоматического управления (САУ) технологическими аппаратами. В то же время для улучшения динамических свойств технологических аппаратов (в нашем примере – адсорберов установки КБА) и снижения общей стоимости проекта автоматизированного комплекса «установка КБА – САУ» часто оказывается достаточным небольших изменений в аппаратурно-технологическом оформлении технологического процесса, конструктивных параметров адсорберов с составным слоем пористых адсорбентов и режимных переменных их функционирования.

Оптимальные конструктивные параметры аппаратно-технологического оформления циклических адсорбционных процессов и установки КБА, режимов их функционирования, структура и настроечные параметры САУ должны выбираться из условия работоспособности (гибкости) и оптимальности функционирования (экономичности) проектируемого комплекса «установка КБА – САУ» с точки зрения энерго- и ресурсосбережения и качества концентрируемых газов (кислорода, водорода, азота и др.) [3, 22, 26]. При этом особое значение приобретают вопросы масштабирования полученных экспериментальных данных на стадии предпроектных научных исследований, сокращения времени подготовки, повышения качества и надежности исходных данных на проектирование, обоснованности принятия проектно-конструкторских решений при аппаратно-технологическом оформлении циклических адсорбционных процессов и создании промышленных образцов высокоавтоматизированных установок КБА для концентрирования особо ценных газов (кислорода, водорода, азота и др.).

Главным звеном, определяющим проблему настоящей статьи, является новый подход к разработке методологии интегрированного проектирования ХТС на примере циклических процессов и установок разделения многокомпонентных газовых смесей (атмосферного воздуха, синтез-газа) и концентрирования продуктовых газов (кислорода, водорода, азота и др.), формирующих предпосылки эффективного управления и автоматизации. При этом проектирование осуществляется в условиях неопределенности части исходных данных для проектирования (оставшейся после проведения предпроектных научных исследований) на основе создания и развития проблемно-ориентированного аппаратно-программного комплекса и современных цифровых технологий, позволяющих повысить обоснованность принимаемых проектно-конструкторских решений при интегрированном проектировании циклических процессов и установок разделения многокомпонентных газовых смесей и концентрирования особо ценных газов [26].

Общая постановка задачи динамики циклических процессов сорбции и методы ее решения

При феноменологическом подходе к постановке и решению задачи динамики циклических процессов сорбции исходят из основного допущения, что процесс динамики сорбции является непрерывным; при этом пористая среда адсорбента рассматривается как некоторая проницаемая для газа фаза, в которой непрерывно и равномерно распределена «сорбционная активность» адсорбента. Задача динамики сорбции заключается в том, чтобы, зная исходные концентрации компонентов адсорбтива в газовой смеси, характер взаимодействия между сорбентом и компонентами адсорбтива в газовой смеси, а также другие условия, влияющие на движение и распределение веществ, найти функцию пространственного распределения веществ (компонентов адсорбтива и адсорбата) в газовой фазе и сорбирующей среде для любого момента времени [27, 28].

Для отыскания искомых функций распределения веществ в газовой фазе и пористой среде адсорбента составляют систему дифференциальных уравнений, количественно описывающих динамику циклического процесса сорбции при разделении газовых смесей. Как будет видно дальше, система дифференциальных уравнений, описывающая динамику циклического процесса «адсорбция – десорбция», в самом общем виде включает дифференциальные уравнения в частных производных первого и второго порядков; для решения таких систем уравнений при заданных краевых условиях применяют методы математической физики [29].

Пусть в вертикальном слое гранулированного адсорбента в аксиальном направлении z ($0 \leq z \leq L$) движется поток газовой смеси и осуществляется циклический процесс «адсорбция – десорбция» компонентов адсорбтива атмосферного

воздуха (кислорода O_2 , азота N_2 , аргона Ar) или синтез-газа (водорода H_2 , диоксида углерода CO_2 , оксида углерода CO). При этом циклический процесс «адсорбция – десорбция» включает целый ряд совместно и одновременно протекающих физических процессов: 1) диффузию компонентов адсорбтива (O_2 , N_2 , Ar или H_2 , CO_2 , CO) в потоке газовой смеси; 2) массо- и теплообмен компонентов адсорбтива (O_2 , N_2 , Ar или H_2 , CO_2 , CO) между газовой фазой и пористой средой адсорбента; 3) адсорбцию компонентов адсорбтива (O_2 , N_2 , Ar или H_2 , CO_2 , CO) на поверхности и в микропорах гранул цеолитового адсорбента с выделением тепла (на стадии адсорбции) и десорбцию компонентов адсорбата (O_2 , N_2 , Ar или H_2 , CO_2 , CO) из микропор и с поверхности гранул адсорбента с поглощением тепла на стадии десорбции (при регенерации адсорбента).

Анализ известных изотерм адсорбции чистых компонентов и многокомпонентной газовой смеси различного состава на адсорбентах различных типов и форм (цеолитах, активных углях, углеродных молекулярных ситах и т.д.) показал, что для описания условий равновесия при разделении газовых смесей и концентрировании продуктовых газов наиболее часто используются уравнения Ленгмюра, Ленгмюра–Фрейндлиха и их модификации [1, 2, 22, 30, 31] и существенно реже – уравнения Дубинина–Астахова, Дубинина–Радушкевича и их модифицированные формы (уравнения Кароог, Yang, Shlunder) [32 – 34]. Недооценку значимости уравнения Дубинина–Астахова можно объяснить недостаточно широкой известностью разработанной академиком М. М. Дубининым теории объемного заполнения микропор для описания условий равновесия многокомпонентных систем «адсорбтив – адсорбент» с помощью уравнений, связывающих характеристическую свободную энергию адсорбции с текущими значениями температуры и равновесного давления газовой смеси.

Уравнения покомпонентного ($k = 1 - O_2$ или H_2 , $2 - N_2$ или CO_2 , $3 - Ar$ или CO) материального баланса в потоке газовой фазы по высоте z слоя адсорбента ($0 < z < L$) имеют следующий вид [1, 27]:

$$\frac{\partial c_k(z, \tau)}{\partial \tau} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial a_k(z, \tau)}{\partial z} + \frac{\partial(v_g a_k(z, \tau))}{\partial z} = - \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{g,k} \frac{\partial c_k(z, \tau)}{\partial z} \right), \quad (1)$$

где для $c_k(z)$ и $a_k(z) - 0 < z < L$; τ – время работы слоя адсорбента (на стадии адсорбции $0 \leq \tau \leq (\tau_{ads} = \tau_{ц}/2)$, на стадии десорбции $\tau_{ads} \leq \tau \leq (\tau_{des} = \tau_{ц})$, где τ_{ads} , τ_{des} , $\tau_{ц}$ – продолжительности стадий адсорбции, десорбции и цикла «адсорбция – десорбция», соответственно, с.

Кинетика циклических процессов «адсорбции – десорбции» компонентов адсорбтива, содержащихся в разделяемых многокомпонентных газовых смесях, в настоящее время изучена недостаточно полно. Для адекватного описания кинетики циклического процесса «адсорбции – десорбции» k -го компонента адсорбтива газовой смеси необходимы: а) проведение специальных кинетических экспериментов с получением экспериментальных кинетических кривых; б) обоснование области массопереноса с преобладающим сопротивлением этому процессу (внешнедиффузионной, внутридиффузионной, смешанно-диффузионной); в) определение коэффициентов массопереноса (массоотдачи и коэффициента диффузии в пористой среде адсорбента) компонентов адсорбтива в слое гранулированного адсорбента. Определение кинетических коэффициентов массопереноса – это, как правило, некорректно поставленные и достаточно сложные для решения задачи [35 – 37].

Кинетика сорбции компонентов адсорбтива (O_2 , N_2 , Ar или H_2 , CO_2 , CO) в элементарном слое адсорбента описывается кинетическими уравнениями вида [32 – 34, 38]:

$$\frac{da_k}{d\tau} = \beta_{mt,k}(c_k - c_k^*), \quad k = 1, 2, 3; \quad (2')$$

$$\frac{da_k}{d\tau} = \beta_{dif,k}(a_k^*)(a_k^* - a_k), \quad k = 1, 2, 3. \quad (2'')$$

Для расчета равновесных значений c_k^* , a_k^* при разделении атмосферного воздуха и синтез-газа (обогащения воздуха кислородом, концентрирования водорода) будем использовать уравнения изотермы сорбции Дубинина–Астахова [32, 33] и Ленгмюра–Фрейндлиха [1, 39].

Уравнение, описывающее распространение тепла в потоке газовой смеси по высоте слоя адсорбента и в слое адсорбента можно записать в следующем виде [1, 22, 39]:

$$c_{pg}\rho_g \frac{\partial T_g(z, \tau)}{\partial \tau} + c_{pg}\rho_g v_g \frac{\partial T_g(z, \tau)}{\partial z} - \frac{\alpha_T}{\varepsilon} [T_a(z, \tau) - T_g(z, \tau)] = \lambda_g \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2}, \quad (3)$$

где $S_{уд} = (1 - \varepsilon)(3/r_{гр})$; $r_{гр} = d_{гр}/2$ – эквивалентный радиус гранулы адсорбента, м.

$$c_{pa}\rho_a \frac{\partial T_a(z, \tau)}{\partial \tau} + \alpha_T S_{уд} [T_a(z, \tau) - T_g(z, \tau)] - \sum_k h_k \frac{\partial a_k(z, \tau)}{\partial \tau} = \lambda_a \frac{\partial^2 T_a(z, \tau)}{\partial z^2}. \quad (4)$$

Уравнения Эргуна и неразрывности потока, связывающие изменение давления и скорости газовой смеси по высоте адсорбента, записываются в следующем виде [27, 30, 40]:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = - \left(\frac{150(1 - \varepsilon)^2}{(d_{гр}\zeta)^2 \varepsilon} \mu_g v_g + 1,75 M_g \rho_g \frac{(1 - \varepsilon)}{d_{гр}\zeta \varepsilon^3} v_g^2 \right); \quad (5)$$

$$\sum_k c_k \frac{\partial v_g(z, \tau)}{\partial z} - v_g \left(\frac{\partial \sum_k c_k}{\partial z} \right) = 0, \quad (6)$$

где $P(z, \tau)$ – давление газовой смеси, вычисляемое из уравнения состояния идеального газа $P(z, \tau) = RT_g(z, \tau) \sum_k c_k(z, \tau)$.

Математическая модель (1) – (6) описывает динамику сорбции при разделении газовой смеси по способу КБА и представляет собой систему нелинейных дифференциальных уравнений в обыкновенных и частных производных, а также алгебраических уравнений, и дополняется соответствующими (здесь не приводятся) краевыми условиями для стадий адсорбции и десорбции [22, 26]. Для численного решения уравнений модели (1) – (6) с соответствующими краевыми условиями разработан высокоэффективный и экономичный метод прямых в программной среде MATLAB с использованием ограничителя потока Ван Лиры (van Leer flux limiter) для предотвращения эффекта ложных осцилляций [31].

Решение системы дифференциальных уравнений (1) – (6) с краевыми условиями продолжается до наступления «статического режима» функционирования

установки КБА – стационарного периодического режима в слое адсорбента установки при осуществлении циклического процесса адсорбционного разделения газовой смеси. Достижение стационарного периодического режима в слое адсорбента определяется моментом времени $t_{ст}$, при котором выполняется следующее неравенство [41 – 43]:

$$|c_{1,i}(\tau_{ads}, L) - c_{1,i-1}(\tau_{ads}, L)| \leq e, \quad (7)$$

где $i_{ст} = i^* \times \tau_{ц}$, i^* – номер цикла, при котором выполняется условие (7); $\tau_{ц} = \tau_{ads} + \tau_{des}$; e – малое положительное число, определяющее точность достижения стационарного периодического режима в слое адсорбента, например, $e = 10^{-3}$; среднее расчетное время выхода установки на стационарный периодический режим составляет ~ 210 с (Win7, Intel Core i7 10700, DDRIV 16Gb).

Обобщенная процедура построения математической модели динамики сорбции в циклических адсорбционных процессах разделения газовых смесей включает следующие этапы.

1. Получение структуры математической модели, то есть структурная идентификация системы дифференциальных уравнений; в нашем примере – это вывод уравнений типа (1) – (6) с соответствующими краевыми условиями в соответствии с принятыми гипотезами и упрощающими предположениями [18].

2. Проведение исследований (экспериментальным методом или расчетным путем) свойств и режимов функционирования установок адсорбционного разделения газовых смесей и извлечения продуктовых газов с использованием аппаратно-технологической конфигурации проблемно-ориентированного комплекса [19]:

- физических свойств газовых смесей, подлежащих разделению по способу КБА [39];

- равновесных характеристик систем «многокомпонентная газовая смесь – адсорбент» и их влияние на эффективность разделения многокомпонентной газовой смеси и извлечение продуктовых газов [21];

- адсорбционных, механических и аэродинамических свойств цеолитовых адсорбентов типов A , X и других с целью их применения в промышленных установках адсорбционного разделения многокомпонентных газовых смесей с циклически изменяющимся давлением [44, 45];

- кинетики циклических процессов «адсорбция – десорбция» компонентов газовой смеси на микропористых адсорбентах в адсорбционной ячейке толщиной слоя в одно зерно; получение экспериментальных кинетических кривых при разделении исследуемых газовых смесей; в нашем примере – атмосферный воздух и синтез-газ [19, 23, 37, 46];

- динамики и статики (стационарных периодических режимов функционирования) циклических процессов «адсорбция – десорбция» при разделении газовых смесей и извлечении продуктовых газов по способу КБА [24, 25, 47 – 51];

- получение в необходимом объеме экспериментальных данных двух наборов I, II: x_I^3 , y_I^3 и x_{II}^3 , y_{II}^3 об исследуемом циклическом процессе сорбции.

Подчеркнем то важное обстоятельство, что получение в необходимом объеме экспериментальных данных требуется для проведения параметрической идентификации по данным первого набора и установление адекватности математической модели по данным второго независимого набора экспериментальных данных.

3. Параметрическая идентификация математической модели, то есть определение вектора параметров b^* математической модели по данным первого набора x_I^3 , y_I^3 экспериментальных данных; в данном случае – определение параметров

изотерм сорбции и кинетических характеристик циклического процесса сорбции; коэффициентов $\beta_{mf,k}$ и $\beta_{dif,k}(a_k)$ для компонентов адсорбтива разделяемых газовых смесей в пористой среде цеолитовых адсорбентов.

4. Анализ адекватности математической модели циклического процесса сорбции при разделении газовых смесей по данным второго независимого набора x_{II}^3 , y_{II}^3 экспериментальных данных. В рассматриваемых примерах среднеквадратическая погрешность математических моделей при обогащении атмосферного воздуха кислородом и извлечении водорода из синтез-газа не превышала 5 – 7 %, что позволило использовать эти модели для проведения технологических расчетов, оптимизации режимов функционирования и принятия проектно-конструкторских решений при интегрированном проектировании циклических адсорбционных процессов и установок КБА.

5. Обеспечение адекватности математической модели циклического процесса сорбции при разделении газовых смесей и извлечении продуктовых газов [3, 52]. Четырехэтапная процедура построения математической модели связана с принятием ряда гипотез и решений, некоторые из которых впоследствии могут оказаться ошибочными, неточными, субъективными (назовем такие необоснованные допущения или «слабые» решения дефектами модели). Тогда для устранения дефекта или ослабления его влияния на точность математической модели, оцениваемой по фактической средней квадратической ошибке на базе независимого набора x_{II}^3 , y_{II}^3 экспериментальных данных, требуется соответствующая рекомендация R_λ , содержащая те или иные действия, указания, приемы, операции и т.п. Пусть известна желаемая/допустимая $\delta_{ж}$ погрешность (средняя квадратическая погрешность) математической модели циклического процесса сорбции при разделении газовых смесей.

Математическая модель динамики считается адекватной циклическому процессу адсорбционного разделения газовой смеси, если

$$\delta_{мм} = \left\| y_{II}^3(\tau) - y(\tau, x_{II}^3, b^*) \right\|_{L_2} = \left[\sum_{i=1}^N \frac{1}{T} \int_0^T (y_{II,i}^3(\tau) - y(\tau, x_{II,i}^3, b^*))^2 d\tau / N \right]^{1/2} < \delta_{ж}. \quad (8')$$

Аналогично, математическая модель статики (стационарного периодического режима функционирования циклического процесса) считается адекватной циклическому процессу адсорбционного разделения газовой смеси, если

$$\delta_{мм}^c = \left\| y_{II}^3(\tau) - y(x_{II}^3, b^*) \right\|_E = \left[\sum_{i=1}^N (y_{II,i}^3(\tau) - y(x_{II,i}^3, b^*))^2 / N \right]^{1/2} < \delta_{ж}. \quad (8'')$$

В ряде случаев экспериментальные данные x_1^3 , y_1^3 , x_{II}^3 , y_{II}^3 являются случайными величинами, но тогда параметры $b^*(x_1^3, y_1^3)$ и численные решения $y(\tau, x_{II}^3, b^*)$ будут случайными. Поэтому сравнивать случайное значение (число) $\delta_{мм}$ с регулярным числом $\delta_{ж}$ неправомерно. Для устранения этой некорректности введем следующее условие адекватности: если

$$\text{Pr} \{ \text{того, что } \left\| y_{II}^3(\tau) - y(\tau, x_{II}^3, b^*) \right\|_{L_2} < \delta_{ж} \} \geq P_{\text{дов}} \}, \quad (8)$$

то математическая модель адекватна технологическому процессу на базе данных x_{II}^3 , y_{II}^3 с доверительной вероятностью $P_{\text{дов}}$, где Pr – вероятность события $\{ \cdot \}$;

обычно $P_{\text{дов}} \in (0,85; 0,95)$ или $P_{\text{дов}} \in (0,95; 0,98)$ для потенциально опасных производств. Условие (8) более мягкое, чем неравенства (8'), (8'') для неслучайных данных $x_1^3, y_1^3, x_{II}^3, y_{II}^3, \delta_{\text{мм}}$.

Таким образом, на каждом этапе данной процедуры требуется решать одну или несколько частных задач, используя разные методы/способы или алгоритмы решения [3, 45].

Принципиальное отличие разработанной адекватной математической модели от экспериментальной зависимости $y^3(x^3)$ заключается в том, что на ее базе возможно проведение вычислительных экспериментов по численному исследованию циклических процессов сорбции, а также решение многих других задач оптимального конструирования/проектирования технологических установок КБА, оптимизации режимов их работы, исследования чувствительности и устойчивости, автоматизации, надежности основных технологических узлов установок КБА и др.

Подготовка исходных данных для проектирования циклических процессов адсорбционного разделения многокомпонентных газовых смесей

Подготовка исходных данных для проектирования установок адсорбционного разделения многокомпонентных газовых смесей и извлечения продуктовых газов по способу КБА осуществляется на базе проблемно-ориентированного комплекса и цифровых технологий [3, 17]. Проблемно-ориентированный комплекс исследования свойств и режимов функционирования объекта проектирования и подготовки исходных данных для проектирования состоит из двух частей: аппаратно-технологической конфигурации и программно-алгоритмической. Аппаратно-технологическая конфигурация такого комплекса содержит новейшие конструкции технологических аппаратов и экспериментальные стенды с легко перестраиваемой структурой, обладающие заданными или оптимальными (в смысле задаваемого критерия оптимальности функционирования системы) статическими и динамическими характеристиками для каждой альтернативной структуры соединения аппаратов; с использованием таких аппаратов формируются гибкие технологические схемы с различными задаваемыми структурами соединения аппаратов, работающих в составе технологической линии.

Программно-алгоритмическая часть комплекса включает базы данных, содержащие физико-химические и теплофизические свойства исходных, промежуточных, побочных веществ и производимых продуктов; расходные коэффициенты сырья и вспомогательных материалов; справочные данные для расчета и выбора современных машин и аппаратов проектируемого производства; рекомендации по аналитическому контролю производства, автоматизации и управлению технологическими процессами; охране окружающей среды и безопасной эксплуатации производства. Программно-алгоритмическая часть комплекса оснащается эффективными алгоритмами имитационного моделирования статических и динамических режимов функционирования проектируемых ХТС, статической и динамической оптимизации режимов их функционирования, реализуемых в системах автоматизированного проектирования и управления и обеспечивающих при проектировании выполнение проектных и регламентных ограничений с гарантированной вероятностью, несмотря на наличие неопределенности части исходных данных для проектирования [18, 19, 53].

В рассматриваемом примере аппаратно-технологическая конфигурация проблемно-ориентированного комплекса включает лабораторные стенды для исследования изотерм адсорбции – десорбции компонентов разделяемых газовых смесей пористыми цеолитами и разномасштабные (пилотные и опытно-промышлен-

ные) автоматизированные блочно-модульные установки адсорбционного разделения газовых смесей и извлечения особо ценных газов (кислорода, водорода, азота и др.) по способу КБА, включающие от 2 до 16 адсорберов, компрессор, вакуум-насос, ресивер, регулирующие и отсечные клапаны и функционирующие в режимах напорных, вакуум-напорных или вакуумных технологических схем. Блочно-модульные установки позволяют оперативно и с высокой точностью воспроизводить аппаратно-технологическое оформление альтернативных вариантов многоадсорберных технологий разделения газовой смеси и извлечения продуктовых газов по способу КБА, обеспечить сбор требуемого количества экспериментальных данных (в соответствии с планом эксперимента), необходимых для определения параметров (коэффициентов) уравнений изотерм и кинетики циклических процессов «адсорбция – десорбция», коэффициентов массоотдачи и внутренней диффузии в пористой среде цеолитовых адсорбентов для каждого адсорбируемого (десорбируемого) компонента адсорбтива газовой смеси, проверки и обеспечения адекватности математических моделей статики и динамики процессов адсорбционного разделения газовых смесей.

Программно-алгоритмическая часть комплекса включает информационные базы данных и знаний по физико-химическим свойствам разделяемых газовых смесей; адсорбционным, аэродинамическим и механическим свойствам композиционных сорбционно-активных материалов типов NaX, CaA, CaLSX, LiLSX; изотермам адсорбции – десорбции Дубинина–Астахова, Ленгмюра–Фрейндлиха и их модификациям; уравнениям кинетики и динамики циклических процессов сорбции для разделения газовых смесей и концентрирования продуктовых газов (кислорода, водорода, азота и др.); специальному математическому и алгоритмическому обеспечению решения задач идентификации параметров моделей (кинетики и динамики) по экспериментальным данным и математического моделирования; а также систему информационной поддержки при оптимизации режимов и проектировании (в условиях неопределенности части исходных данных) адсорбционных процессов и установок с циклически изменяющимся давлением с учетом степени извлечения и себестоимости производства целевого газа, заданной чистоты концентрируемого газа, производительности адсорбционной установки, ресурсосбережения гранулированного адсорбента [3, 22, 26, 54].

В программно-алгоритмической части проблемно-ориентированного комплекса широко используется уравнение Дубинина–Астахова, поскольку именно оно позволяет исключить проведение затратных экспериментов по определению изотерм газов, входящих в разделяемые многокомпонентные газовые смеси для рабочих диапазонов температур и давлений. Достаточно одной экспериментальной изотермы стандартного (модельного) газа на используемом адсорбенте, из которой можно далее определить характеристики адсорбента – предельный адсорбционный объем и характеристическую энергию адсорбции; другие изотермы газов, входящих в газовую смесь, могут быть рассчитаны с использованием найденных характеристик адсорбента для модельного газа и коэффициента аффинности для рассматриваемого газа. Коэффициенты, входящие в уравнение изотермы, определяются из экспериментальных изотерм адсорбции – десорбции, полученных с использованием специализированного оборудования проблемно-ориентированного комплекса (например, AutoSorp, Isorb [55]), и решения регуляризованной обратной задачи (экстремальной задачи на минимум невязки между экспериментальной и расчетной (по выбранному уравнению) изотермами для рабочих диапазонов температур и давлений) [21].

Коэффициенты, входящие в уравнения кинетики, находятся опытным путем из кинетических кривых, получаемых на экспериментальном стенде аппаратно-технологической конфигурации комплекса в заданных рабочих интервалах темпе-

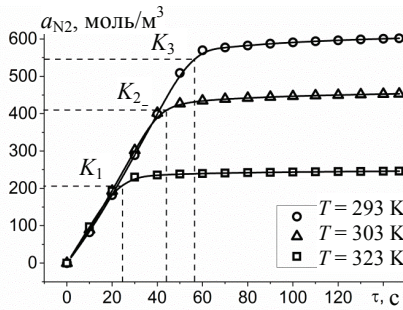
ратур 293...323 К, давлений $(2...6) \cdot 10^5$ Па и скоростей входящего в адсорбер газового потока 0,1...0,3 м/с. На рисунке 1 представлены кинетические кривые адсорбции азота на цеолитовом адсорбенте NaX, полученные в ходе проведения эксперимента при различных температурах, давлениях и скоростях газового потока.

Анализ кривых кинетики процесса адсорбции азота и кислорода в пористой среде цеолита NaX показывает, что визуально на кривой кинетики $a = \varphi(\tau)$ можно определить точки разграничения K_i , $i = 1, 2, 3$, двух периодов кинетики адсорбции компонентов газовой смеси: первого и второго периодов (рис. 1). В первом периоде (до точки K_i на кривой кинетики) процесс адсорбции лимитируется внешней диффузией, во втором (после точки K_n на кривой кинетики) – внутридиффузионное сопротивление элементарного слоя адсорбента оказывает лимитирующее влияние на кинетику процесса адсорбции.

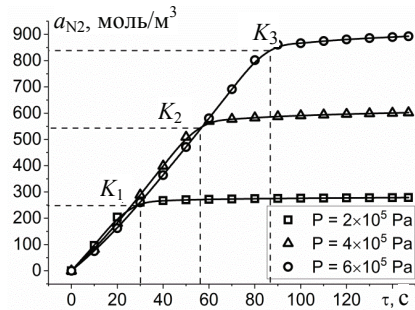
В первом периоде кинетики (до точки K_i на кривой кинетики) скорость процесса постоянна, причем у поверхности гранулы поддерживается постоянная концентрация c^* адсорбтива; при этом интенсивность внутреннего массопереноса достаточна высока, чтобы у поверхности гранулы поддерживать концентрацию насыщения во внешней фазе. В этом случае кинетическое уравнение записывают следующим образом [37, 46, 56]:

$$\frac{da_k(z)}{d\tau} = \beta_{\text{mt},k} (c_k(z) - c_k^*), \quad k = 1, 2, 3, \dots, \quad \text{где } \tau \in [0, \tau_{\text{ads}} = \tau_{\text{II}} / 2].$$

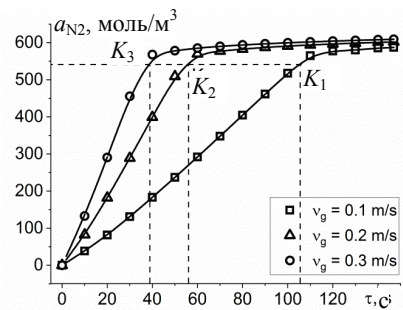
В точке разграничения K_i начинается второй период кинетики, в котором концентрация адсорбтива у поверхности гранулы становится больше c^* и при достижении времени критического массосодержания определяется функцией фазового концентрационного равновесия. В этом случае кинетическое уравнение записывают следующим образом [38, 46, 56]:



а)



б)



в)

Рис. 1. Кинетические кривые адсорбции азота на цеолитовом адсорбенте NaX:
а – при температурах газовой смеси 293, 303, 323 К; б – при давлениях газовой смеси $(2, 4, 6) \cdot 10^5$ Па; в – при скоростях газового потока 0,1; 0,2; 0,3 м/с (точки – эксперимент; линии – расчет; K_1, K_2, K_3 – точки разграничения)

$$\frac{da_k(z)}{d\tau} = \beta_{\text{dif},k}(a_k)(a_k^* - a_k(z)), \quad k = 1, 2, 3, \dots$$

Таким образом, для первого периода экспериментальной кинетической кривой следует определить коэффициент массоотдачи $\beta_{\text{mt},k}$, а для второго периода – зависимость коэффициента диффузии $\beta_{\text{dif},k}(a_k)$ компонентов адсорбтива от концентрации адсорбата [56].

Обобщенное кинетическое уравнение массопереноса компонентов адсорбтива из газовой фазы через границу раздела в пористую среду адсорбента можно записать с помощью гиперболического уравнения в зависимости от скорости газовой фазы в слое адсорбента [22]

$$\frac{da_k}{d\tau} = \frac{(F_k^2 - F_k^1)}{2} \operatorname{tg} h(\gamma(v_g - v_g^+) + 1) + F_k^1, \quad k = 1, 2, 3, \quad (9)$$

где F_k^1 , F_k^2 – правые части уравнения кинетики соответственно для внешне- и внутридиффузионной областей; $\operatorname{tg} h$ – гиперболический тангенс; γ – формальный параметр, позволяющий гладко регулировать размеры смешанно-диффузионной области процесса адсорбции компонентов адсорбтива элементарным слоем адсорбента; v_g^+ – граничная скорость газовой смеси, определяющая переход из внешнедиффузионной области во внутридиффузионную область, в которой лимитирующим сопротивлением является заполнение молекулами адсорбтива внутреннего пространства микропор элементарного слоя адсорбента.

Кинетические коэффициенты внешней массоотдачи $\beta_{\text{mt},k}$, внутренней диффузии $\beta_{\text{dif},k}$ и формальный коэффициент γ в уравнении (9) определяются путем решения обратных кинетических задач по экспериментальным кинетическим кривым, получаемым в аппаратно-технологической конфигурации проблемно-ориентированного комплекса, включающего специализированные экспериментальные установки для определения кинетических кривых исследуемых процессов адсорбции и десорбции компонентов газовых систем, подлежащих разделению по способу КБА.

Методика определения кинетических коэффициентов внешней массоотдачи $\beta_{\text{mt},k}$, внутренней диффузии $\beta_{\text{dif},k}$, формального коэффициента γ в уравнении (9) и концентрационной зависимости коэффициента эффективной диффузии для внутреннего массопереноса адсорбтива (кислорода, водорода и сопутствующих им газов) в пористой среде гранулированного слоя адсорбента (второй период кинетики адсорбции кислорода, водорода и сопутствующих им газов) представляет собой постановку обратной экстремальной задачи эффективной диффузии: по экспериментальным данным кривой кинетики адсорбции компонентов адсорбтива газовой смеси второго периода кинетики адсорбции определить зависимость коэффициента $\beta_{\text{dif},k}$ от концентрации адсорбата в слое гранулированного адсорбента, то есть $\beta_{\text{dif},k}(a_k)$ [56].

Производительность и качество продуктового газа, получаемого в промышленных установках, достигаются не только за счет увеличения объема адсорбента, но и за счет оптимизации временной протяженности режимов и стадий, составляющих цикл «адсорбция – десорбция». Чтобы этого добиться, нужна тщательная предварительная работа, в основе которой лежит математическое моделирование циклических адсорбционных процессов с различной длительностью режимов ад-

сорбции и десорбции (регенерации адсорбента). Математическая модель должна учитывать периоды кинетики адсорбции компонентов адсорбтива слоем гранулированного адсорбента, конечную скорость релаксации профиля давления вдоль слоя адсорбента при частой смене стадий цикла и влияние непрерывного изменения условий фильтрации газовой смеси на динамику адсорбционного газоразделения. Учет локального взаимодействия фильтрационного потока в слое адсорбента и межфазного массообмена требует использование сложных математических моделей и вычислительных методов, базирующихся на известных физико-химических принципах, сформулированных в различных областях науки: адсорбции, термодинамики, газодинамики, тепло- и массопереноса.

Анализ используемых математических моделей для расчета и численного исследования циклических процессов разделения газовых систем показывает, что в большинстве работ исходя из целевого назначения циклического процесса выбираются нужный режим его функционирования, а также те или иные свойства и значимые явления, учитываемые в физико-химической модели циклического адсорбционного процесса. В зависимости от учета значимых физико-химических явлений различают равновесные и неравновесные, а также внешне-, внутри- и смешанно-диффузионные, изотермические и неизотермические математические модели [18].

Требуют дальнейшего совершенствования методики построения математических моделей для целей оптимизации циклических адсорбционных процессов, подходы к разработке оптимальных конструктивных решений установок адсорбционного разделения газовых смесей с циклически изменяющимся давлением; алгоритмы принятия проектно-конструкторских решений при создании ресурсосберегающих циклических процессов и установок адсорбционного разделения и очистки газовых смесей в условиях неопределенности части исходных данных для проектирования, связанной с неполнотой имеющейся информации на этапе проектирования установки, грубым (неточным) описанием (моделированием) отдельных стадий создаваемой установки адсорбционного разделения газовых смесей по способу КБА, использованием упрощенных методик оценки (расчета) показателей эффективности (критериев оптимальности) функционирования установки КБА.

В программно-алгоритмической части проблемно-ориентированного комплекса выбор структуры системы автоматической стабилизации режимов осуществляется с использованием множеств регулируемых (наблюдаемых) переменных и допустимых управляющих воздействий (с учетом наблюдаемости выходных переменных процесса адсорбционного разделения многокомпонентной газовой смеси и оценки затрат на разработку необходимых приборов автоматического контроля, возможности и точности прогноза выходных переменных по косвенным показателям, управляемости установки адсорбционного разделения газовой смеси и концентрирования продуктового газа с той или иной комбинацией управляющих воздействий) [8, 57 – 59].

Исследование динамических свойств каналов управления (показателей инерционности и регулируемости насыпного слоя адсорбентов в адсорберах установки КБА) осуществляется методом имитационного моделирования с использованием математической модели динамики функционирования установки адсорбционного разделения газовой смеси и концентрирования продуктового газа.

Решение задач оптимизации (по технологическим критериям оптимальности функционирования установки КБА) режимных переменных (оптимальных заданий регуляторам САУ) состояния адсорберов установки КБА осуществляется разработанными на базе высокоэффективного поискового метода последовательного квадратичного программирования специальными методами и алгоритмами [23, 54, 57 – 59].

Решение двухэтапной задачи принятия оптимальных проектно-конструкторских решений (по критерию приведенных затрат) при аппаратурно-технологическом оформлении циклического процесса адсорбционного разделения газовой смеси и концентрирования продуктового газа осуществляется с помощью разработанного специального эвристического метода [23, 53, 57 – 59].

В программно-алгоритмической части проблемно-ориентированного комплекса реализуется новый подход к учету неопределенности в исходной информации при проектировании оптимальных циклических процессов и систем адсорбционного разделения газовых смесей, приводящий к постановке и решению двухэтапной задачи принятия проектно-конструкторских решений. Именно постановка и решение двухэтапной задачи принятия проектно-конструкторских решений при проектировании циклического процесса адсорбционного разделения многокомпонентной газовой смеси (атмосферного воздуха, синтез-газа) позволяют осуществить интегрированное проектирование формирующих предпосылки эффективного управления и автоматизации установок КБА при наличии неопределенности части исходных данных для проектирования.

Особое значение приобретают вопросы масштабирования накопленных экспериментальных данных и выдача исходных данных на проектирование промышленных технологий и образцов адсорбционных установок для разделения многокомпонентных газовых смесей (атмосферного воздуха, синтез-газа и др.), которые могут быть успешно решены с использованием проблемного аппаратно-программного комплекса и современных цифровых технологий [3, 17].

Взаимодействие аппаратно-технологической конфигурации и программно-алгоритмической частей проблемно-ориентированного комплекса позволяет в сравнительно короткие сроки провести требуемые экспериментальные исследования свойств и режимов функционирования установок адсорбционного разделения газовых смесей и извлечения продуктовых газов, подготовить исходные данные для проектирования производства высококонцентрированных газов методом КБА, повысить надежность и значительно уменьшить неопределенность большей части исходных данных для проектирования, разработать принципиальную технологическую схему и опытно-промышленный регламент производства в соответствии с требованиями технического задания по качеству продуктовых газов, технико-экономическим и экологическим показателям функционирования их производства.

Заключение

Предложен новый подход к разработке методологии интегрированного проектирования технологических процессов, аппаратурно-технологического оформления и систем автоматической стабилизации оптимальных режимов их функционирования с использованием оригинального проблемно-ориентированного комплекса, обеспечивающего исследование свойств, режимов функционирования проектируемого объекта и подготовку исходных данных для его проектирования при значительном сокращении времени подготовки, повышении качества и надежности исходных данных на проектирование промышленных образцов.

В соответствии с новым подходом проектно-конструкторские решения при интегрированном проектировании принимаются с учетом неопределенности части исходных данных для проектирования, и это обстоятельство учитывается в математической постановке задачи двухэтапной оптимизации конструктивных параметров и режимных переменных проектируемых ХТС. Оптимальные конструктивные параметры аппаратурно-технологического оформления ХТС, режимы функционирования и оптимальные задания регуляторам САУ выбираются из условия работоспособности (гибкости) и оптимальности функционирования (экономичности) проектируемого автоматизированной ХТС с точки зрения энерго- и ресурсосбережения и качества выпускаемой продукции в условиях неопреде-

ленности исходной информации (части исходных данных для проектирования). При этом особое значение приобретают вопросы масштабирования полученных экспериментальных данных на стадии предпроектных научных исследований.

Новый подход к разработке методологии интегрированного проектирования технологического процесса, его аппаратурно-технологического оформления и системы автоматического управления режимами будущего функционирования при эксплуатации производства отработан на примере циклических адсорбционных процессов для разделения многокомпонентных газовых смесей (атмосферного воздуха, синтез-газа) и извлечения продуктовых газов (кислорода, водорода и др.) и может быть рекомендован для тиражирования при проектировании сложных технических и технологических систем различного назначения.

Список литературы

1. Rutven, D. M. Pressure swing adsorption / D. M. Rutven, S. Faroog, K. S. Knaebel. – New York, 1993. – 189 p.
2. Biegler, L. T. Recent advances in simulation and optimal design of pressure swing adsorption systems / L. T. Biegler, L. Jiang, V. G. Fox // Separation & Purification Reviews. – 2004. – Vol. 33, No. 1. – P. 1 – 39. doi: 10.1081/SPM-120039562
3. Моделирование и оптимизация циклических адсорбционных процессов для разделения и очистки газовых смесей: монография / С. И. Дворецкий, Д. С. Дворецкий, Е. И. Акулинин, О. О. Голубятников. – Тамбов: Издательский центр «ТГТУ», 2021. – 212 с.
4. Островский, Г. М. Технические системы в условиях неопределенности / Г. М. Островский, Ю. М. Волин. – М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2008. – 319 с.
5. Островский, Г. М. Оптимизация химико-технологических процессов в условиях частичной неопределенности исходной информации / Г. М. Островский, Ю. М. Волин // Автоматика и телемеханика. – 1995. – № 12. – С. 92 – 106.
6. Дворецкий, Д. С. Новые подходы к проектированию химико-технологических процессов, аппаратов и систем в условиях интервальной неопределенности / Д. С. Дворецкий, С. И. Дворецкий, Г. М. Островский. – М.: ИД Спектр, 2012. – 344 с.
7. Островский, Г. М. Проектирование оптимальных химико-технологических систем в условиях неопределенности / Г. М. Островский, Т. В. Лаптева, Н. Н. Зиятдинов // Теоретические основы химической технологии. – 2014. – Т. 48, № 5. – С. 527 – 537. doi: 10.7868/S004035711405008X
8. Дворецкий, Д. С. Интегрированное проектирование гибких химико-технологических процессов, аппаратов и систем управления / Д. С. Дворецкий, С. И. Дворецкий // Теоретические основы химической технологии. – 2014. – Т. 48, № 5. – С. 557 – 564. doi: 10.7868/S0040357114050030
9. Optimization of chemical processes under uncertainty: the case of insuffication processes data at the operation stage / G. M. Ostrovsky, L. E. K. Achenie, I. Datskov, Yu. M. Volin // AIChE J. – 2003. Vol. 49. – P. 1216 – 1240.
10. Ostrovsky, G. M. Optimal design of chemical processes with chance constraints / G. M. Ostrovsky, N. N. Ziatdinov, T. V. Lapteva // Computers and Chemical Engineering. – 2013. – Vol. 59. – P. 74 – 88. doi: 10.1016/j.compchemeng.2013.05.029
11. Halemane, K. P. Optimal process design under uncertainty / K. P. Halemane, I. E. Grossmann // AIChE J. – 1983. – Vol. 29, No. 2. – P. 425 – 433. doi: 10.1002/aic.690290312
12. Biegler, L. T. Systematic methods of chemical process design. Upper saddle river / L. T. Biegler, I. E. Grossmann, A. W. Westerberg. – New Jersey: Prentice Hall, 1997. – 796 p.
13. Grossmann, I. E. Part II. Future perspective on optimization / I. E. Grossmann, L. T. Biegler // Computers & Chemical Engineering. – 2004. – Vol. 28, No. 8. – P. 1193 – 1218. doi: 10.1016/j.compchemeng.2003.11.006

14. Acevedo, J. Stochastic optimization based algorithms for process synthesis under uncertainty / J. Acevedo, E. N. Pistikopoulos // *Comp. Chem. Eng.* – 1998. – Vol. 22, No. 4-5. – P. 647 – 671. doi: 10.1016/S0098-1354(97)00234-2
15. Bansal, V. Flexibility analyses and design using parametric programming framework / V. Bansal, J. D. Perkins, E. N. Pistikopoulos // *AIChE J.* – 2002. – Vol. 48, No. 12 – P. 2851 – 2868. doi: 10.1002/aic.690481213
16. Rooney, W. C. Optimal process design with model parameter uncertainty and process variability / W. C. Rooney, L. T. Biegler // *AIChE J.* – 2003. – Vol. 49, No. 2. – P. 438 – 449. doi: 10.1002/aic.690490214
17. Аппаратно-программный комплекс для получения исходных данных на проектирование промышленных циклических адсорбционных установок / О. О. Голубятников, Е. И. Акулинин, Д. С. Дворецкий, С. И. Дворецкий // *Китайско-российский конкурс инноваций и предпринимательства: сб. материалов конференции-конкурса.* – Воронеж, 2021. – С. 82 – 86.
18. Моделирование динамики сорбции в циклических адсорбционных процессах разделения газовых смесей / С. И. Дворецкий, Д. С. Дворецкий, Е. И. Акулинин [и др.] // *Вестник Тамбовского государственного технического университета.* – 2023. – Т. 29, № 3. – С. 425 – 443. doi: 10.17277/vestnik.2023.03.pp.425-443
19. Акулинин, Е. И. Экспериментальное исследование кинетики циклического адсорбционного процесса обогащения воздуха кислородом / Е. И. Акулинин, Д. С. Дворецкий, С. И. Дворецкий // *Вестник Тамбовского государственного технического университета.* – 2021. – Т. 27, № 3. – С. 387 – 400. doi: 10.17277/vestnik.2021.03.pp.387-400
20. Рид, Р. С. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд ; пер. с англ. под ред. Б. И. Соколова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л. : Химия, 1982. – 592 с.
21. К вопросу использования уравнения Дубинина–Астахова при расчете изотерм H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , N_2 для процесса короткоциклового адсорбции извлечения водорода на цеолите NaX и активном угле / Д. С. Дворецкий, С. И. Дворецкий, Е. И. Акулинин [и др.] // *Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов : материалы VII Всерос. науч. конф. (г. Суздаль).* – Казань, 2023. – С. 139 – 142.
22. Моделирование и оптимизация циклических адсорбционных процессов обогащения газовых смесей водородом / А. А. Ишин, С. А. Скворцов, В. Г. Матвейкин, Д. С. Дворецкий, С. И. Дворецкий // *Теоретические основы химической технологии.* – 2019. – Т. 53, № 5. – С. 559 – 571. doi: 10.1134/S0040357119040043
23. Расчет кинетики процесса адсорбции при разделении газовых смесей / Д. С. Дворецкий, С. И. Дворецкий, Е. И. Акулинин [и др.] // *Современные энерго-сберегающие тепловые и массообменные технологии (сушка, тепловые и массообменные процессы) – СЭТМТ-2023 : сб. науч. тр. Восьмой Междунар. науч.-практ. конф.* – М., 2023. – С. 85 – 89.
24. A numerical study of heat and mass exchange processes in swing adsorption device for oxygen-enriched air / E. I. Akulinin, O. O. Golubyatnikov, D. S. Dvoretzky, S. I. Dvoretzky // *Advanced Materials & Technologies.* – 2019. – Vol. 3, No. 15. – P. 56 – 65. doi: 10.17277/amt.2019.03.pp.056-065
25. Numerical study of the dynamics of air separation process by pressure swing adsorption / E. I. Akulinin, O. O. Golubyatnikov, D. S. Dvoretzky, S. I. Dvoretzky // *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Mathematical Modelling, Programming & Computer Software (Bulletin SUSU MMCS).* – 2019. – Vol. 12, No. 4. – P. 95 – 103. doi: 10.14529/mmp190407
26. Methodology for creating and studying units for adsorption separation and purification of gas mixtures / E. I. Akulinin, O. O. Golubyatnikov, D. S. Dvoretzky, S. I. Dvoretzky // *Journal of Advanced Materials and Technologies.* – 2021. – Vol. 6, No. 3. – P. 179 – 203. doi: 10.17277/jamt.2021.03.pp.179-203

27. Рачинский, В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии / В. В. Рачинский. – М. : Наука, 1964. – 136 с.
28. Товбин, Ю. К. Теория физико-химических процессов на границе раздела фаз «газ-твердое тело» / Ю. К. Товбин. – М. : Наука, 1990. – 288 с.
29. Тихонов, А. Н. Уравнения математической физики : учеб. пособие / А. Н. Тихонов, А. А. Самарский. – М. : Наука ; Гл. ред. физ.-мат. лит., 1972. – 735 с.
30. Белоглазов, И. Н. Основы расчета фильтрационных процессов / И. Н. Белоглазов, В. О. Голубев. – М. : Руда и Металлы, 2002. – 210 с.
31. Jiang, L. Simulation and optimization of pressure-swing adsorption systems for air separation / L. Jiang, L. T. Biegler, V. G. Fox // *AICHE J.* – 2003. – Vol. 49, No. 5. – P. 1140 – 1157. doi: 10.1002/AIC.690490508
32. Дубинин, М. М. Адсорбция и пористость / М. М. Дубинин. – М. : Изд-во ВАХЗ, 1972. – 127 с.
33. Радушкевич, Л. В. Основные проблемы физической адсорбции / Л. В. Радушкевич. – М. : Наука, 1970. – 270 с.
34. Хейфец, Л. И. Многофазные процессы в пористых телах / Л. И. Хейфец. – М. : Химия, 1982. – 287 с.
35. Тихонов, А. Н. Методы решения некорректных задач / А. Н. Тихонов, В. Я. Арсенин. – М. : Наука, 1974. – 224 с.
36. Алифанов, О. М. Экстремальные методы решения некорректных задач / О. М. Алифанов, Е. А. Артюхин, С. В. Румянцев. – М. : Наука, 1988. – 288 с.
37. Методика расчета кинетического коэффициента массопереноса в пористой среде адсорбента / Д. С. Дворецкий, С. И. Дворецкий, Е. И. Акулинин [и др.] ; под ред. А. В. Афинеевского, Р. Н. Румянцева // *Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов : материалы VII Всероссийской науч. конф. (г. Суздаль).* – Казань, 2023. – С. 142 – 144.
38. Тимофеев, Д. П. Кинетика адсорбции / Д. П. Тимофеев. – М. : Изд-во Академии наук СССР, 1962. – 252 с.
39. Mathematical modeling of hydrogen production process by pressure swing adsorption method / E. I. Akulinin, A. A. Ishin, S. A. Skvortsov, D. S. Dvoretzkiy // *Advanced Materials and Technologies.* – 2017. – No. 2. – P. 38 – 49. doi: 10.17277/amt.2017.02.pp.038-049
40. Ergun, S. Fluid flow through packed columns / S. Ergun // *Chem. Eng. Progress.* – 1952. – Vol. 48. – P. 89 – 94.
41. Simulation and optimization of small oxygen pressure swing adsorption units / J. C. Santos, A. F. Portugal, F. D. Magalhaes, A. Mendes // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2004. – Vol. 43, No. 26 – P. 8328 – 8338. doi: 10.1021/ie0497011
42. Optimization and analysis of the VPSA process for industrial-scale oxygen production / Z. Ding, Z. Han, Q. Fu, Y. Shen., C. Tian, D. Zhang // *Adsorption.* – 2018. – Vol. 24, No. 5. – P. 499 – 516. doi: 10.1007/s10450-018-9956-z
43. Simulation and analysis of vacuum pressure swing adsorption using the differential quadrature method / M. A. Makarem, M. Mofarahi, B. Jafarian, C.-H. Lee // *Comput. Chem. Eng.* – 2019. – Vol. 121. – P. 483 – 496. doi: 10.1016/j.compchemeng.2018.11.017
44. Способы получения блочных цеолитовых адсорбентов для осуществления процессов короткоциклового адсорбции / Е. И. Акулинин, Н. Ф. Гладышев, Д. С. Дворецкий, С. И. Дворецкий // *Вестник Казанского технологического университета.* – 2015. – Т. 18, № 15. – С. 122 – 125.
45. Моделирование изотерм H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , N_2 для процесса короткоциклового адсорбции извлечения водорода с использованием уравнения Дубинина-Астахова / Д. С. Дворецкий, С. И. Дворецкий, В. Б. Усачев, В. А. Беляев // *Математические методы в технике и технологиях.* – 2023. – № 7. – С. 63 – 66. doi: 10.52348/2712-8873_ММТТ_2023_7_63

46. Рудобашта, С. П. Определение коэффициентов массоотдачи и массопроводности из кривых кинетики / С. П. Рудобашта, М. К. Кошелева // *Технология текстильной промышленности*. – 2015. – Т. 6, № 360. – С. 175 – 180.
47. Численное исследование динамики процесса адсорбционного разделения газовой смеси и концентрирования водорода / Е. И. Акулинин, А. Н. Ишин, С. А. Скворцов [и др.] // *Химическая технология*. – 2018. – Т. 19, № 8. – С. 368 – 375. doi: 10.31044/1684-5811-2018-19-8-368-375
48. Численное исследование динамики циклических процессов адсорбционного разделения атмосферного воздуха / Е. И. Акулинин, О. О. Голубятников, Д. С. Дворецкий, С. И. Дворецкий // *Вестник ВГУИТ*. – 2019. – Т. 81, № 1. – С. 310 – 317. doi: 10.20914/2310-1202-2019-1-310-317
49. Численный анализ циклического процесса адсорбционного разделения синтез-газа / Е. И. Акулинин, О. О. Голубятников, Д. С. Дворецкий, С. И. Дворецкий // *Вестник ВГУИТ*. – 2019. – Т. 82, № 1. – С. 230 – 236. doi: 10.20914/2310-1202-2020-1-230-236
50. Modeling and analysis dynamics of pressure swing adsorption process for synthesis gas separation and hydrogen production / E. I. Akulinin, O. O. Golubyatnikov, A. N. Labutin, D. S. Dvoretzky, S. I. Dvoretzky // *Вестник Тамбовского государственного технического университета*. – 2020. – Т. 26, № 3. – С. 342 – 356. doi: 10.17277/vestnik.2020.03.pp.342-356
51. Numerical research to determine the dominant mechanism of mass and heat transfer in pressure swing adsorption processes / O. O. Golubyatnikov, E. I. Akulinin, S. I. Dvoretzky // *Bulletin of the South Ural State University Series-Mathematical Modelling Programming & Computer Software*. – 2021. – Vol. 14, No. 2. – P. 39 – 51. doi: 0.14529/mmp210204
52. Математическое моделирование технологических процессов / Под ред. проф. В. С. Балакирева. – Ярославль : ИД Н. П. Пастухова, 2018. – 352 с.
53. Задачи и алгоритмы проектирования оптимальных циклических процессов и систем адсорбционного разделения газовых смесей / С. И. Дворецкий, Д. С. Дворецкий, Е. И. Акулинин [и др.] // *Вестник Тамбовского государственного технического университета*. – 2023. – Т. 29, № 4. – С. 605 – 623. doi: 10.17277/vestnik.2023.04.pp.605-623
54. Akulinin, E. I. Pressure swing adsorption for recovery hydrogen, oxygen and nitrogen from gas mixtures: mathematical modeling, optimization and units design / E. I. Akulinin, O. O. Golubyatnikov, S. I. Dvoretzky // *ChemChemTech*. – 2021. – Vol. 64, No. 11. – P. 8 – 29. doi: 10.6060/ivkkt.20216411.6459
55. Сайт Quantochrome [Электронный ресурс]. – URL: <https://quantatec.ru/?ysclid=lub7xwlvve155924713/> (дата обращения: 28.08.2024).
56. Акулинин, Е. И. Экспериментальное исследование кинетики циклического адсорбционного процесса обогащения воздуха кислородом / Е. И. Акулинин, Д. С. Дворецкий, С. И. Дворецкий // *Вестник Тамбовского государственного технического университета*. – 2021. – Т. 27, № 3. – С. 387 – 400. doi: 10.17277/vestnik.2021.03.pp.387-400
57. Optimization and analysis of pressure swing adsorption process for oxygen production from air under uncertainty / E. Akulinin, O. Golubyatnikov, D. Dvoretzky, S. Dvoretzky // *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*. – 2020. – Vol. 26, No. 1. – P. 89 – 104. doi: 10.2298/CICEQ190414028A
58. Дворецкий, Д. С. Проектирование автоматизированных технических систем в условиях неопределенности / Д. С. Дворецкий, С. И. Дворецкий, Н. Г. Чернышов // *Системы управления и информационные технологии*. – 2016. – Vol. 4, № 66. – С. 21 – 28.
59. Дворецкий, С. И. Постановки задач оптимизации при интегрированном проектировании технологических процессов, аппаратов и систем управления в условиях неопределенности / С. И. Дворецкий, Д. С. Дворецкий, Е. И. Акулинин // *Вестник Тамбовского государственного технического университета*. – 2024. – Т. 30, № 2. – С. 184 – 195. doi: 10.17277/vestnik.2024.02.pp.184-195

A New Approach to Developing a Methodology for Integrated Design of Cyclic Adsorption Processes and Units for Multicomponent Gas Mixture Separation

S. I. Dvoretzky¹, D. S. Dvoretzky¹, I. A. Avtsinov², E. I. Akulinin¹

Department of Technologies and Equipment for Food and Chemical Production (1), bio-topi@yandex.ru; TSTU, Tambov, Russia; Department of Automated Process and Production Control Systems (2), Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia

Keywords: hardware process design; two-stage problem of making design decisions; sorption dynamics problem; isotherm; integrated design; initial data for design; kinetics; mathematical modeling; uncertain factors; ensuring the adequacy of the mathematical model; hardware and software complex; multicomponent gas mixture separation; automatic control system; stationary periodic process; technological process; heat and mass transfer processes; cyclic adsorption process.

Abstract: A new approach to the development of a methodology for the integrated design of cyclic adsorption processes and units for separating multicomponent gas mixtures in the presence of uncertainty in some of the initial design data is proposed. The paper describes a composition of a problem-oriented complex for conducting pre-design scientific research and substantiating the adoption of design solutions for the hardware and technological design of cyclic adsorption processes and units (for separating multicomponent gas mixtures and concentrating gases (oxygen, hydrogen, nitrogen, etc.) widely used in technology and the social sphere). The general formulation of the problem of the dynamics of cyclic sorption processes and methods for solving it, a generalized procedure for constructing a mathematical model of the dynamics of sorption in cyclic adsorption processes of separating gas mixtures are presented. The procedure for preparing the initial data for designing and substantiating design solutions in the hardware and technological design of cyclic processes of adsorption separation of multicomponent gas mixtures is given as part of a problem-oriented hardware and software complex.

References

1. Rutven D.M., Farooq S., Knaebel K.S. *Pressure swing adsorption*, New York: VCH Publishers Inc, 1993, 189 p.
2. Biegler L.T., Jiang L., Fox V.G. Recent advances in simulation and optimal design of pressure swing adsorption systems, *Separation and Purification Reviews*, 2004, vol. 33, no. 1, pp. 1-39. doi: 10.1081/SPM-120039562
3. Dvoretzkiy S.I., Dvoretzkiy D.S., Akulinin E.I., Golubyatnikov O.O. *Modelirovanie i optimizatsiya tsiklicheskih adsorbtsionnykh protsessov dlya razdeleniya i ochistki gazovykh smesey: monografiya* [Modeling and optimization of cyclic adsorption processes for separation and purification of gas mixtures: monograph], Tambov: TSTU, 2021, 212 p. (In Russ.)
4. Ostrovskiy G.M., Volin Yu.M. *Tekhnicheskie sistemy v usloviyakh neopredelennosti* [Technical systems under uncertainty], Moscow: BINOM, Laboratoriya znaniy, 2008, 319 p. (In Russ.)
5. Ostrovskiy G.M., Volin Yu.M. [Optimizatsiya khimiko-tehnologicheskikh protsessov v usloviyakh chastichnoy neopredelennosti iskhodnoy informatsii], *Avtomatika i telemekhanika*, 1995, no. 12, pp. 92-106. (In Russ.)
6. Dvoretzkiy D.S., Dvoretzkiy S.I., Ostrovskiy G.M. *Novye podkhody k proektirovaniyu khimiko-tehnologicheskikh protsessov, apparatov i sistem v usloviyakh intervalnoy neopredelennosti* [New approaches to designing chemical engineering

processes, devices and systems under conditions of interval uncertainty], Moscow: Spektr, 2012, 344 p. (In Russ.)

7. Ostrovsky G.M., Lapteva T.V., Ziyatdinov N.N. [Optimal design of chemical processes under uncertainty], *Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii*, 2014, vol. 48, no 5, pp. 527-537. doi: 10.7868/S004035711405008X (In Russ., abstract in Eng.)

8. Dvoretzkiy D.S., Dvoretzkiy S.I. [Integrated design of flexible chemical processes, devices, and control systems], *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii* [Theoretical Foundations of Chemical Engineering], 2014, vol. 48, no. 5, pp. 557-564. doi: 10.7868/S0040357114050030 (In Russ., abstract in Eng.)

9. Ostrovsky G.M., Achenie L.E.K., Datskov I., Volin Yu.M. Optimization of chemical processes under uncertainty: the case of insuffication processes data at the operation stage, *AIChE J*, 2003, vol. 49, pp. 1216-1240.

10. Ostrovsky G.M., Ziatdinov N.N., Lapteva T.V. Optimal design of chemical processes with chance constraints, *Computers and Chemical Engineering*, 2013, vol. 59, pp.74-88. doi: 10.1016/j.compchemeng.2013.05.029

11. Halemane K.P., Grossmann I.E. Optimal process design under uncertainty, *AIChE J*, 1983, vol. 29, no. 2, pp. 425-433. doi: 10.1002/aic.690290312

12. Biegler L.T., Grossmann I.E., Westerberg A.W. *Systematic methods of chemical process design*, Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall, 1997, 796 p.

13. Grossmann I.E., Biegler L.T. Part II. Future perspective on optimization, *Computers and Chemical Engineering*, 2004, vol. 28, no. 8, pp. 1193-1218. doi: 10.1016/j.compchemeng.2003.11.006

14. Acevedo J., Pistikopoulos E.N. Stochastic optimization based algorithms for process synthesis under uncertainty. *Computers and Chemical Engineering*, 1998, vol. 22, no. 4-5, pp. 647-671. doi: 10.1016/S0098-1354(97)00234-2

15. Bansal V., Perkins J.D., Pistikopoulos E.N. Flexibility analyses and design using parametric programming framework, *AIChE J*, 2002, vol. 48, no. 12, pp. 2851-2868. doi: 10.1002/aic.690481213

16. Rooney W.C., Biegler L.T. Optimal process design with model parameter uncertainty and process variability, *AIChE J*, 2003, vol. 49, no. 2, pp. 438-449. doi: 10.1002/aic.690490214

17. Golubyatnikov O.O., Akulinin E.I., Dvoretzkiy D.S., Dvoretzkiy S.I. *Apparatno-programmnyy kompleks dlya polucheniya iskhodnykh dannykh na proektirovanie promyshlennykh tsiklicheskiykh adsorbtsionnykh ustanovok, Kitaysko-rossiyskiy konkurs innovatsiy i predprinimatel'stva: sbornik materialov konferentsii-konkursa* [Hardware and software complex for obtaining initial data for the design of industrial cyclic adsorption units, Chinese-Russian Innovation and Entrepreneurship Competition: collection of conference-competition materials], 15 November - 5 December, 2020, Voronezh, 2021, pp. 82-86. (In Russ.)

18. Dvoretzkiy S.I., Dvoretzkiy D.S., Akulinin E.I., Usachev V.B., Belyaev V.A. [Sorption dynamics modeling in cyclic adsorption processes of gas mixture separation], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2023, vol. 29, no. 3, pp. 425-443. doi: 10.17277/vestnik.2023.03.pp.425-443 (In Russ., abstract in Eng.)

19. Akulinin E.I., Dvoretzkiy D.S., Dvoretzkiy S.I. [Experimental study of the kinetics of the cyclic adsorption process of oxygen enrichment of air], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2021, vol. 27, no. 3, pp. 387-400, doi: 10.17277/vestnik.2021.03.pp.387-400 (In Russ., abstract in Eng.)

20. Rid R., Prausnitz Dzh., Shervud T. *Svoystva gazov i zhidkostey* [Properties of gases and liquids], Leningrad: Khimiya, 1982, 592 p. (In Russ.)

21. Dvoretzkiy S.I., Dvoretzkiy D.S., Akulinin E.I., Usachev V.B., Belyaev V.A. *K voprosu ispolzovaniya uravneniya Dubinina–Astakhova pri raschete izoterm H₂, CO₂, CO, CH₄, N₂ dlya protsessa korotkotsiklovoy adsorbtsii izvlecheniya vodoroda na tseolite NaX i aktivnom ugle. Aktual'nye problemy teorii i praktiki geterogennykh katalizatorov i adsorbentov: materialy VII Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii g. Suzdal'* [To the issue of using the Dubinin–Astakhov equation in calculating the

isotherm H₂, CO₂, CO, CH₄, N₂ for the process of short-circuit adsorption of hydrogen extraction on NaX zeolite and activated carbon. Current problems in the theory and practice of heterogeneous catalysts and adsorbents: Proceedings of the VII Global Scientific Conference in Suzdal], 28 June – 01 July, 2023, Kazan, 2023, pp. 142-144. (In Russ.)

22. Ishin A.A., Skvortsov S.A., Matveykin V.G., Dvoretzkiy D.S., Dvoretzkiy S.I. [Modeling and optimization of cyclic adsorption processes of enrichment of gas mixtures with hydrogen], *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii* [Theoretical foundations of chemical technology], 2019, vol. 53, no. 5, pp. 559-571, doi: 10.1134/S0040357119040043 (In Russ., abstract in Eng.)

23. Dvoretzkiy S.I., Dvoretzkiy D.S., Akulinin E.I., Usachev V.B., Belyaev V.A. *Raschet kinetiki protsessy adsorbtsii pri razdelenii gazovykh smesey. Sovremennyye energosberegaiushchie teplovye i massoobmennyye tekhnologii (sushka, teplovye i massoobmennyye protsessy): sbornik nauchnykh trudov VIII Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Calculation of the kinetics of the adsorption process during the separation of gas mixtures. Modern energy-saving heat and mass-exchange technologies (drying, heat and mass-exchange processes): collection of scientific papers of the VIII International scientific and practical conference], 17-19 October, 2023, Moscow, 2023, pp. 85-89. (In Russ.)

24. Akulinin E.I., Golubyatnikov O.O., Dvoretzkiy D.S., Dvoretzkiy S.I. A numerical study of heat and mass exchange processes in swing adsorption device for oxygen-enriched air, *Advanced Materials and Technologies*, 2019, vol. 3, no. 15, pp. 56-65. doi: 10.17277/amt.2019.03.pp.056-065

25. Akulinin E.I., Golubyatnikov O.O., Dvoretzkiy D.S., Dvoretzkiy S.I. Numerical study of the dynamics of air separation process by pressure swing adsorption, *Bulletin SUSU MMCS*, 2019, vol. 12, no. 4, pp. 95-103. doi: 10.14529/mmp190407

26. Akulinin E.I., Golubyatnikov O.O., Dvoretzkiy D.S., Dvoretzkiy S.I. Methodology for creating and studying units for adsorption separation and purification of gas mixtures, *Journal of Advanced Materials and Technologies*, 2021, vol. 6, no. 3, pp. 179-203. doi: 10.17277/jamt.2021.03.pp.179-203

27. Rachinskiy V.V. *Vvedenie v obshchuyu teoriyu dinamiki sorbtsii i khromatografii* [Introduction to the general theory of sorption dynamics and chromatography], Moscow: Nauka, 1964, 136 p. (In Russ.)

28. Tovbin Yu.K. *Teoriya fiziko-khimicheskikh protsessov na granitse razdela faz «gaz-tverdoe telo»* [Theory of physical and chemical processes at the gas-solid phase boundary], Moscow: Nauka, 1990, 288 p. (In Russ.)

29. Tikhonov A.N., Samarskiy A.A. *Uravneniya matematicheskoy fiziki: ucheb. posobie* [Equations of mathematical physics: textbook], Moscow: Nauka, 1972, 735 p. (In Russ.)

30. Beloglazov I.N., Golubev V.O. *Osnovy rascheta filtratsionnykh protsessov* [Basics of calculating filtration processes], Moscow: Ruda i Metally, 2002, 210 p. (In Russ.)

31. Jiang L., Biegler L.T., Fox V.G. *Simulation and optimization of pressure-swing adsorption systems for air separation*, *AIChE J*, 2003, vol. 49, no. 5, pp. 1140-1157. doi: 10.1002/AIC.690490508

32. Dubinin M.M. *Adsorbtsiya i poristost'* [Adsorption and porosity], Moscow: VAKHZ, 1972, 127 p. (In Russ.)

33. Radushkevich L.V. *Osnovnyye problemy fizicheskoy adsorbtsii* [The main problems of physical adsorption], Moscow: Nauka, 1970, 270 p. (In Russ.)

34. Kheyfets L.I. *Mnogofaznyye protsessy v poristykh telakh* [Multiphase processes in porous bodies], Moscow: Khimiya 1982, 287 p. (In Russ.)

35. Tikhonov A.N., Arsenin V.Ya. *Metody resheniya nekorrektnykh zadach* [Methods for solving ill-posed problems], Moscow: Nauka, 1974, 224 p. (In Russ.)

36. Alifanov O.M., Artyukhin E.A., Rumyantsev S.V. *Ekstremal'nye metody resheniya nekorrektnykh zadach* [Extreme methods for solving ill-posed problems], Moscow: Nauka, 1988, 288 p. (In Russ.)
37. Dvoretzky S.I., Dvoretzky D.S., Akulinin E.I., Usachev V.B., Belyaev V.A. *Metodika rascheta kineticheskogo koeffitsienta massoperenosa v poristoy srede adsorbenta. Aktual'nye problemy teorii i praktiki geterogennykh katalizatorov i adsorbentov: materialy VII Vserossiiskoy nauchnoy konferentsii g. Suzdal'* [Method for calculating the kinetic coefficient of mass transfer in a porous medium of an adsorbent. Current problems of theory and practice of heterogeneous catalysts and adsorbents: Proceedings of the VII Global Scientific Conference in Suzdal], 28 June – 01 July, 2023, Kazan, 2023, pp. 142-144. (In Russ.)
38. Timofeev D.P. *Kinetika adsorbtsii* [Adsorption kinetics], Moscow: AN SSSR, 1962, 252 p. (In Russ.)
39. Akulinin E.I., Ishin A.A., Skvortsov S.A., Dvoretzkiy D.S. Mathematical modeling of hydrogen production process by pressure swing adsorption method, *Advanced Materials and Technologies*, 2017, no. 2, pp. 38-49. doi: 10.17277/amt.2017.02.pp.038-049
40. Ergun S. Fluid flow through packed columns, *Chem. Eng. Progress*, 1952, vol. 48, pp. 89-94.
41. Santos J.C., Portugal A.F., Magalhaes F.D., Mendes A. Simulation and optimization of small oxygen pressure swing adsorption units, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, vol. 43, no. 26, pp. 8328-8338. doi: 10.1021/ie0497011
42. Ding Z., Han Z., Fu Q., Shen Y., Tian C., Zhang D. Optimization and analysis of the VPSA process for industrial-scale oxygen production, *Adsorption*, 2018, vol. 24, no. 5, pp. 499-516. doi: 10.1007/s10450-018-9956-z
43. Makarem M.A., Mofarahi M., Jafarian B., Lee C.-H. Simulation and analysis of vacuum pressure swing adsorption using the differential quadrature method, *Computers and Chemical Engineering*, 2019, vol. 121, pp. 483-496. doi: 10.1016/j.compchemeng.2018.11.017
44. Akulinin E.I., Gladyshev N.F., Dvoretzkiy D.S., Dvoretzkiy S.I. [Methods of obtaining block zeolite adsorbents for implementing short-cycle adsorption processes], *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2015, vol. 18, no. 15, pp. 122-125. (In Russ., abstract in Eng.)
45. Dvoretzky S.I., Dvoretzky D.S., Akulinin E.I., Usachev V.B., Belyaev V.A. [Modeling of H₂, CO₂, CO, CH₄, N₂ isotherms for hydrogen extraction by the pressure swing adsorption process using the Dubinin-Astakhov equation], *Matematicheskie metody v tekhnike i tekhnologiiakh* [Mathematical methods in engineering], 2023, no. 7, pp. 63-66. doi: 10.52348/2712-8873_MMTT_2023_7_63 (In Russ., abstract in Eng.)
46. Rudobashta S.P., Kosheleva M.K. [Determination of mass transfer and mass conductivity coefficients from kinetic curves], *Izvestiya vuzov. Tekhnologiya tekstil'noy promyshlennosti* [News of universities. Textile industry technology], 2015, vol. 6, no. 360, pp. 175-180. (In Russ., abstract in Eng.)
47. Akulinin Ye.I., Ishin A.A., Skvortsov S.A., Dvoretzkiy D.S., Dvoretzkiy S.I. [Numerical study of process dynamics of adsorptive fractionation of gas mixture and hydrogen concentration], *Chemical Technology*, 2018, vol. 19, no. 8, pp. 368-375. doi: 10.31044/1684-5811-2018-19-8-368-375 (In Russ., abstract in Eng.)
48. Akulinin E.I., Golubyatnikov O.O., Dvoretzky D.S., Dvoretzky S.I. [Numerical study of the dynamics and optimization of the modes of air adsorption separation and oxygen concentration], *Vestnik VGUIT* [Proceedings of the VSUET], 2019, vol. 81, no. 1, pp. 310-317. doi: 10.20914/2310-1202-2019-1-310-317 (In Russ., abstract in Eng.)
49. Akulinin E.I., Golubyatnikov O.O., Dvoretzky D.S., Dvoretzky S.I. [Numerical study of the dynamics of synthesis gas adsorption separation], *Vestnik VGUIT* [Proceedings of the VSUET], 2019, vol. 82, no. 1, pp. 230-236. doi: 10.20914/2310-1202-2020-1-230-236

50. Akulinin E.I., Golubyatnikov O.O., Labutin A.N., Dvoretzky D.S., Dvoretzky S.I. Modeling and analysis dynamics of pressure swing adsorption process for synthesis gas separation and hydrogen production, *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2020, vol. 26, no. 3, pp. 342-356. doi: 10.17277/vestnik.2020.03.pp.342-356
51. Golubyatnikov O.O., Akulinin E.I., Dvoretzky S.I. Numerical research to determine the dominant mechanism of mass and heat transfer in pressure swing adsorption processes, *Bulletin of the South Ural State University Series-Mathematical Modelling Programming and Computer Software*, 2021, vol. 14, no. 2, pp. 39-51. doi: 0.14529/mmp210204
52. Balakirev V.S., Dvoretzkiy S.I., Anis'kina N.N., Akishin V.N. *Matematicheskoe modelirovanie tekhnologicheskikh protsessov* [Mathematical modeling of technological processes], Yaroslavl: ID N.P. Pastuhova, 2018, 352 p. (In Russ.)
53. Dvoretzky S.I., Dvoretzky D.S., Akulinin E.I., Usachev V.B., Belyaev V.A. [Tasks and algorithms for designing optimal cyclic processes and systems for adsorption separation of gas mixtures], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2023, vol. 29, no. 4, pp. 605-623. doi: 10.17277/vestnik.2023.04.pp.605-623 (In Russ., abstract in Eng.)
54. Akulinin E.I., Golubyatnikov O.O., Dvoretzky S.I. Pressure swing adsorption for recovery hydrogen, oxygen and nitrogen from gas mixtures: mathematical modeling, optimization and units design, *ChemChemTech*, 2021, vol. 64, no. 11, pp. 8-29. doi: 10.6060/ivkkt.20216411.6459
55. Available at: <https://quantatec.ru/?ysclid=lub7xwlvve155924713/> (accessed 28 August 2024).
56. Akulinin E.I., Dvoretzky D.S., Dvoretzky S.I. [The Experimental study of the kinetics of the cyclic adsorption process of air enrichment with oxygen], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2021, vol. 27, no. 3, pp. 387-400. doi: 10.17277/vestnik.2021.03.pp.387-400 (In Russ., abstract in Eng.)
57. Akulinin E., Golubyatnikov O., Dvoretzky D., Dvoretzky S. Optimization and analysis of pressure swing adsorption process for oxygen production from air under uncertainty, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 2020, vol. 26, no. 1, pp. 89-104. doi: 10.2298/CICEQ190414028A
58. Dvoretzkiy D.S., Dvoretzkiy S.I., Chernyshov N.G. [Proektirovanie avtomatizirovannykh tekhnicheskikh sistem v usloviyakh neopredelennosti], *Sistemy upravleniya i informatsionnye tekhnologii* [Management systems and information technologies], 2016, vol. 4, no. 66, pp. 21-28. (In Russ.)
59. Dvoretzky S.I., Dvoretzky D.S., Akulinin E.I. [Setting optimization problems in the integrated design of technological processes, devices and control systems in conditions of uncertainty], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2024, vol. 30, no. 2, pp. 184-195. doi: 10.17277/vestnik.2024.02.pp.184-195

Ein neuer Ansatz zur Entwicklung einer Methodik für die integrierte Gestaltung von zyklischen Adsorptionsprozessen und Trennanlagen für Mehrkomponenten-Gasgemische

Zusammenfassung: Es ist ein neuer Ansatz für die Entwicklung der Methodik des integrierten Entwurfs von zyklischen Adsorptionsprozessen und -anlagen für die Trennung von Mehrkomponenten-Gasgemischen beim Vorhandensein von Unsicherheiten im Teil der Ausgangsdaten für den Entwurf vorgeschlagen. Beschrieben ist die Zusammensetzung des problemorientierten Komplexes, der für die Durchführung wissenschaftlicher Voruntersuchungen und die Begründung der Annahme von Konstruktions- und Ingenieursentscheidungen bei der Hardware- und Technologieplanung von zyklischen Adsorptionsprozessen und -anlagen (zur Trennung und Konzentration von Mehrkomponenten-Gasgemischen der in der Technik und im

sozialen Bereich weit verbreiteten Gasen (Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff usw.)), vorgesehen ist. Es sind die allgemeine Formulierung des Problems der Dynamik der zyklischen Sorptionsprozesse und die Methoden ihrer Lösung, das verallgemeinerte Verfahren der Konstruktion des mathematischen Modells der Sorptionsdynamik in den zyklischen Adsorptionsprozessen der Trennung der Gasgemische vorgestellt. Der Vorbereitungsvorgang ist als Teil des problemorientierten Hard- und Softwarekomplexes von Ausgangsdaten zur Gestaltung und Konkretisierung konstruktiver Lösungen in der hardwaremäßigen und technologischen Gestaltung zyklischer Prozesse der Adsorptionstrennung von Mehrkomponenten-Gasgemischen angegeben.

Nouvelle approche pour l'élaboration d'une méthodologie de conception intégrée des procédés d'adsorption cyclique et des installations de séparation des mélanges gazeux à plusieurs composants

Résumé: Est proposée une nouvelle approche pour la mise au point d'une méthodologie de conception intégrée des procédés d'adsorption cyclique et des installations de séparation des mélanges gazeux à plusieurs composants, en l'absence de certitude quant à une partie des données de base pour la conception. Est décrite la composition d'un complexe destiné à la recherche scientifique préalable du projet et à la justification de la prise des décisions de conception matérielle et technologique des processus d'adsorption cycliques et des installations (pour la séparation des mélanges gazeux à plusieurs composants et la concentration de gaz largement utilisés dans la technologie et le domaine social (oxygène, hydrogène, azote, etc.)). Sont exposées la définition générale du problème de la dynamique des processus cycliques de sorption et les méthodes de sa solution, ainsi que la construction d'un modèle mathématique de la dynamique de sorption dans les processus d'adsorption cyclique de la séparation des mélanges gazeux. Est montrée la procédure de la préparation dans le cadre d'un complexe matériel-logiciel pour la conception et la justification des décisions sur les processus cycliques de la séparation par adsorption de mélanges à plusieurs composants.

Авторы: *Дворецкий Станислав Иванович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Технологии и оборудование пищевых и химических производств»; *Дворецкий Дмитрий Станиславович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технологии и оборудование пищевых и химических производств»; *Акулинин Евгений Игоревич* – доктор технических наук, доцент кафедры «Технологии и оборудование пищевых и химических производств», ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия; *Авцинов Игорь Алексеевич* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой автоматизированных систем управления процессами и производствами, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Воронеж, Россия.

АЛГОРИТМ ФОРМИРОВАНИЯ БАЗ ЗНАНИЙ В ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫХ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОБЪЕКТОВ

З. М. Селиванова, К. В. Скоморохов

*Кафедра «Конструирование радиоэлектронных и микропроцессорных систем»,
selivanova_zm@mail.ru; ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия*

Ключевые слова: алгоритм выбора знаний; базы знаний; задача классификации объектов; интеллектуальная измерительная система; интеллектуальные процедуры; создание информационной среды.

Аннотация: Создана информационная среда для формирования баз знаний интеллектуальных измерительных систем при определении теплофизических свойств объектов исследования; разработана методика классификации объектов исследования (твердых материалов) по доминирующему признаку – теплопроводности материалов; поисковый запрос необходимой информации пользователями для реализации алгоритма функционирования интеллектуальных измерительных систем выполняется на основе разработанной математической модели; извлечение знаний для принятия решений в интеллектуальной измерительной системе осуществляется с помощью созданного алгоритма; проведены экспериментальные исследования системы с использованием созданной базы знаний, подтверждающие точность измерения теплофизических свойств материалов.

Введение

В настоящее время контроль теплозащитных покрытий различных видов объектов – зданий, сооружений, жилых домов и других, с использованием теплоизоляционных материалов является важной и актуальной задачей. Эффективность эксплуатации и функционирования объектов зависит также от метеорологических условий. Температура окружающей среды определяет комфортные условия в жилых помещениях, влияет на уровень температуры в теплицах, холодильных установках, которые должны соответствовать нормативным требованиям. Температурные режимы производственных аппаратов и установок в различных условиях эксплуатации обеспечиваются в результате использования теплоизоляционных материалов в применяемых конструктивных элементах.

В связи с этим необходимо провести исследования по разработке теплозащитных покрытий объектов исследования (**ОИ**) с высокими показателями теплоизоляции корпусов зданий и сооружений, конструктивных элементов производственных аппаратов и установок при обеспечении требований к их эксплуатации [1 – 4].

Теплофизические свойства (**ТФС**) теплозащитных покрытий, выполненных из теплоизоляционных материалов различной теплопроводности, определяются и контролируются с применением интеллектуальных измерительных систем (**ИИС**), выполняющих теплофизические измерения по заданному алгоритму с использованием баз знаний, которые адаптированы для ряда предметных областей [5, 6].

База знаний ИИС выполняет функции реализации алгоритмов поискового запроса, извлечения знаний и содержит информацию, позволяющую выполнять поисковые алгоритмы поиска, отличающиеся точностью и быстротой действия ин-

формационных запросов, непротиворечивостью информационных данных и полнотой поиска [7 – 10]. При разработке алгоритмического обеспечения баз знаний ИИС проведен ряд научных исследований на основе интеллектуальных процедур классификации объектов исследования, распознавания образов, алгоритма извлечения требуемой информации и знаний в соответствующей предметной области, создания математической модели, применяющейся в процессе запроса информации из соответствующей предметной области пользователем ИИС.

Применение искусственного интеллекта, осуществление принятия решения в интеллектуальных системах с учетом неопределенности измерений, а также информационных и цифровых технологий позволили решить поставленные задачи исследования.

Цель исследования – сокращение времени формирования информационных данных в базе знаний и их извлечения. Кроме того, необходимо обеспечить точность и полноту поиска требуемой информации, повысить оперативность принятия решений по выбору условий проведения теплофизических измерений в неопределенных условиях.

Достижение поставленной цели осуществляется на основе решения ряда задач научных исследований:

- разделения исследуемых материалов на отдельные классы по основному признаку класса (теплопроводность) с использованием методики классификации при определении взвешенного евклидова расстояния;
- формирования информационной среды при разработке ИИС с базой знаний для различных предметных областей;
- применения математической модели для выполнения поисковых запросов пользователей в базах знаний с адаптацией к предметным областям;
- использования интерпретатора при выборе программным способом одного из разработанных продукционных правил при реализации методики классификации объектов;
- формирования алгоритма извлечения знаний и поиска информации, записанной в базе знаний системы.

Методика классификации исследуемых объектов

При проведении теплофизических измерений ИИС выполняют функцию распознавания образов при контроле теплофизических параметров объектов в широком диапазоне теплопроводности и в условиях неопределенности [5, 11]. Для повышения достоверности и точности полученных данных о коэффициентах теплопроводности λ объектов исследования (строительных материалов, теплоизоляционных, композитных и др.) необходимо предварительно провести их классификацию в соответствии с предложенной методикой.

Постановка задачи классификации: необходимо объекты исследования $A = \{A_i, i = 1, \dots, B\}$, приведенные в виде матрицы A , разделить на ряд заданных классов. Интеллектуальная измерительная система осуществляет контроль λ материалов ОИ, представленных с использованием множества Q

$$Q = \{V_i, i = \overline{1, B}\}, \quad (1)$$

где V_i – идентификатор i -го ОИ; B – виды исследуемых объектов.

В формализованном виде *задача классификации объектов исследования* может быть представлена в следующем виде. На основе множества (1) разделение ОИ на n определенных классов N_1, N_2, \dots, N_k осуществляется при выполнении ряда условий. Объекты исследования для одного класса характеризуются близостью по общим признакам (теплофизическим свойствам). Мерой близости является

ся определенное заданное расстояние $l(A_f A_g)$ между A_f и A_g в k -мерном пространстве; $\bigcup_{i=1}^n N_i = Q$; $\forall i, j = \overline{1, B}, i \neq j: N_i \cap N_j = \emptyset$; $n < B$. «Близость» объектов анализируется на основе взвешенного евклидова расстояния

$$l(A_i, A_j) = \sqrt{\sum_{m=1}^d e_m (l_{i m} - \bar{l}_{i m})^2}, \quad (2)$$

где e_m – весовые коэффициенты m -х показателей (i -го и j -го объектов); $l_{i m}, \bar{l}_{i m}$ – интервальные и средние показатели соответственно.

Согласно известной методике классификации материалов выполняется оценка близости ОИ. При этом используется формула (2) при расчете взвешенного евклидова расстояния.

Для этого:

– задается число классов k и виды представителей (объектов) классов $A_i, i = \overline{1, m}$;

– по характерным признакам (показателям) классов находят общие один-два признака, по которым объекты разделяют на классы (классифицируют);

– для каждого вида класса рассчитываются пороговые значения расстояний $l_{\text{пор}}^h, h = \overline{1, n}$;

– рассчитывается евклидово расстояние $l(A_i, A_s), i = \overline{1, B_1}, h = \overline{1, m}$, где B_1 – число видов ОИ в матрице A в результате определения представителей классов (при этом $B_1 = B - m$), по формуле (2), затем принимается решение об отнесении объекта к определенному классу по теплопроводности;

– задача классификации будет решена, если все объекты исследования распределены по классам в соответствии с их теплопроводностью, в случае принадлежности объекта условно к какому-либо классу объект должен быть отнесен в дополнительный класс N_{m+1} .

Классификация объектов выполняется по основному признаку – теплопроводности λ материалов. Предложенная методика классификации позволяет разделить объекты на следующие классы: теплоизоляционные (низкой теплопроводности λ_n – до 0,2 Вт/(м·К)), полимерные (средней теплопроводности $\lambda_{\text{ср}}$ – до 0,3 Вт/(м·К)), строительные (высокой теплопроводности $\lambda_{\text{в}}$ – до 1,0 Вт/(м·К)).

Применение методики классификации объектов исследования с использованием ИИС способствует принятию рациональных решений при выборе режимных параметров теплофизических измерений, метода и алгоритма определения ТФС объектов.

Информационная среда формирования баз знаний интеллектуальных измерительных систем

Базы знаний ИИС в виде знаний и данных формируются в созданной информационной среде на основе применения цифровых и информационных технологий. При контроле теплофизических свойств объектов исследования осуществляется принятие решения в процессе информационного поиска в базе знаний о соответствии полученной информации пользователем сформированному запросу [10].

Информационная среда создается в структурированном виде с адаптацией к предметным областям исследования, формируется в целях создания информационного модуля, основными задачами которого является решение поставленных

задач. В информационной среде проектируется интеллектуальная измерительная система в комплекте с базой знаний, в которой извлекается информация, отличающаяся полнотой и точностью. Пополнение базы знаний и расширение информационных возможностей осуществляется за счет приобретенных знаний. Базы знаний ИИС содержат также описания математических моделей, используемых для применения методов и алгоритмов при решении задач достижения необходимой точности определения параметров и характеристик объектов исследования.

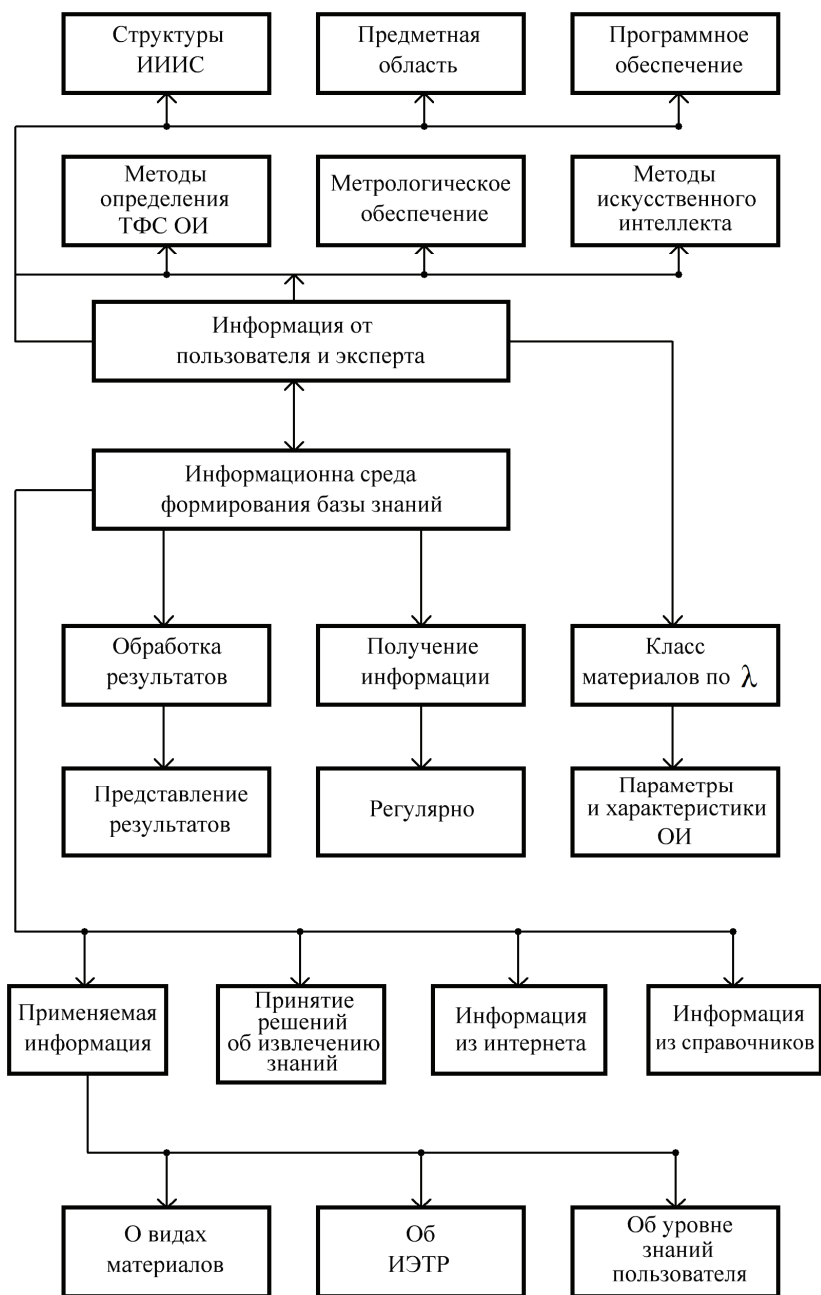


Рис. 1. Структура информационной среды при формировании баз знаний интеллектуальных измерительных систем

На структурной схеме (рис. 1) приведены основные компоненты, которые определяют функциональное назначение информационной среды при формировании баз знаний интеллектуальных измерительных систем. В базах знаний ИИС постоянно обновляется информационное содержание с использованием интерактивных электронных технических руководств (ИЭТР). В процессе проектирования баз знаний пополнение информации выполняют эксперты, на этапе эксплуатации систем информацию представляют пользователи.

Математическая модель поискового запроса

В информационной среде ИИС не только формируются базы знаний, но и разрабатывается математическая модель для составления поискового запроса пользователя [12 – 14].

Математическая модель поискового запроса требуемых данных пользователем сформирована в виде зависимости

$$Z_{ПЗ} = f(X_{ОИ}, Y_{ИД}, Re_i, V_i),$$

здесь $Z_{ПЗ}$ – поисковые запросы; $X_{ОИ} = \{X_{н}, X_{ср}, X_{в}\}$ – множество классов объектов с различной теплопроводностью; $Y_{ИД} = \{Y_i, i = 1, \dots, n\}$ – множество запросов поиска информационных данных; $Re_{id1} = \{Re_{id1}, \dots, Re_{id3}\}$ – множество правил, используемых для извлечения знаний при классификации объектов с диапазоном теплопроводности d .

Вектора запроса W позволяет получить требуемую информацию пользователем об объектах исследования на основе поискового запроса

$$W = \left(\sum_{i=1}^m qd_{im} \right),$$

где q – идентификаторы свойств i -х ОИ.

Алгоритм поиска информации и извлечения из базы знаний ИИС

Разработка базы знаний интеллектуальной измерительной системы предполагает создание алгоритма извлечения знаний в процессе определения ТФС материалов, к которым относятся строительные, теплоизоляционные, композитные и др. [12 – 14]. Информация о характеристиках и параметрах материалов как объектов исследования в формализованном виде представлена в базе знаний ИИС с учетом внешних и внутренних влияющих факторов. Структура базы знаний представлена в виде комплекса баз данных, содержащих декларативные знания, которые могут быть для различных предметных областей объектов исследования.

Пользователь и эксперт обращаются к базе знаний для извлечения информации и ее пополнения с помощью пользовательского интерфейса. В интеллектуальных измерительных системах при извлечении информационных данных из базы знаний рекомендуется применять ИЭТР, которые позволяют представить необходимую информацию пользователям в заданном виде в соответствии с их уровнем знаний в области теплофизики и измерительных средств.

Необходимое правило из заданных в базе знаний правил определяется методом перебора с помощью интерпретатора. Интерпретатор является программой, имитирующей логические выводы экспертов. Блок-схема программы для выбора правил с использованием интерпретатора приведена на рис. 2.

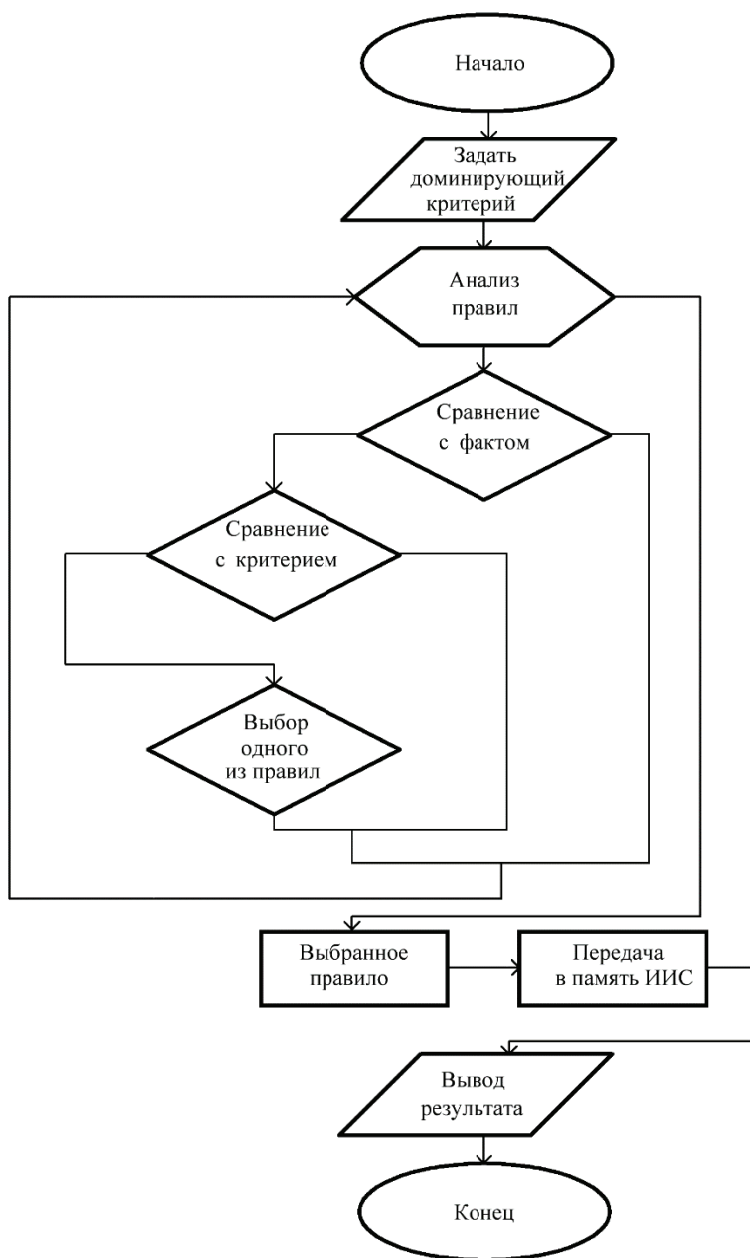


Рис. 2. Блок-схема программы для выбора правил с использованием интерпретатора

Функциональное назначение интерпретатора следующее:

- выполнение просмотра записанных информационных данных в рабочую память интеллектуальной измерительной системы, сформированного комплекса правил, содержащихся в базе знаний; размещение в рабочей памяти новой информации;

- поэтапный контроль и просмотр информации, содержащейся в процедурных правилах.

Извлечение знаний осуществляется на основе управления общением с пользователями, в процессе которого пользователи сообщают информационные дан-

ные в том случае, когда их не хватает, чтобы осуществить очередное правило, и сохраняется уже полученная информация пользователем.

В алгоритме извлечения знаний структурные компоненты алгоритма программным способом осуществляют вывод соответствующей информации и управление процессом вывода на основе использования набора продукционных правил. Так, при решении задачи классификации материалов по доминирующему признаку – теплопроводности материалов, применяется следующий набор продукционных правил:

ЕСЛИ $\lambda \in d_1, d_1 = 0,02 \dots 0,2$, ТО ОИ $\in X_H$;

ЕСЛИ $\lambda \in d_2, d_2 = 0,21 \dots 0,5$, ТО ОИ $\in X_{CP}$;

ЕСЛИ $\lambda \in d_3, d_3 = 0,51 \dots 1,0$, ТО ОИ $\in X_B$,

где d_i – диапазоны λ i -го класса объектов ($i = 1, \dots, 3$).

Правила реализуются, когда условия, а также данные запросов пользователь будут отвечать правилам левой части.

Упорядочение процесса использования продукционных правил при реализации механизма вывода осуществляют управляющие компоненты, которые решают также следующие основные задачи:

– согласно имеющимся данным и запросам пользователей выполняется сопоставление образца правил;

– в случае одновременного применения набора правил для определенной измерительной ситуации выбирается правило по заданному критерию для получения пользователем требуемой информации;

– если совпадают факты образца правил и рабочей памяти, то продукционное правило реализуется;

– как только продукционное правило срабатывает, то заключение записывается в оперативной памяти.

Интерпретатор программным способом реализует ряд циклов при выборе правил, включающих сравнение продукционных правил, срабатывание образов правил, запись заключений в память ИИС (см. рис. 2). Каждый цикл включает вышеперечисленные операции, при этом срабатывает одно из правил. При срабатывании ряда правил за цикл интерпретатором программным способом выбирается одно правило, используемое в данном цикле. Определение используемых правил на основе интерпретатора с применением определенного критерия для выбора продукционного правила позволяет осуществить извлечение знаний для пользователей ИИС и представление их в требуемом виде.

Результаты экспериментальных исследований объектов с использованием базы знаний ИИС

Проведены экспериментальные исследования теплоизоляционных и строительных материалов при неопределенных условиях с учетом влияния внешних и внутренних факторов. Результаты экспериментальных исследований с использованием базы знаний ИИС представлены в табл. 1.

Эксперименты проводились с применением ИИС для определения теплофизических параметров объектов. В качестве образцовой меры использовался полимермодифицированный материал.

Экспериментальные исследования теплоизоляционных и строительных материалов позволяют установить, что разработка информационной среды функционирования ИИС и алгоритма извлечения необходимых информационных данных из базы знаний при контроле теплофизических параметров объектов обеспечивают точность определения теплофизических свойств объектов исследования. В таблице 1 показано, что относительная погрешность измерения ТФС материалов находится в пределах 4 %.

Таблица 1

Экспериментальные исследования ТФС объектов исследования

Объекты исследования	Справочные значения α и λ		Измеренные данные		Относительная погрешность, %	
	$\alpha \cdot 10^{-7}$, м ² /с·	λ , Вт/(м·К)	$\alpha \cdot 10^{-7}$, м ² /с·	λ , Вт/(м·К)	δ_α	δ_λ
Полимермодифицированный материал	1,09	0,195	1,11	0,200	1,83	2,56
Рипор	4,61	0,028	4,66	0,027	1,08	3,57
Гетинакс	3,41	0,250	3,52	0,260	3,22	4,00
Кирпич силикатный	18,40	0,600	18,99	0,620	3,21	3,33
Асфальтобетон	10,70	0,770	10,30	0,800	3,73	3,89
Мрамор	41,30	0,960	42,94	0,990	3,97	3,13

Заключение

Решена задача классификации объектов исследования по основному их признаку – теплопроводности, что позволяет провести адаптивные измерения теплофизических свойств материалов. Созданная информационная среда служит основой для реализации алгоритма работы интеллектуальной измерительной системы и применения базы для точного определения теплофизических свойств объектов. Математическая модель позволяет осуществить информационный поисковый запрос пользователя ИИС с адаптацией к предметным областям исследования. Алгоритм поиска и извлечения информационных данных из базы знаний с использованием интерпретатора и комплекса продукционных правил применяется для расширения функциональных возможностей интеллектуальных измерительных систем.

Список литературы

1. СП 50.13330.2012. Свод правил. Тепловая защита зданий. – Введ. 2013-07-01. – 139 с. – Текст : электрон. – URL: <https://domdobro.ru/upload/iblock/416/416620b2de11e1f374f83179a15eb7a1.pdf> (дата обращения: 10.09.2024).
2. Салахутдинов, Г. М. Тепловая защита в космической технике / Г. М. Салахутдинов. – М. : Знание, 1982. – 64 с.
3. Основы теплопередачи в авиационной и ракетно-космической технике / В. С. Авдеевский, Б. М. Галицкий, Г. А. Глебов [и др.]. – М. : Машиностроение, 1975. – 623 с.
4. Беспилотные летательные аппараты. Проблемы проектирования и эксплуатации : монография / Н. В. Горячев, Д. С. Ергалиев, А. В. Полтавский [и др.]. – Пенза : Изд-во ПГУ, 2023. – 322 с.
5. Селиванова, З. М. Интеллектуализация информационно-измерительных систем неразрушающего контроля теплофизических свойств твердых материалов : монография / З. М. Селиванова. – М. : Машиностроение-1, 2006. – 207 с.
6. Селиванова, З. М. Интеллектуальная информационно-измерительная система дистанционного контроля качественных параметров теплоизоляционных материалов в условиях воздействия дестабилизирующих факторов / З. М. Селиванова, Д. С. Куренков // Вест. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2020. – Т. 26, № 1. – С. 6 – 19. DOI: 10.17277/vestnik.2020.01.pp.003-019

7. Пупков, К. А. Интеллектуальные системы / К. А. Пупков, В. Г. Коньков. – М. : Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. – 348 с.
8. Андрейчиков, А. В. Интеллектуальные информационные системы : учебник / А. В. Андрейчиков, О. Н. Андрейчикова. – М. : Финансы и статистика, 2004. – 424 с.
9. Гаскаров, Д. В. Интеллектуальные информационные системы / Д. В. Гаскаров. – М. : Высшая школа, 2003. – 431 с.
10. Гаврилова, Т. А. Базы знаний интеллектуальных систем / Т. А. Гаврилова, В. Ф. Хорошевский. – СПб. : Питер, 2001. – 384 с.
11. Вавилов, В. П. Тепловые методы неразрушающего контроля : справочник / В. П. Вавилов. – М. : Машиностроение, 1991. – 240 с.
12. Айвазян, С. А. Прикладная статистика. Основы эконометрики : учебник для вузов : в 2 томах. – Т. 1. Теория вероятностей и прикладная статистика / С. А. Айвазян, В. С. Мхитарян. М. : ЮНИТИ-ДАНА, 2001. – 656 с.
13. Информационные системы : учеб. пособие / О. Л. Голицина [и др.]. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Форум ; ИНФРА-М, 2007. – 496 с.
14. Любимов, А. Ю. База знаний теплофизических характеристик материалов для информационно – измерительной системы / А. Ю. Любимов, Д. И. Колбасин // Информационные системы и процессы : сб. науч. тр. – Тамбов – М. – СПб. – Баку – Вена : Нобелистика, 2008. Вып. 7. – С. 49 – 52.

An Algorithm for Forming Knowledge Bases in Intelligent Measurement Systems of Thermal Physical Properties of Objects

Z. M. Selivanova, K. V. Skomorokhov

*Department of the Design of Radio-Electronic and Microprocessor Systems,
selivanova_zm@mail.ru; TSTU, Tambov, Russia*

Keywords: knowledge selection algorithm; knowledge base; object classification problem; intelligent measuring system; intelligent procedures; creation of an information environment.

Abstract: The information environment was created to form bases of knowledge of intellectual measuring systems in determining the thermophysical properties of objects of research. The methodology for the classification of research objects (solid materials) was developed by the dominant basis – thermal conductivity of materials. The search request for the necessary information to users to implement the algorithm for the functioning of intellectual measuring systems is based on the developed mathematical model. The extraction of knowledge for making decisions in the intellectual measuring system is carried out using the created algorithm. Experimental studies of the system were conducted using the created knowledge base confirming the accuracy of measuring the thermophysical properties of materials.

References

1. SP 50.13330.2012. *Svod pravil. Teplovaya zashchita zdaniy* [Code of Practice. Thermal protection of buildings], 139 p. available at: <https://domdobro.ru/upload/iblock/416/416620b2de11e1f374f83179a15eb7a1.pdf> (accessed 10 September 2024).
2. Salakhutdinov G.M. *Teplovaya zashchita v kosmicheskoi tekhnike* [Thermal protection in space technology], Moscow: Znaniye, 1982, 64 p. (In Russ.)
3. Avduevsky V.S., Galicia B.M., Glebov G.A. [et al.] *Osnovy teploperedachi v aviatsionnoy i raketno-kosmicheskoy tekhnike* [The basics of heat transfer in aviation and missile and space technology], Moscow: Mashinostroyeniye, 1975, 623 p. (In Russ.)

4. Goryachev N.V., Ergaliev D.S., Poltava A.V. [et al.] *Bespilotnye letatelnye apparaty. Problemy proektirovaniya i ekspluatatsii* [Unmanned aerial vehicles. Problems of design and operation], Penza: Izdatel'stvo PGU, 2023, 322 p. (In Russ.)
5. Selivanova Z.M. *Intellektualizatsiya informatsionno-izmeritel'nykh sistem nerazrushayushchego kontrolya teplofizicheskikh svoystv tverdykh materialov: monografiya* [Intellectualization of information and measuring systems of non-destructive control of thermophysical properties of solid materials], Moscow: Mashinostroyeniye-1, 2006, 207 p. (In Russ.)
6. Selivanova Z.M., Kurenkov D.S. [Intelligent information-measuring system for remote monitoring of quality parameters of thermal insulation materials under the influence of destabilizing factors], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2020, vol. 26, no. 1, pp. 6-19, doi: 10.17277/vestnik.2020.01.pp.006-019 (In Russ., abstract in Eng.)
7. Pupkov K.A., Skates V.G. *Intellektualnye sistemy* [Intellectual systems], Moscow: Izdatel'stvo MGTU im. N.E. Baumana, 2003, 348 p. (In Russ.)
8. Andreikov A.V., Andreichikova O.N. *Intellektualnye informatsionnye sistemy* [Intellectual information systems], Moscow: Finance and statistics, 2004, 424 p. (In Russ.)
9. Gaskarov D.V. *Intellektualnye informatsionnye sistemy* [Intellectual information systems], Moscow: Vysshaya shkola, 2003, 431 p. (In Russ.)
10. Gavrilova T.A. *Bazy znaniy intellektualnykh sistem* [Bases of knowledge of intellectual systems], St. Petersburg: Peter, 2001, 384 p. (In Russ.)
11. Vavilov V.P. *Teplovye metody nerazrushayushchego kontrolya: spravochnik* [Thermal methods of non-destructive control], Moscow: Mashinostroyeniye, 1991, 240 p. (In Russ.)
12. Aivazyan S.A., Mkhitarian V.S. *Prikladnaya statistika. Osnovy ekonomometriki* [Applied statistics. Fundamentals of econometric]: in 2 vols., vol. 1, *Teoriya veroyatnostey i prikladnaya statistika* [Probability theory and applied statistics], Moscow: UNITY-DANA, 2001, 656 p. (In Russ.)
13. Golitsina O.L., Maksimov N.V., Popov I.I. *Informatsionnye sistemy* [Information systems], Moscow: Forum, INFRA-M, 2007, 496 p. (In Russ.)
14. Lyubimov A.Yu., Kolbasin D.I. *The base of knowledge of thermophysical characteristics of materials for the information and measuring system* [Information systems and processes], Tambov, St. Petersburg, Baku, Vienna: Nobelisti, 2008, is 7, p. 49-52. (In Russ.)

Algorithmus zur Bildung von Wissensdatenbanken in intelligenten Messsystemen thermisch-physikalischer Eigenschaften von Objekten

Zusammenfassung: Es ist eine Informationsumgebung zur Bildung von Wissensbasen intelligenter Messsysteme bei der Bestimmung der thermophysikalischen Eigenschaften von Forschungsobjekten geschaffen. Es ist eine Methodik zur Klassifizierung von Untersuchungsobjekten (festen Materialien) nach dem vorherrschenden Merkmal – der Wärmeleitfähigkeit von Materialien – entwickelt. Die Suchanfrage der Nutzer nach der notwendigen Information zur Umsetzung des Algorithmus für die Funktionsweise intelligenter Messsysteme erfolgt auf Basis des entwickelten mathematischen Modells. Die Wissensextraktion zur Entscheidungsfindung in einem intelligenten Messsystem erfolgt mithilfe des erstellten Algorithmus. Mithilfe der erstellten Wissensbasis sind experimentelle Studien des Systems durchgeführt, die die Genauigkeit der Messung der thermophysikalischen Eigenschaften von Materialien bestätigten.

Algorithme de la formation de base de connaissances dans les systèmes de mesure intelligents des propriétés thermiques et physiques des objets

Résumé: Est créé un environnement d'information pour la formation de bases de connaissances des systèmes de mesure intelligents dans la détermination des propriétés thermophysiques des objets de recherche; est élaborée une méthodologie pour classer les objets de recherche (matériaux solides) selon la caractéristique dominante – la conductivité thermique des matériaux; est réalisée la requête de recherche des informations nécessaires par les utilisateurs pour la mise en œuvre de l'algorithme de fonctionnement des systèmes de mesure intelligents à la base du modèle mathématique élaboré; l'extraction des connaissances pour la prise de décision dans un système de mesure intelligent est réalisée à l'aide d'un algorithme créé; des études expérimentales du système sont effectuées à l'aide d'une base de connaissances établie, confirmant la précision de la mesure des propriétés thermiques et physiques des matériaux.

Авторы: *Селиванова Зоя Михайловна* – доктор технических наук, профессор кафедры «Конструирование радиоэлектронных и микропроцессорных систем»; *Скоморохов Кирилл Викторович* – аспирант кафедры «Конструирование радиоэлектронных и микропроцессорных систем», ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия.

ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВЫБОРА РЕЖИМОВ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАБОТКИ ОПЫТНЫХ ДАННЫХ

О. С. Дмитриев, А. А. Барсуков

Кафедра «Физика», phys@tstu.ru; ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия

Ключевые слова: кинетические характеристики; математические модели; оценки среднеквадратичных погрешностей; полимерные композиты.

Аннотация: Кинетическая модель процесса отверждения является неотъемлемой частью моделирования и оптимизации технологического процесса производства деталей из полимерных композитов. Кинетические характеристики модели определяются эмпирически на основе калориметрических измерений и оказывают существенное влияние на результаты расчетов режимов отверждения. Рассмотрен метод расчета кинетических характеристик отверждения полимерных композитов. Показаны графические зависимости мощности тепловыделений и кинетических характеристик. Получены оценки среднеквадратичных погрешностей и проведен анализ источников погрешностей кинетических характеристик. Выработаны рекомендации по планированию эксперимента для определения кинетических характеристик процесса отверждения полимерных композитов с минимальными погрешностями.

Введение

В настоящее время конструкции, изделия и детали из термореактивных полимерных композитов (ПК), армированные стеклянными, углеродными или органическими волокнами, тканями или матами, стали предпочтительным решением для высокоэффективного применения в нескольких областях, включая авиационную, аэрокосмическую, автомобильную, морскую, возобновляемую энергетику, гражданское машиностроение благодаря своим высоким прочностным и весовым характеристикам [1, 2]. Расширение использования ПК, а также усложнение геометрической формы деталей привели к необходимости моделирования и оптимизации процесса производства, позволяющих удовлетворить потребность в максимальных характеристиках продукта при минимальных производственных затратах.

Процессы производства термореактивных ПК обычно включают следующие этапы: формообразование, то есть укладку или намотку волокна или препрега (*англ.* – *preliminary impregnated* – предварительно пропитанный связующим наполнитель), во время которого волокна укладываются в желаемую конфигурацию деталей, заполнение и пропитка волокна связующим при использовании RTM-технологии (*англ.* – *Resin Transfer Molding* – буквально «транспортировка смолы в оснастку»), метод создания деталей из ПК, путем инъекции эпоксидного связующего, в закрытую форму в сочетании с последующей формовкой под давлением) для достижения желаемого уровня объемной доли и толщины волокна

и, наконец, термическое отверждения, во время которого деталь подвергается реакции сшивания, инициируемой нагреванием с соблюдением соответствующего температурно-временного режима [2 – 7].

Физико-механические свойства и качество полимерных композитов существенно зависят от температуры и режима отверждения под давлением в процессе производства. Необоснованные режимы отверждения могут привести к дефектам, таким как превышение температуры деструкции связующего, неравномерная степень отверждения внутри композитных деталей; к деформации и короблению готовых деталей [8, 9]. Кроме того, взаимозависимости между этапами технологического цикла таковы, что дефекты, возникшие на одном этапе, могут существенно повлиять на успех последующих этапов процесса.

Большинство производителей ПК применяют относительно консервативные режимы с довольно продолжительным временем отверждения изделий из ПК. Однако увеличенное время отверждения снижает производительность оборудования и приводит к излишним затратам энергии. Поэтому необходимо найти и использовать такой режим отверждения, который уменьшит как дефекты, вызванные неоптимальным процессом, так и длительность отверждения, а также улучшит качественные характеристики изделий из ПК при низких стоимостных и энергетических затратах.

Проведение исследования и изучение физического состояния полимерного композита во время реакции сшивания имеет важное значение для разработки метода оптимизации режима отверждения. Численное моделирование процесса отверждения является относительно эффективным и экономичным подходом. Моделирование процесса отверждения термореактивных полимерных композитов в последние годы получило развитие от одномерных моделей, рассчитываемых методом конечных разностей [3 – 5] до продвинутых трехмерных моделей, реализуемых с применением метода конечных элементов [6, 7].

Параметрами моделей отверждения являются теплофизические и кинетические характеристики, измеряемые соответствующими теплофизическими приборами [10] и дифференциально-сканирующими калориметрами (ДСК) [11]. Точность получаемых теплофизических характеристик ограничена функциональными возможностями используемых приборов, а точность определения кинетических характеристик процесса отверждения полимерных композитов, определяемая ДСК, также ограничена конструктивными особенностями указанных приборов. Поэтому, наряду с промышленно выпускаемыми для этой цели приборами также используется специально разработанная информационно-измерительная система (ИИС) процесса отверждения полимерных композитов [12, 13]. Однако полученные характеристики и точность их определения существенно зависят от режимов проведения эксперимента. Сходные проблемы возникают также и при использовании ДСК, и предложенные рекомендации могут быть распространены и на исследование кинетики отверждения полимерных композитов с помощью ДСК.

Цель статьи – выработка рекомендаций по планированию эксперимента для определения кинетических характеристик процесса отверждения. Предлагаемый в статье подход позволяет повысить точность определения искомых кинетических характеристик за счет определения параметров режимов проведения экспериментов, снижения влияния случайных погрешностей, возникающих при измерении непосредственно определяемых в ходе эксперимента значений физических величин (разностей температур, разностей мощностей тепловыделений, геометрических размеров и т.п.).

Постановка задачи и метод определения кинетических характеристик

Современный подход расчета оптимального технологического процесса основан на использовании математических моделей. Математическая модель процесса отверждения терморезистивных ПК представляет собой систему дифференциальных уравнений тепломассопереноса, химической кинетики и уравнений течения связующего и уплотнения композита под давлением [3, 5, 14, 15].

Модель химической кинетики процесса отверждения терморезистивных полимерных композиционных материалов имеет вид уравнения Аррениуса

$$\frac{d\beta}{dt} = \varphi(\beta) \exp\left(-\frac{E(\beta)}{R T(t)}\right), \quad \beta \equiv \beta(t), \quad 0 < t \leq t_k. \quad (1)$$

Оно включает в себя соответствующие характеристики процесса отверждения: энергию активации $E(\beta)$ и кинетическую функцию отверждения $\varphi(\beta)$, объединяющую в своем составе константу скорости K и порядок реакции m, n , вид зависимости которой определяется типом химической реакции связующего [3, 4, 6].

Представленная модель химической кинетики (1) связана с тепловым процессом и зависит от температуры T . Поэтому кинетические характеристики $E(\beta)$ и $\varphi(\beta)$ могут быть получены на основе двух и более экспериментальных калориметрических измерений мощности тепловыделений W и теплового эффекта Q на образцах аналогичных по структуре и методу укладки промышленным деталям.

Мощность тепловыделений в зависимости от времени протекания процесса определяется из уравнения теплопроводности математической модели [13] в виде

$$W(t) = \frac{1}{L(t)\gamma(t)} \left\{ \frac{d}{dt} \int_0^{L(t)} \int_{T(x,0)}^{T(x,t)} C(s, \beta, \gamma) ds dx + q_L(t) - q_0(t) \right\}. \quad (2)$$

Взаимосвязь между скоростью роста степени отверждения β' , мощностью тепловыделений W и полным тепловым эффектом Q_{Π} описывается следующим соотношением:

$$\frac{d\beta}{dt} = \frac{W(t)}{Q_{\Pi}}, \quad 0 \leq \beta \leq 1, \quad (3)$$

где $\beta(t) = \frac{Q(t)}{Q_{\Pi}}$ – степень отверждения ПК; $Q(t) = \int_0^t W(t) dt$ – тепловой эффект процесса отверждения; $Q_{\Pi} = Q(t_{\Pi})$ – полный тепловой эффект; t_{Π} – время завершения процесса отверждения.

Применяя операцию логарифмирования к уравнению (1) и учитывая зависимости от времени $T_{cp}(t)$ и $\beta(t)$ для двух экспериментов, выполненных с различными скоростями повышения температуры, получим соответствующие выражения для энергии активации $E(\beta)$ и кинетической функции отверждения $\varphi(\beta)$:

$$E(\beta) = R \frac{(\ln \beta'_2 - \ln \beta'_1) T_{cp1}(t(\beta)) T_{cp2}(t(\beta))}{T_{cp2}(t(\beta)) - T_{cp1}(t(\beta))}; \quad (4)$$

$$\varphi(\beta) = \exp \left[\frac{T_{cp2}(t(\beta)) \ln \beta'_2 - T_{cp1}(t(\beta)) \ln \beta'_1}{T_{cp2}(t(\beta)) - T_{cp1}(t(\beta))} \right], \quad (5)$$

где $\beta' \equiv \frac{d\beta}{dt}$ – скорость роста степени отверждения; $T_{cp_1}(t(\beta)), T_{cp_2}(t(\beta))$ – средне-

интегральные температуры двух образцов при отверждении с различной скоростью нагрева; R – универсальная газовая постоянная.

Исходными данными для расчета кинетических характеристик E и φ являются результаты экспериментов отверждения нескольких образцов ПК с различными скоростями повышения температуры. Графики временных зависимостей температуры T , мощности тепловыделений W и степени отверждения β , полученные при отверждении двух образцов из углепластика CFRP (AIRBUS, Faserinstitut “FIBRE”, Germany) с начальной массовой долей смолы в препереге $\gamma_{н} = 0,35$ и выполненные при разных скоростях нагрева с помощью информационно-измерительной системы процесса отверждения ПК [12], показаны на рис. 1.

Здесь скорость повышения температуры $T_1(t)$ во время максимума $W_1(t)$ составляет 3,23 К/мин, скорость повышения температуры $T_2(t)$ во время максимума $W_2(t)$ – 2,23 К/мин, то есть отношение скоростей нагрева составило 1,45, а отношение максимумов мощностей тепловыделений W_2/W_1 – 1,43.

Для расчета кинетических характеристик $E(\beta)$ и $\varphi(\beta)$ по формулам (4) и (5) необходимо временные зависимости температуры $T(t)$, мощности тепловыделений $W(t)$, а соответственно и скорости роста степени отверждения β' двух различных экспериментов пересчитать методом сплайн-интерполяции на единую сетку степени отверждения β . Графики скорости роста степени отверждения β' и температуры T в зависимости от степени отверждения β представлены на рис. 2. Графики наглядно показывают, что при пересчете на единую переменную – степень отверждения β , разница температур T_1, T_2 двух различных экспериментов является крайне малой, что, с учетом шумов при измерении температуры, будет способствовать возникновению погрешностей определения $E(\beta)$ и $\varphi(\beta)$, и в результате появляется необходимость исследовать это влияние.

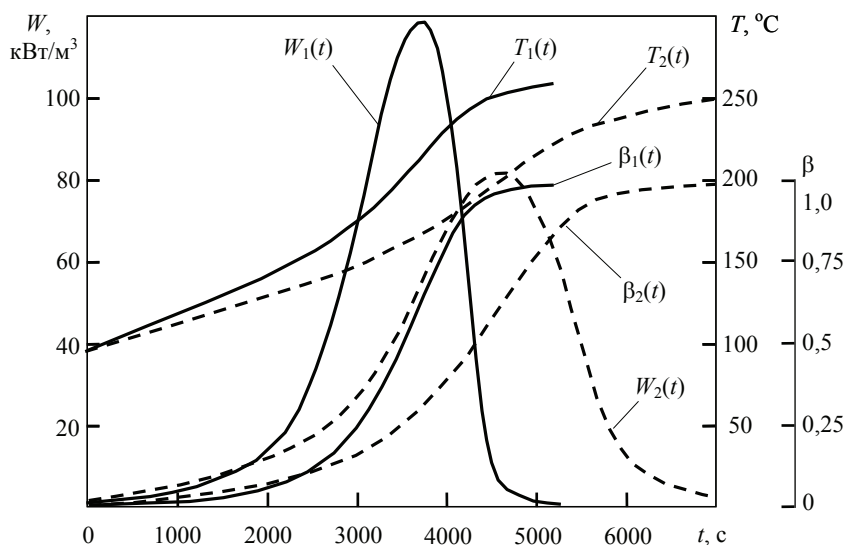


Рис. 1. Мощность тепловыделений W , температура T и степень отверждения β в зависимости от времени t в двух экспериментах

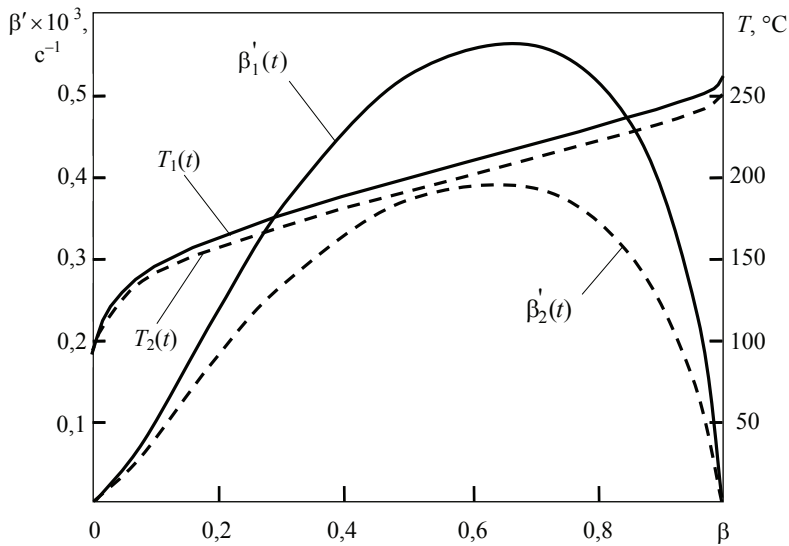


Рис. 2. Скорость роста степени отверждения β' и температура T в зависимости от степени отверждения β

Тем не менее на основе экспериментально полученных мощности тепловыделений W , температуры T и пересчитанной из W скорости роста степени отверждения β' для двух экспериментов, показанных на рис. 1 и 2, рассчитаны с некоторой долей погрешности кинетические характеристики $E(\beta)$ и $\varphi(\beta)$, вид которых в зависимости от степени отверждения β изображен на рис. 3.

Энергия активации процесса отверждения значительного количества типов термореактивных связующих имеет достаточно заметную зависимость от степени отверждения и является нелинейной функцией $E(\beta)$. Хотя многие авторы [4, 6, 7] ввиду отсутствия соответствующего оборудования и невозможности измерить $E(\beta)$

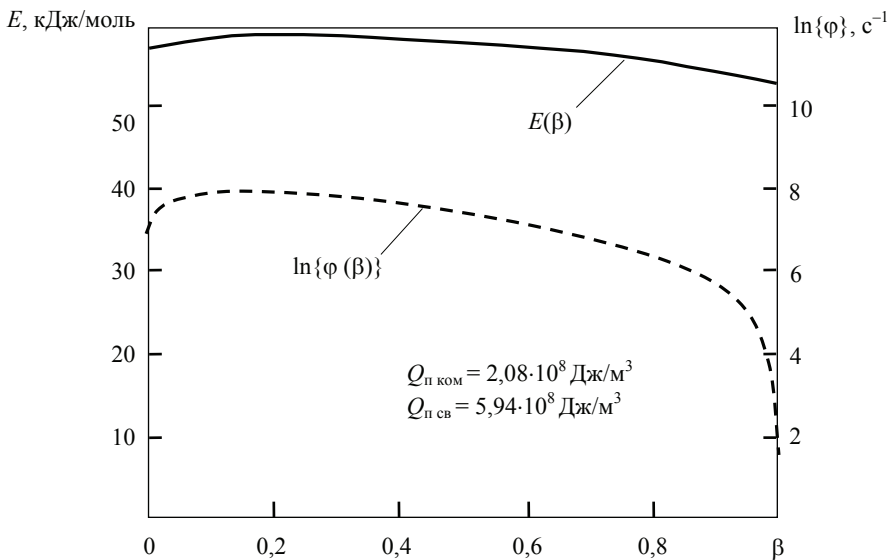


Рис. 3. Кинетические характеристики отверждения углепластика CFRP

как функцию, определяют ее на разных участках изменения степени отверждения β как константы E_1, E_2, E_3 . Некоторые связующие действительно имеют слабо выраженную такую зависимость, не выходящую за пределы доверительного интервала погрешности измерения, и тогда энергию активации правомерно определять как константу E . В настоящей работе энергию активации процесса отверждения определяли как произвольную нелинейную функцию $E(\beta)$.

Кинетическая функция $\varphi(\beta)$ при отверждении ПК изменяется в пределах нескольких порядков, например, от 10^{10} до 10^{-1} 1/с, поэтому часто выражается как $\ln\{\varphi(\beta)\}$ и на графике представляется в полулогарифмических координатах.

На основе опыта многочисленных исследований известно, что кинетические характеристики $E(\beta)$ и $\varphi(\beta)$ можно определить с приемлемой для практики погрешностью только в средней части диапазона изменения в пределах β от 0,2 до 0,8 и они имеют большие погрешности и разброс на краях в пределах β от 0 до 0,2 и от 0,8 до 1. Это объясняется тем, что формулы (4), (5) для расчета кинетических характеристик основаны на применении двух температурно-временных режимов отверждения, а разность температур (см. рис. 2), входящая в формулы расчета, в реальных экспериментах находится в пределах 4...8 К, а на краях еще меньше. Альтернативным методом повышение точности и достоверности определения кинетической функции $\varphi(\beta)$ является использование нейронной сети, которая апробирована ранее в [16]. Это позволило улучшить моделирование функции $\varphi(\beta)$ на краях β , но в целом проблема решена не была. Поэтому необходимо провести анализ погрешности определения кинетических характеристик, найти уязвимые места и наметить пути повышения точности определения кинетических характеристик $E(\beta)$ и $\varphi(\beta)$ процесса отверждения ПК на основе выбора режимов проведения эксперимента и обработки опытных данных и выработать рекомендации по планированию эксперимента.

Анализ погрешности определения кинетических характеристик

Основным источником информации о кинетике процесса отверждения ПК является калориметрический эксперимент и мощность тепловыделений $W(t)$. Погрешность определения $W(t)$ зависит от многих факторов, включая случайную погрешность измерения температуры $T(x_i, t_j)$ и ее производной θ' , погрешности теплофизических характеристик $C(T), \lambda(T)$, толщины образца L , тепловых потоков q_0, q_L , полученных также экспериментально. Для исследования влияния погрешностей этих величин на точность определения $W(t)$ применим методику среднеквадратичных оценок погрешностей косвенных измерений [17]. Абсолютная погрешность определения мощности тепловыделений по формуле (2) имеет вид

$$\Delta W = \frac{1}{\gamma} \left\{ (C\Delta\theta'_1)^2 + (\theta'_1\Delta C)^2 + \left(\frac{\Delta q_L}{L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta q_0}{L}\right)^2 + \left[\frac{(q_L - q_0)\Delta L}{L^2}\right]^2 + \left[\left(\frac{q_L - q_0}{L} + C\theta'_1\right)\frac{\Delta\gamma}{\gamma}\right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (6)$$

где $\theta_1 = \frac{1}{L} \int_0^L T(x, t) dx$ – интегральная характеристика или среднеинтегральная температура; $q_0 > q_L, T_0 > \theta > T_L$ – условия нагрева.

Аналогично получено выражение абсолютной погрешности определения теплового эффекта процесса отверждения $Q(t)$. На основе полученных выражений, в зависимости от случайной погрешности ξ_T , измерения температуры T , выполнена оценка ожидаемых относительных погрешностей определения $W(t)$ и $Q(t)$, графики которых показаны на рис. 4. Реально случайная погрешность ξ_T измерения температуры T в ИИС составляет 0,2 К или 0,1 % в температурном диапазоне 100...200 °С, и поэтому ее вклад минимален.

Другим источником погрешности определения мощности тепловыделений W и соответственно кинетических характеристик E и φ является допущение о временной зависимости $W(t)$ и ее отнесение к среднеинтегральной по толщине образца температуре, то есть $W(T(x, t)) \equiv W(T_{cp}(t))$. Для образцов малой толщины до 10 мм погрешность такого соотношения будет зависеть от разности между максимальной и минимальной температурами $\Delta T_{0,L}(t) = T_0(t) - T_L(t)$, то есть разности температур на поверхностях образца. Определим относительную погрешность вычисления $W(T_{cp}(t))$ из $W(t)$ следующими образом:

$$\delta_W(\Delta T_{0,L}) = \frac{|W(T_{cp}) - W^*(T)|}{W^*(T)} 100\% . \quad (7)$$

Результаты оценки ожидаемой относительной погрешности определения мощности тепловыделений δ_W и полного теплового эффекта δ_Q в зависимости от разности температур $\Delta T_{0,L}$ по толщине образца и скорости нагрева θ' представлены на рис. 5. На основе анализа графиков очевидно, что с увеличением скорости нагрева θ' от 0,3 до 4,5 К/мин относительные погрешности расчета мощности δ_W и полного теплового эффекта δ_Q снижаются. Кроме того, эти зависимости имеют минимум по $\Delta T_{0,L}$, что объясняется на начальном этапе увеличением отношения разности температуры $\Delta T_{0,L}$ по толщине образца L к случайной погрешности ξ_T и затем увеличением неравномерности температурного поля $T(x, t)$, приводящей к росту δ_W и δ_Q . Это позволяет выбрать оптимальную скорость нагрева θ'

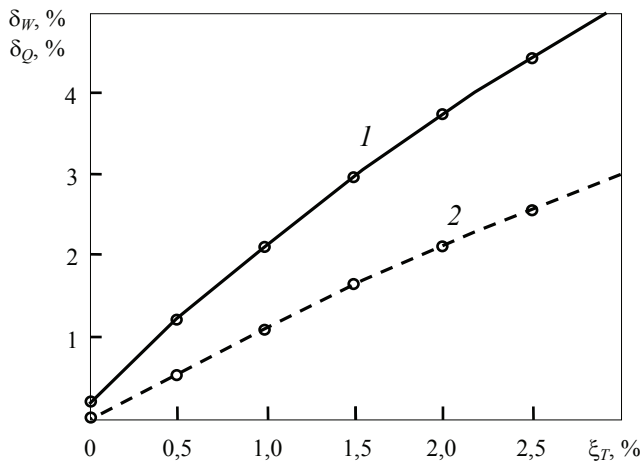
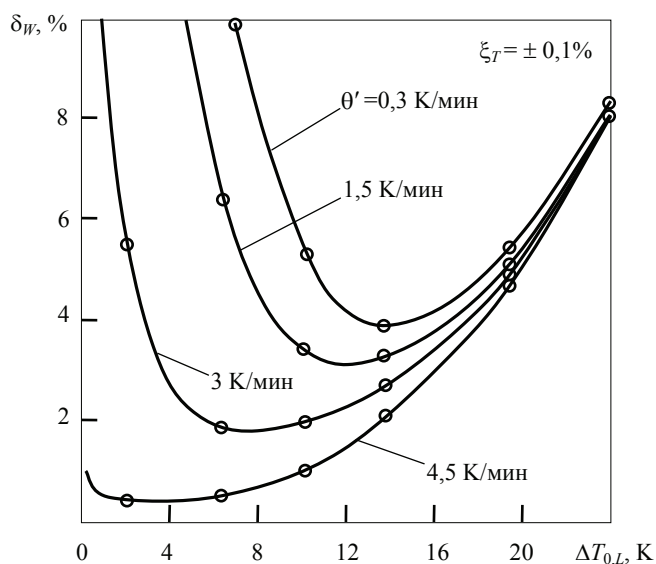


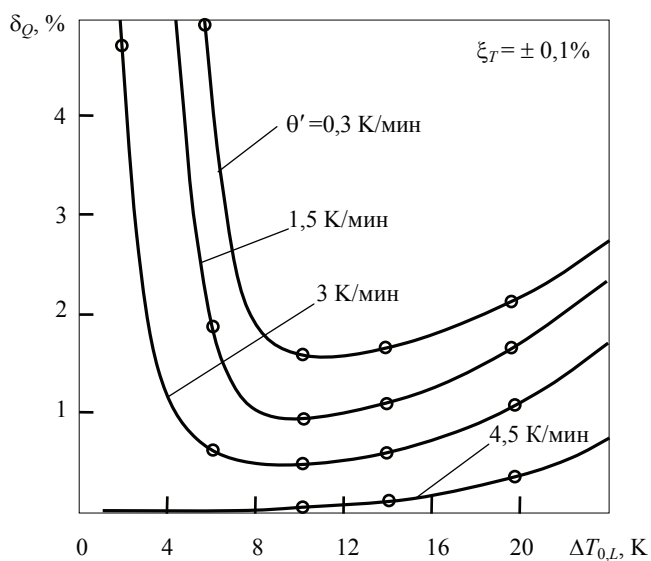
Рис. 4. Относительные погрешности определения $W(t)$ и $Q(t)$ в зависимости от величины случайной погрешности ξ_T измерения температуры T : 1 – δ_W ; 2 – δ_Q

и разность температуры $\Delta T_{0,L}$, при которых обеспечиваются минимальные погрешности δ_W и δ_Q . Например, если задать погрешность δ_W равной 4%, а $\delta_Q = 2\%$, то при определении $W(T)$ с $\theta' = 1,5$ К/мин нужно обеспечить $\Delta T_{0,L}$ порядка 8...17 К. На основе полученных оценок определяются погрешности $E(\beta)$ и $\varphi(\beta)$.

Для получения погрешностей определения кинетических характеристик $E(\beta)$ и $\varphi(\beta)$ как косвенных измерений, к расчетным формулам (4), (5) применим



a)



б)

Рис. 5. Относительные погрешности расчета мощности тепловыделений W (a) и полного теплового эффекта Q_n (б) в зависимости от разности температур по толщине $\Delta T_{0,L} = T_0 - T_L$

методику среднеквадратичных оценок относительных погрешностей [17]. Для удобства использования оценок погрешностей определения мощности тепловыделений W выразим разность логарифмов скоростей роста степени отверждения в формуле (4) как $\ln \beta'_2 - \ln \beta'_1 = \ln \frac{W_2}{W_1}$. В результате получим:

$$\delta_E = \sqrt{\left(\frac{\Delta W_2}{\left\{W_2 \ln \frac{W_2}{W_1}\right\}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta W_1}{\left\{W_1 \ln \frac{W_2}{W_1}\right\}}\right)^2 + \left(\frac{T_1 \Delta T_2}{(T_2 - T_1) T_2}\right)^2 + \left(\frac{T_2 \Delta T_1}{(T_2 - T_1) T_1}\right)^2}; \quad (8)$$

$$\delta_{\ln \varphi} = \frac{\sqrt{\left(\frac{\Delta W}{W}\right)^2 + \left(\frac{\Delta Q}{Q}\right)^2 + \left(\frac{\Delta E}{RT}\right)^2 + \left(\frac{E \Delta T}{RT^2}\right)^2}}{\ln\left(\frac{W}{Q_n}\right) + E/(RT)}, \quad (9)$$

где ΔT , ΔW , ΔQ – абсолютные погрешности; W_1 , W_2 – мощности тепловыделений.

На основе анализа формулы (8) видим, что относительная погрешность энергии активации E зависит, как от разности температур $\vartheta T = T_2 - T_1$ двух разных экспериментов отверждения образцов, так и от отношения мощностей тепловыделений в этих экспериментах W_2/W_1 . Следует заметить, что выбором этих величин можно изменять условия экспериментального исследования и планировать эксперименты так, чтобы погрешность определения E была минимальна при известных погрешностях δ_T и δ_W . Относительная погрешность кинетической функции φ , вычисляемая по формуле (9), получена не для самой φ , а для ее натурального логарифма $\ln \varphi$, вследствие того, что φ связана экспоненциально с разностью температур и скоростью роста степени отверждения. Поэтому необходимо провести анализ влияния разностей $\vartheta T = T_2 - T_1$ и отношений W_2/W_1 на δ_E и $\delta_{\ln \varphi}$, причем оценить их влияние отдельно, как частные погрешности δ_{ET} и δ_{Ew} . График частной погрешности δ_{ET} в зависимости разности температур ϑT представлен на рис. 6.

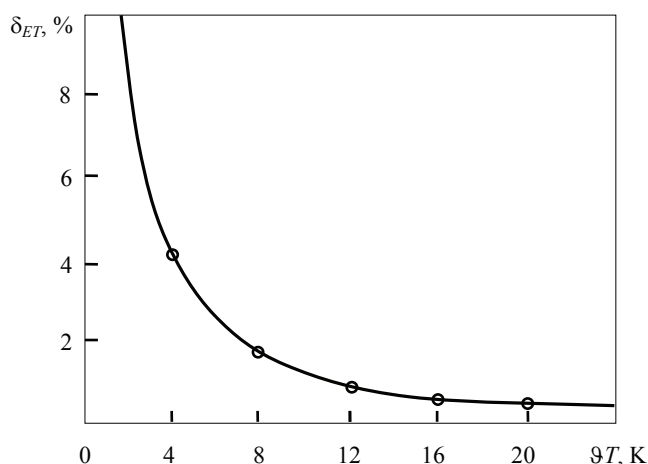


Рис. 6. Относительная среднеквадратичная погрешность δ_{ET} в зависимости от разности температур ϑT в двух экспериментах

Анализируя график, видим, что для обеспечения приемлемой частной погрешности определения энергии активации E эксперименты необходимо проводить так, чтобы разность температур ϑT в двух экспериментах определения мощностей тепловыделений W_2 и W_1 , отнесенная к одной и той же степени отверждения β , была не менее 4 К. При этом частная погрешность δ_{ET} будет равна 4,2 %, а для получения минимальной погрешности, при которой δ_{ET} не будет превышать 1 %, разность температур ϑT должна быть 12 К и более. Но при планировании эксперимента эту разность температур невозможно рассчитать заранее, поэтому необходимо оценить влияние отношения W_2/W_1 на погрешность.

Относительная среднеквадратичная частная погрешность δ_{E_w} в зависимости от отношения мощностей тепловыделений W_2/W_1 показана на рис. 7. На основе анализа графика видим, что погрешность определения энергии активации E составляет 7,4 % при отношении $W_2/W_1 = 2$ и становится менее 4 % при отношении $W_2/W_1 > 4$. И казалось бы, что оптимальным является отношение $W_2/W_1 > 4$. Но при экспериментальном исследовании мощности тепловыделений мы не можем задавать слишком высокую и слишком низкую скорости нагрева, чтобы отношение W_2/W_1 стало больше 4. При слишком малом отношении W_2/W_1 погрешность δ_{E_w} значительно возрастает и при $W_2/W_1 = 1,4$ становится равной 9 %. При $W_2/W_1 > 4$ один из экспериментов нужно будет проводить при слишком большой скорости нагрева $\theta' > 4$ К/мин, при этом интенсивная стадия реакции отверждения ПК смещается в область более высоких температур и протекает в условиях высокой неравномерности степени отверждения. В результате реакция может не успеть закончиться до достижения температуры деструкции связующего и возникает ограничение по максимально допустимой температуре. Таким образом, оптимальной областью отношения мощностей тепловыделений является $1,4 < W_2/W_1 < 4$, в которой энергия активации E может быть определена с погрешностью порядка 7%. Кроме того, разность температур ϑT при таком отношении W_2/W_1 также укладывается в оптимальную область.

Анализ погрешности определения кинетической функции φ показал, что основной вклад в $\delta_{\ln\varphi}$ вносит погрешность δ_E , поэтому их можно считать равными, то есть $\delta_{\ln\varphi} \approx \delta_E$, и все предыдущие исследования погрешности δ_E справедливы и для погрешности определения кинетической функции $\delta_{\ln\varphi}$.

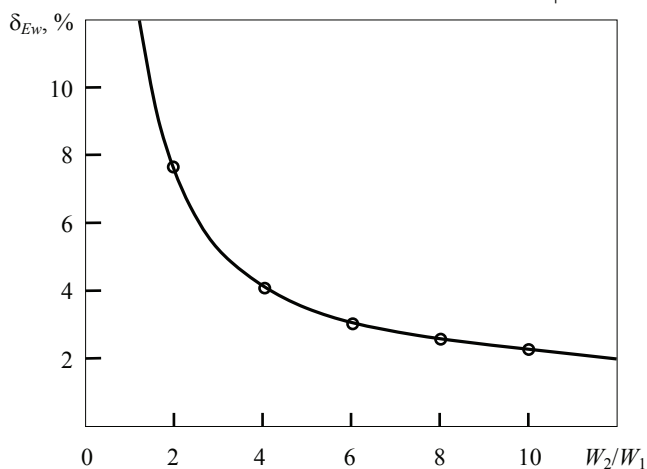


Рис. 7. Относительная среднеквадратичная погрешность δ_{E_w} в зависимости от отношения мощностей тепловыделений W_2/W_1

Результаты и обсуждение

На основе проведенных исследований погрешностей сделан вывод, что эксперименты отверждения двух и более исследуемых образцов для определения кинетических характеристик процесса отверждения ПК следует планировать так, чтобы для двух экспериментов разность температур ΔT соотношения мощностей тепловыделений W_2 и W_1 к степени отверждения β была не менее 4 К, а отношения мощностей тепловыделений в этих экспериментах было в пределах $1,4 < W_2/W_1 < 4$. Это возможно, если отношения скоростей нагрева образцов одинаковой толщины и, соответственно, тепловой поток q в экспериментах будут отличаться в 1,4...3 раза.

Результатом исследований являются рекомендации по планированию эксперимента для определения кинетических характеристик процесса отверждения ПК с минимальными погрешностями (табл. 1).

Для ориентировочного расчета плотности теплового потока q в экспериментах при планируемой скорости нагрева θ' можно использовать приближенную формулу: $q = C \cdot L \cdot \theta'$ [Вт/м²], где C – ориентировочная объемная теплоемкость образца, Дж/(м³·К); L – толщина образца, м; θ' – скорость нагрева образца, К/с.

Еще одним способом повышения точности определения кинетических характеристик $E(\beta)$ и $\varphi(\beta)$ процесса отверждения ПК является экспериментальное исследование и совместная обработка опытных данных нескольких (более двух) образцов с различными скоростями нагрева и отверждения. В этом случае система уравнений становится переопределенной и для ее вычисления требуется метод наименьших квадратов. Тогда случайные погрешности экспериментальных данных частично компенсируются, а точность исследований и расчетов повышается.

Таблица 1

Рекомендуемые режимы при исследовании кинетики отверждения ПК

Параметры режима отверждения	Оптимальная область параметра	Ожидаемые пределы погрешности $\delta_E, \delta_{\ln\varphi}, \%$
Разность температур по толщине образца при определении мощности тепловыделений $\Delta T_{0,L}$, К	4...16	5...2
Разность температур, отнесенная к степени отверждения в двух экспериментах ΔT , К		4,2...1
Отношение в двух экспериментах: мощностей тепловыделений W_2/W_1	1,4...4	6...4
скоростей нагрева θ'_2/θ'_1	1,4...3	5...2
тепловых потоков q_2/q_1		
Начальная скорость нагрева, К/мин:		
минимальная θ'_{\min}	0,8	6...4
максимальная θ'_{\max}	3,2	2...0,5

Заключение

В работе исследованы погрешности δ_E и $\delta_{\ln\varphi}$ определения энергии активации E и кинетической функции φ при отверждении ПК. При оптимальных условиях проведения экспериментов они не превышают 6 %. Выработаны рекомендации по планированию эксперимента для определения кинетических характеристик с помощью информационно-измерительной системы процесса отверждения, которые могут быть распространены и на исследование кинетики отверждения ПК посредством ДСК.

Список литературы

1. Каблов, Е. Н. Роль материалов нового поколения в обеспечении технологического суверенитета Российской Федерации / Е. Н. Каблов, В. В. Антипов // Вестник Российской академии наук. – 2023. – Т. 93, № 10. – С. 907 – 916. doi : 10.31857/S0869587323100055
2. Кербер, М. Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технологии / М. Л. Кербер, В. М. Виноградова, Г. С. Головкин [и др.] ; под ред. А. А. Берлина. – СПб. : Профессия, 2008. – 560 с.
3. Хасков, М. А. Моделирование процессов отверждения термореактивных матриц на примере сложнопрофильного образца / М. А. Хасков, Е. В. Сафронов // Труды ВИАМ. – 2019. – Т. 84, № 12. – С. 46 – 54. doi: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-46-54
4. Mawardi, A. Cure Cycle Design for Thermosetting-Matrix Composites Fabrication under Uncertainty / A. Mawardi, R. Pitchumani // Annals of Operations Research. – 2004. – Vol. 132. – P. 19 – 45. doi : 10.1023/B:ANOR.0000045275.81357.ca
5. Дмитриев, О. С. Определение оптимальных режимов отверждения толсто-стенных изделий из полимерных композитов / О. С. Дмитриев, В. Н. Кириллов, А. О. Дмитриев, А. В. Зуев // Тепловые процессы в технике. – 2013. – № 10. – С. 467 – 475.
6. Tang, W. Multi-Objective Optimization of Curing Profile for Autoclave Processed Composites: Simultaneous Control of Curing Time and Process-Induced Defects / W. Tang, Y. Xu, X. Hui, W. Zhang // Polymers. – 2022. – Vol. 14. No. 14. – art. 2815. doi : 10.3390/polym14142815
7. Dolkun, D. Optimization of Cure Profile for Thick Composite Parts Based on Finite Element Analysis and Genetic Algorithm / D. Dolkun, W. Zhu, Q. Xu, Y. Ke // J Compos Mater. – 2018. – Vol. 52. No. 28. – P. 3885 – 3894. doi: 10.1177/0021998318771458
8. Esposito, L. Effect of Curing Overheating on Interlaminar Shear Strength and Its Modelling in Thick FRP Laminates / L. Esposito, L. Sorrentino, F. Penta, C. Bellini // Int. J. Adv. Manuf. Technol. – 2016. – Vol. 87. – P. 2213 – 2220. doi: 10.1007/s00170-016-8613-5
9. Дмитриев, О. С. Влияние режимов термообработки на геометрические и механические характеристики углепластиковых трубчатых элементов / О. С. Дмитриев, И. В. Малков // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2016. – Т. 22, № 3. – С. 427 – 438. doi: 10.17277/vestnik.2016.03.pp.427-438
10. Теоретические и практические основы теплофизических измерений / С. В. Пономарев, С. В. Мищенко, А. Г. Дивин, В. А. Вертоградский, А. А. Чуриков. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 405 с.
11. Чуцкова, Е. Ю. Опыт применения дифференциальной сканирующей калориметрии для исследования кинетических закономерностей отверждения эпокси-дного клея ВК-36Р / Е. Ю. Чуцкова, В. М. Алексахин, Д. Я. Баринов, Л. А. Деметьева // Труды ВИАМ. – 2015. – № 1. – С. 12 – 25. doi: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-12-12

12. Интегрированная информационно-измерительная система исследования свойств и расчета режимов отверждения полимерных композитов / О. С. Дмитриев, С. В. Мищенко, А. О. Дмитриев, И. С. Касатонов, С. О. Дмитриев // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2008. – Т. 14, № 2. – С. 230 – 240.

13. Dmitriev, O. S. Computer-Measuring System for Research into Properties of Glutinous Prepregs and Calculation of Curing Cycles of the Polymer Composite Materials on Their Base / O. S. Dmitriev, S. V. Mischenko, A. O. Dmitriev, V. N. Kirillov // Polymer Science, Series D. – 2010. – Vol. 3, No. 1. – P. 20 – 25. doi: 10.1134/S199542121001003X

14. Мищенко, С. В. Математическое моделирование процесса отверждения изделия из полимерных композиционных материалов методом горячего прессования / С. В. Мищенко, О. С. Дмитриев, С. В. Пономарев // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 1998. – Т. 4, № 4. – С. 390 – 399.

15. Мищенко, С. В. Математическое моделирование процесса отверждения изделий из полимерных композиционных материалов методом вакуумного автоклавного формования в технологическом пакете / С. В. Мищенко, О. С. Дмитриев, А. В. Шаповалов, В. Н. Кириллов // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2001. – Т. 7, № 1. – С. 7 – 19.

16. Дмитриев, О. С. Моделирование кинетических характеристик процесса отверждения полимерных композитов на основе нейронной сети / О. С. Дмитриев, А. А. Барсуков // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2021. – Т. 27, № 1. – С. 31 – 41. doi: 10.17277/vestnik.2021.01.pp.031-041

17. Фридман, А. Э. Основы метрологии. Современный курс / А. Э. Фридман. – СПб.: Профессионал, 2008. – 284 с.

Increasing the Accuracy of Determining the Kinetic Characteristics of the Polymer Composites Curing Process Based on the Choice of Experimental Modes and Experimental Data Processing

O. S. Dmitriev, A. A. Barsukov

Department of Physics, phys@tstu.ru; TSTU, Tambov, Russia

Keywords: kinetic characteristics; mathematical models; estimates of root-mean-square errors; polymer composites.

Abstract: The kinetic model of the curing process is an integral part of the modeling and optimization of the technological process for the production of polymer composites articles. The kinetic characteristics of the model are determined empirically based on calorimetric measurements and have a significant impact on the results of calculations of cure cycles. The paper discusses a method for calculating the kinetic characteristics of polymer composites cure. Graphical dependences of heat generation power and kinetic characteristics are shown. Estimates of root-mean-square errors were obtained and an analysis of the sources of errors in kinetic characteristics was carried out. Recommendations have been developed for planning an experiment to determine the kinetic characteristics of the polymer composites curing process with minimal errors.

References

1. Kablov E.N., Antipov V.V. [The role of new generation materials in ensuring the technological sovereignty of the Russian Federation], *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk* [Herald of the Russian Academy of Sciences], 2023, vol. 93, no.10, pp. 907-916, doi: 10.31857/S0869587323100055 (In Russ., abstract in Eng.)

2. Kerber M.L., Vinogradova V.M., Golovkin G.S. et al. *Polimernye kompozicionnye materialy: struktura, svojstva, tekhnologiya*, Pod red. A.A. Berlin. [Polymer composite materials: structure, properties, technology], St. Petersburg: Professiya, 2008, 560 p. (In Russ.)
3. Khaskov M.A., Safronov E.V. [The optimization of thermosetting matrixes curing schedule on the example of complex shape sample], *Tr. Vseross. Inst. Aviats. Mater.* [Proceedings of VIAM], 2019, vol. 84. no. 12, pp. 46-54. doi: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-46-54 (In Russ., abstract in Eng.)
4. Mawardi A., Pitchumani R. Cure Cycle Design for Thermosetting-Matrix Composites Fabrication under Uncertainty // *Annals of Operations Research*, 2004, vol. 132, pp. 19-45. doi: 10.1023/B:ANOR.0000045275.81357.ca
5. Dmitriev O.S., Kirillov V.N., Dmitriev A.O., Zuev A.V. [Determination of the optimal modes of curing of thick-walled products from polymer composites], *Teplovye processy v tekhnike* [Thermal Processes in Engineering], 2013, no. 10, pp. 467-475. (In Russ.)
6. Tang W., Xu Y., Hui X., Zhang W. Multi-Objective Optimization of Curing Profile for Autoclave Processed Composites: Simultaneous Control of Curing Time and Process-Induced Defects, *Polymers*, 2022, vol. 14, no. 14, art. 2815. doi: 10.3390/polym14142815
7. Dolkun D. Zhu W., Xu Q., Ke Y. Optimization of Cure Profile for Thick Composite Parts Based on Finite Element Analysis and Genetic Algorithm *J Compos Mater.*, 2018, vol. 52, no. 28, pp. 3885-3894. doi: 10.1177/0021998318771458
8. Esposito L., Sorrentino L., Penta F., Bellini C. Effect of curing overheating on interlaminar shear strength and its modelling in thick FRP laminates, *Int J Adv Manuf Technol*, 2016, vol. 87, pp. 2213-2220. doi: 10.1007/s00170-016-8613-5
9. Dmitriev O.S., Malkov I.V. [Influence of heat treatment modes on geometric and mechanical characteristics of carbon composite tubular elements], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2016, vol. 22, no. 3, pp. 427-438. doi: 10.17277/vestnik.2016.03.pp.427-438 (In Russ., abstract in Eng.).
10. Ponomarev S.V., Mishchenko S.V., Vertogradsky V.A. et al. *Teoreticheskie i prakticheskie osnovy teplofizicheskikh izmerenii* [Theoretical and practical foundations of thermophysical measurements], M.: FIZMATLIT, 2008, 405 p. (In Russ.)
11. Chutskova E.Yu., Aleksashin V.M., Barinov D.Ya., Dement'eva L.A. [The differential scanning calorimetry application for kinetic regularities investigation of the epoxy adhesive VK-36R curing process], *Tr. Vseross. Inst. Aviats. Mater.* [Proceedings of VIAM], 2015, no. 1, pp. 12-25. doi: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-12-12 (In Russ., abstract in Eng.).
12. Dmitriev O.S., Mishchenko S.V., Dmitriev A.O., Kasatonov I.S., Dmitriev S.O. [Integrated information-measuring system for studying the properties and calculating the curing cycles of polymer composites], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2008, vol. 14, no. 2, pp. 230-240. (In Russ., abstract in Eng.)
13. Dmitriev O.S., Mischenko S.V., Dmitriev A.O., Kirillov V.N. Computer-Measuring System for Research into Properties of Glutinous Prepregs and Calculation of Curing Cycles of the Polymer Composite Materials on Their Base, *Polymer Science, Series D*, 2010, vol. 3, no. 1, pp. 20-25. doi: 10.1134/S199542121001003X
14. Mishchenko S.V., Dmitriev O.S., Ponomarev S.V. [Mathematical modeling of curing process of polymer composite material products by hot pressing method], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 1998, vol. 4, no. 4, pp. 390-399. (In Russ., abstract in Eng.).
15. Mishchenko S.V., Dmitriev O.S., Shapovalov A.V., Kirillov V.N. [Mathematical modeling of the process of curing products from polymer composite materials by vacuum autoclave molding in a technological package], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2001, vol. 7, no. 1, pp. 7-19. (In Russ., abstract in Eng.).

16. Dmitriev O.S., Barsukov A.A. [Modeling the kinetic characteristics of the curing process of polymer composites based on a neural network], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2021, vol. 27, no. 1, pp. 31-41. (In Russ., abstract in Eng.). doi: 10.17277/vestnik.2021.01.pp.031-041

17. Fridman A.E. *Osnovi metrologii. Sovremennyyi kurs* [Fundamentals of metrology. Modern course], St. Petersburg: NPO "Professional", 2008, 284 p. (In Russ.)

Verbesserung der Genauigkeit der Bestimmung der kinetischen Eigenschaften des Aushärtungsprozesses von Polymerverbundwerkstoffen auf der Grundlage der Wahl experimenteller Modi und experimenteller Datenverarbeitung

Zusammenfassung: Das kinetische Modell des Aushärtungsprozesses ist ein integraler Bestandteil der Modellierung und Optimierung des technologischen Prozesses der Herstellung von Teilen aus Polymerverbundwerkstoffen. Die kinetischen Eigenschaften des Modells werden empirisch anhand kalorimetrischer Messungen ermittelt und haben einen erheblichen Einfluss auf die Ergebnisse der Berechnungen der Aushärtungsmodi. Es ist eine Methode zur Berechnung der kinetischen Eigenschaften der Aushärtung von Polymerverbundwerkstoffen betrachtet. Grafische Abhängigkeiten der Wärmeerzeugungsleistung und der kinetischen Eigenschaften sind dargestellt. Es sind Schätzungen der quadratischen Mittelfehler ermittelt und eine Analyse der Fehlerquellen in den kinetischen Eigenschaften durchgeführt. Es sind Empfehlungen für die Planung eines Experiments zur fehlerminimierten Bestimmung der kinetischen Eigenschaften des Aushärtungsprozesses von Polymerkompositen entwickelt.

Augmentation de la précision de la détermination des caractéristiques cinétiques du processus de durcissement des composites polymères grâce à la sélection des modes d'expérimentation et de traitement des données expérimentales

Résumé: Le modèle cinétique du processus de durcissement fait partie intégrante de la modélisation et de l'optimisation du processus de fabrication des pièces composites polymères. Sont déterminées les caractéristiques cinétiques du modèle empiriquement à partir des mesures calorimétriques. Elles ont une influence considérable sur les résultats des calculs des régimes de vérification. Est examinée la méthode de calcul des caractéristiques cinétiques du durcissement des composites polymères. Sont montrées les dépendances graphiques de la puissance de dissipation thermique et des caractéristiques cinétiques. Sont obtenues des estimations des défauts quadratiques moyens et sont analysées les sources d'erreur des caractéristiques cinétiques. Sont formulées des recommandations pour la planification de l'expérience afin de déterminer les caractéristiques cinétiques du processus de durcissement des composites polymères avec des erreurs minimales.

Авторы: *Дмитриев Олег Сергеевич* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Физика»; *Барсуков Александр Андреевич* – аспирант кафедры «Физика», ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия.

INTELLIGENT INFORMATION-MEASURING SYSTEM OF DRUM DRYING UNIT

S. V. Artemova¹, M. A. Kamenskaya², P. I. Karasev¹,
N. S. Ershov¹, Vu Tri Chien³, A. A. Domornikova¹

Department of Data Protection (1), karasev@mirea.ru;

Department of Instruments and Information-Measuring Systems (3);

MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia;

*Department of Power Engineering (2); Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

Keywords: information-measuring system; drying; relative humidity; neural networks; network knowledge model.

Abstract: The article discusses an intelligent information-measuring system of a drum drying unit. A generalized block diagram of a drum-type drying installation is given. The construction of a model for operational humidity assessment is described. The model is a neural network with a multilayer perceptron architecture trained using the backpropagation method. It is the basis of an indirect measurement method that makes it possible to determine the moisture content of stillage during its drying in a drum drying unit. Particular attention is paid to the methodology for constructing intelligent information-measuring systems and the network model of knowledge representation.

Introduction

Drying is a widespread process in various industries. Drying units belong to the energy-intensive technological devices.

In the drum drying units (DDU), a convective drying process is realized. This type of equipment is used for drying fine bulk and wet materials. The drum drying unit consists of a cylinder installed at an inclination of about 3–6° relative to the horizontal plane, with two belts, with the rotation of the shaft, which slides on support rollers. The distance between the rollers can be adjusted to change the angle of inclination of the shaft. The shaft rotates thanks to a tight fit on the housing, the gears are connected to the motor through a gearbox. In this system, the drying material is actively mixed in contact with the drying agent. Significant heat exchange is carried out, there is a fast drying speed and a high uniformity of the product.

The drum drying unit operates with high productivity at atmospheric pressure and is well suited for technology of processing during the production of feeding alcoholic stillage. The drying in the drum drying unit is characterized by high stability, the quality of the product being dried and meets the technical requirements [1].

An important indicator of the drying process is the quality of the stillage being dried. Monitoring of moisture content in the mode of the real time drying process and making timely decisions on the management of this process has a significant impact not only on the quality of the material being dried, but also on the energy performance of the entire production in whole. The development and implementation of an intelligent information-measuring system (IMS) for the DDU helps to reduce the loss of quality of drying of the distiller's grain.

Method of indirect measurement of relative humidity of the stillage in the process of its drying in the DDU

The object for which the information-measuring system is realized is a drum shell-and-tube drying plant manufactured by VetterTec GmbH. Generalized block diagram of the DDU is presented in Fig. 1.

The composition of the DDU includes a fixed housing with a rotating drum located inside. Inside the drum there are two head parts of two pipe slabs and pipes flared in them. The drum with the material is heated by the steam supplied from the factory boiler room. In the tubes inside the drum, the steam moves in the direction opposite to the direction of material movement. At the same time, the quantity, the length and the diameter determine the heating power of the drying unit. At a pressure of 5–7 atmospheres in the system, the steam temperature ranges from 160 to 180 °C. The amount of steam supplied is regulated by automatic sealing steam heads.

The material for the drying in the DDU is the distiller's grain, which is a product left from the raw material after distillation for the producing of the alcohol or the beer. It is a kind of sediment with a strong odor and often cloudy color, as well as impurities.

The stillage can be used to feed the livestock. The mass fraction of distiller's dried grains is usually (96 ± 1) , (93 ± 2) , (90 ± 1) %. If the temperature of the material is higher than 120 degrees, then it begins to burn. This adversely affects the quality and the price of the finished product. When the thin stillage is supplied to the inlet of the DDU, it must be diluted with already dried stillage on a mixing screw. This provides that there is no accumulation of intermediate products at the plant.

Residual moisture content of distiller's dried grains is the main target quality indicator. Traditionally, its humidity content is monitored every 2 hours in the conditions of the laboratory. When determining of the humidity, additional time is required, resulting in a time lag. In order to achieve the required quality of the stillage at the output of the drum drying unit, it is required to know its moisture content in order to make timely decision on controlling the drying process. In order to eliminate this disadvantage it is supposed to use the developed IMS for the DDU.

The IMS is a comprehensive systems that possess information and measurement flows. This complex is accompanied by a multitude of measurement channels, which are of the greatest interest. The power of the measurement channel is determined by the magnitude of the arrangements which are subject to control using the available transducers. The functioning of the created IMS is based on the method of indirect

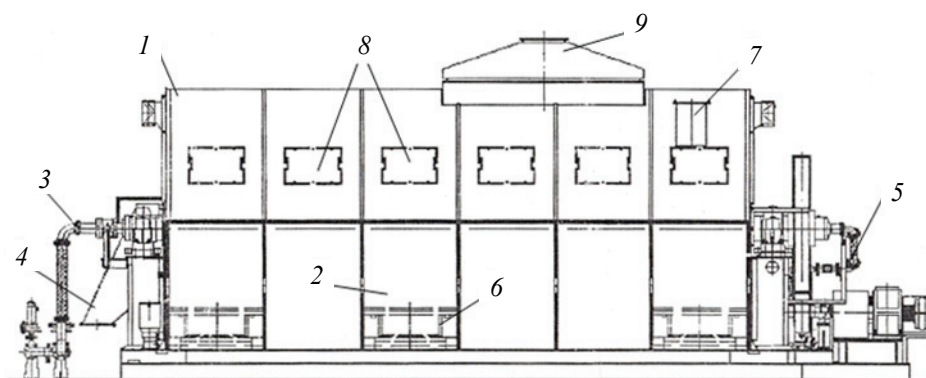


Fig. 1. Generalized block diagram of the drum type drying unit:

1 – housing; 2 – drum; 3 – steam supply; 4 – dry material outlet; 5 – steam outlet; 6 – blades; 7 – supply of material for drying; 8 – air-inlet windows; 9 – vapor-drain

measurement of relative humidity of the stillage in the process of its drying in the DDU on the basis of neural networks. The IMS includes the following primary measuring transducers:

- three primary measuring transducers of the temperature in different zones of the DDU;
- one primary measuring pressure transducer for systems with the supply of heat transfer agent in the form of steam directly into the working area of the DDU;
- primary measuring transmitter of oxygen content;
- distribution primary measuring transducer, which is pointed at the separation of thin and dried stillage;
- pulse-width devices located in the production processes control system (**PPCS**) and responsible for regulating the operation of the exhaust fan;
- transducer, which is also located in the PPCS and provides the determination of the loading level of the electric motor of the drying unit.

For each primary measuring transducer a separate channel is provided for transmission of information flows directly to the information-measuring system. The created system has eight measurement channels.

To estimate the relative humidity of the material in the mode of the real time in the IMS of the DDU models represented in the form of neural networks are used. The drying of the stillage is a nonlinear complex process, which is difficult to accurately express and control using traditional methods. An artificial neural network is not only capable of processing nonlinearities, realizing a self-organizing tuning and adaptive learning to provide a fault-tolerant noise protection, but also can effectively cope with nonlinear and complex fuzzy processes.

The network inputs are the following values: x_1 – initial moisture content of the stillage at the drying unit inlet, % of the dry matter; x_2 – stillage temperature at the dryer outlet, °C; x_3 – heat transfer agent pressure in atmospheres; x_4 – air temperature in the drying unit, °C; x_5 – exhaust fans power, %; x_6 – oxygen content in the drying unit air, %; x_7 – vapor temperature, °C; x_8 – drying unit electric motor load, %.

Each input parameter usually has different physical values and dimensionalities, and each input sample is equally important. Therefore all input variables are presented in the range [0; 1], and the initial range should cover all possible values of input parameters in the normal mode of operation of the system. The normalization of values is done by the formula:

$$x_{iN} = \frac{x_i - \mu_i}{\sigma_i}; \quad (1)$$

$$f : T \times U \times X \times S \rightarrow Y,$$

where x_{iN} is the normalized value of the i -th variable, x_i is value of the i -th variable, μ_i is the mathematical expectation of the i -th variable, σ_i is the variance of the i -th variable.

The neural network training is organized according to the technological parameters reference metrics in the adaptive range of the drying unit with a fixed accuracy.

The analytical model for evaluating and monitoring the moisture content of the material in a drum drying unit is an artificial neural network, which is presented as a multilayer perceptron, trained using an errors back propagation algorithm. It can be written as follows:

$$\varphi = 100 - f_4 \left(\sum_{h=1}^{m_3} f_3 \left(\sum_{k=1}^{m_2} f_2 \left(\sum_{j=1}^{m_1} f_1 \left(\sum_{i=1}^n x_{iN} W_{i,j}^{(1)} + b_j \right) W_{i,k}^{(2)} + b_k \right) W_{k,h}^{(3)} + b_h \right) W_h + b^{\text{out}} \right), \quad (2)$$

where φ is the estimate of the material humidity; x_{iN} is the normalized value of the i -th input variable.2; f_1, f_2, f_3 are the activation functions – ReLu-function:

$$f_1 = \max\left(0, \sum_{i=1}^n x_i W_{i,j}^{(1)} + b_j\right); \quad (3)$$

$$f_2 = \max\left(0, \sum_{j=1}^{m_1} \max\left(0, \sum_{i=1}^n x_i W_{i,j}^{(1)} + b_j\right) W_{j,k}^{(2)} + b_k\right); \quad (4)$$

$$f_3 = \max\left(0, \sum_{k=1}^{m_2} \max\left(0, \sum_{j=1}^{m_1} \max\left(0, \sum_{i=1}^n x_i W_{i,j}^{(1)} + b_j\right) W_{j,k}^{(2)} + b_k\right) W_{k,h}^{(3)} + b_h\right); \quad (5)$$

$$f_4 = \max\left(0, \sum_{h=1}^{m_3} \max\left(0, \sum_{k=1}^{m_2} \max\left(0, \sum_{j=1}^{m_1} \max\left(0, \sum_{i=1}^n x_i W_{i,j}^{(1)} + b_j\right) W_{j,k}^{(2)} + b_k\right) W_{k,h}^{(3)} + b_h\right) W_h + b^{\text{out}}\right), \quad (6)$$

n is the number of input variables (in our case $n = 8$), ($i = 1, \dots, n$); m_1 is the number of neurons in the 1st hidden layer (in our case $m_1 = 36$) ($j = 1, \dots, m_1 = 36$); m_2 is the number of neurons in the 2nd hidden layer (in our case $m_2 = 36$) ($k = 1, \dots, m_2 = 36$); m_3 is the number of neurons in the 3rd hidden layer (in our case $m_3 = 36$) ($h = 1, \dots, m_3 = 36$); x_i is the value of the i -th input variable; $W_{i,j}^{(1)}, W_{j,k}^{(2)}, W_{k,h}^{(3)}, W_k^{\text{out}}$ are hidden and output weighting coefficients:

$$W_{i,j}^{(1)} = \begin{pmatrix} W_{1,1} & W_{1,2} & \dots & W_{1,m_1} \\ W_{2,1} & \dots & \dots & W_{2,m_1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ W_{n,1} & \dots & \dots & W_{n,m_1} \end{pmatrix}; \quad (7)$$

$$W_{j,k}^{(2)} = \begin{pmatrix} W_{1,1} & W_{1,2} & \dots & W_{1,m_2} \\ W_{2,1} & \dots & \dots & W_{2,m_2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ W_{m_1,1} & \dots & \dots & W_{m_1,m_2} \end{pmatrix}; \quad (8)$$

$$W_{k,h}^{(3)} = \begin{pmatrix} W_{1,1} & W_{1,2} & \dots & W_{1,m_3} \\ W_{2,1} & \dots & \dots & W_{2,m_3} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ W_{m_1,1} & \dots & \dots & W_{m_1,m_3} \end{pmatrix}; \quad (9)$$

$$W_h^{\text{out}} = \begin{pmatrix} W_1 \\ W_2 \\ \dots \\ W_{m_3} \end{pmatrix}; \quad (10)$$

$b_j^{in}, b_k, b_h, b^{out}$ are the displacement vector for the input layer, the displacement vector for the 1-hidden layer, the displacement vector for the 2-hidden layer and the displacement vector for the output layer:

$$b_j^{in} = (b_1 \ b_2 \ b_3 \ \dots \ b_{m_1}); \quad (11)$$

$$b_k = (b_1 \ b_2 \ b_3 \ \dots \ b_{m_2}); \quad (12)$$

$$b_h = (b_1 \ b_2 \ b_3 \ \dots \ b_{m_3}). \quad (13)$$

The used analytical model (2) makes it possible to make an evaluation the humidity of the material in scale of the real time in the drying unit in the process of its drying with a relative error, less than 2 %.

To estimate and monitoring of the humidity of the material during its drying in the drying unit, it is necessary to set up the system once. Using arrays of statistical data obtained from the transducers installed in the drying unit, we train a neural network. The obtained network parameters $W_{i,j}^{(1)}, W_{j,k}^{(2)}, W_{k,h}^{(3)}, W_k^{out}$, $b_j^{in}, b_k, b_h, b^{out}$ are recorded in the database system, and the resulting analytical model is recorded in the knowledge base. In the database is also stored the information which is coming from the transducers in the process of the system functioning.

The method allows for real-time operational assessment of humidity of the stillage in the process of its drying. The operative assessment of the humidity makes it possible, in the case of the deviation of the value of the humidity from the ideal humidity in the drying unit, to set up the parameters of the drying unit opportunely in order to increase the quality of the released material.

In the developed model of relative humidity estimation the fully connected neural network architecture is used. The proposed architecture has five layers with the corresponding number of neurons in the layers: 8-36-36-36-1. When compared with the experimental measurements, the predicted values followed the law of variation and the size of the experimental values, and the relative error of AARE (Average Absolute Relative Error) does not exceed 2 %. Hence, the neural network model can successfully predict the relative material humidity estimation during the drying process.

At the same time, there are no feedbacks and no connections between neurons in the same layer are utilized. The neurons in each layer are only connected to the neurons in the neighboring layer. The ReLU function was chosen as the activation function in the hidden layers and a linear function was used for the output layer [2].

The performance of the model was evaluated using the correlation coefficient – R_{cc} , Mean Square Error (**MSE**) and Mean Relative Error (**MRE**) of the training sample.

The correlation coefficient is defined as

$$R_{cc} = \frac{\sum_{i=1}^N ((\varepsilon_i - \varepsilon)(\rho_i - \rho))}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (\varepsilon_i - \varepsilon)^2 \sum_{i=1}^N (\rho_i - \rho)^2}}.$$

Mean Square Error is calculated as

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\varepsilon_i - \rho_i)^2}.$$

Mean Relative Error

$$\text{MRE} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{\varepsilon_i - \rho_i}{\varepsilon_i} \right| \times 100,$$

where ε_i and ρ_i are the experimental and predicted value respectively, and N is the total number of data used in the study. The coefficient R_{cc} is in $[0, 1]$, and the closer the value is to 1, the better is the model performance, and the closer it is to 0, the worse is the model performance. The smaller is the selective root mean square error, the better is the quality of the prognostication and the model performance [2].

The architecture of the obtained artificial neural network was selected experimentally. From the analysis of the subject area, the number of neurons in the input layer was set to eight in accordance with the parameters that have a significant impact on the drying process in the drum drying unit, and the number of hidden layers and neurons in them was determined based on the accuracy and performance of the model during its training [2].

The optimal number of neurons in each layer was selected using comparative analysis. When the number of hidden layer nodes is equal to 36, the smallest training error is set at the level 0.1896 % and the number of epochs is equal to 50,000. These results show that the neural network model has good generalization ability.

The correlation coefficient R_{cc} , the MSE for the training data set are 99.18 %, 0.1609 % respectively.

The values of the correlation coefficient R_{cc} , the MSE for the set of the testing data are 98.94, 0.1896 % respectively.

The final artificial neural network model was tested on the test data not used in training (Figs. 2, 3).

The method for indirectly measuring the relative humidity of the stillage during its drying process in the DDU is as follows:

Step 1. Interrogate the transducers of the drying unit and calculate the input values of the neural network.

Step 2. Check the conditions of the ingoing measured values in the adaptive ranges of values used in training the neural network. If the condition is not met, the data is written to the database and a message is sent to the user.

Step 3. Normalize the obtained values (1).

Step 4 Calculate the humidity of the material using analytical model of the neural network (2).

Step 5. Save the calculated value in the database.

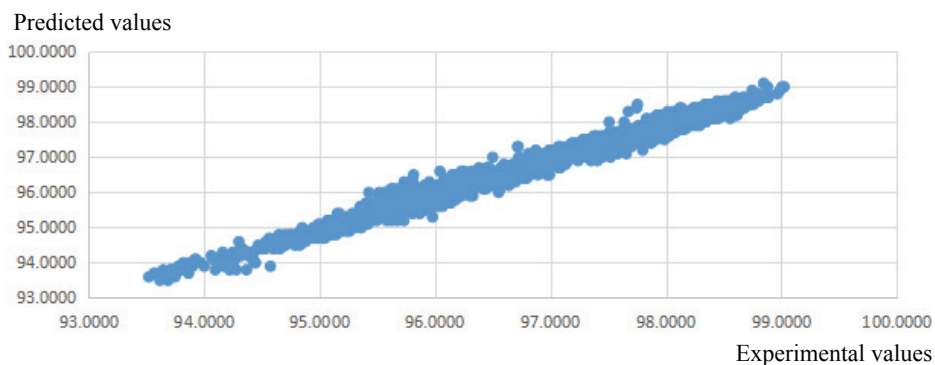


Fig. 2. Correlation between experimental and predicted humidity data during the training

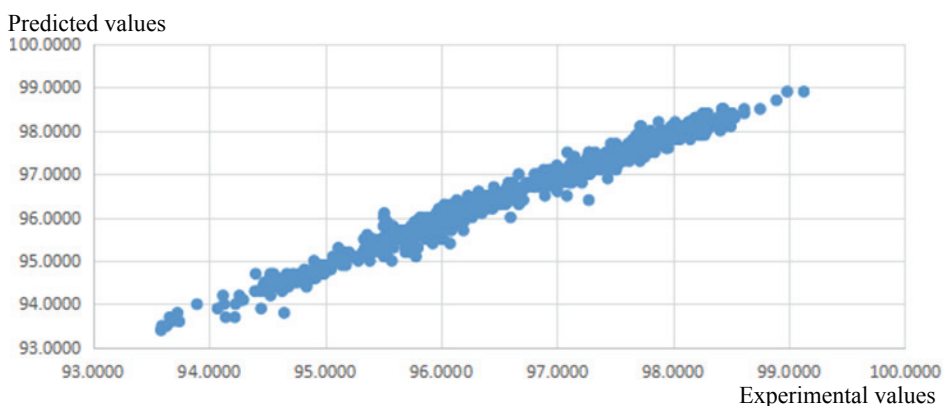


Fig. 3. Correlation between experimental and predicted humidity data during the testing

Table 1

Estimation of the material humidity using the example of a random sample of data

x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	x_8	Reference metric φ	Estimation of the humidity from the model φ
80.6	117	6.47	114	44	5.5	108.3	75	97.0	96.85234
73.4	115	4.82	109	63	5.4	100.8	75	97.2	97.35859
72.7	115	7.28	117	71	5.8	106.6	77	97.4	96.82810
73.6	116	7.21	111	70	6.2	106.7	76	96.7	96.63859
74.6	116	5.22	107	70	7.4	101.5	77	97.5	97.46047
76.0	115	7.03	131	69	4.6	108.5	75	96.2	96.49960
75.8	106	4.67	125	82	4.9	105.5	70	95.1	95.57700
73.6	106	4.67	123	81	5.4	103.4	71	96.2	96.44693
75.6	98	3.78	115	85	4.4	100.5	75	95.5	95.53036
74.5	114	6.82	119	57	5.1	103.1	80	96.0	95.97664

Estimation of the material humidity using the example of a random sample of data shown in Table 1.

In Table 1, the maximum absolute inaccuracy of humidity monitoring by model (2) is < 0.6 and the relative error is $< 0.6\%$. To analyze the data, the correlation coefficient was used, which was equal to 0.9894. This result shows that the experimental and predicted values match well. The neural network model with error back-propagation algorithm has good performance and can explain the coincidence of 98.94% of the above experimental values and the values calculated by the model. Based on this, it can be concluded that the obtained artificial neural network can model and predict the change in humidity of the stillage during its drying.

The information-measurement system of the drum drying units

The information-measurement system is realized in the form of a separate program module integrated into the PPCS, which allows determining promptly in real time the humidity of dried stillage at the outlet of the drying unit.

The block diagram of the developed information-measurement system is shown in Fig. 4. The center of this system are knowledge and data bases. In the first case,

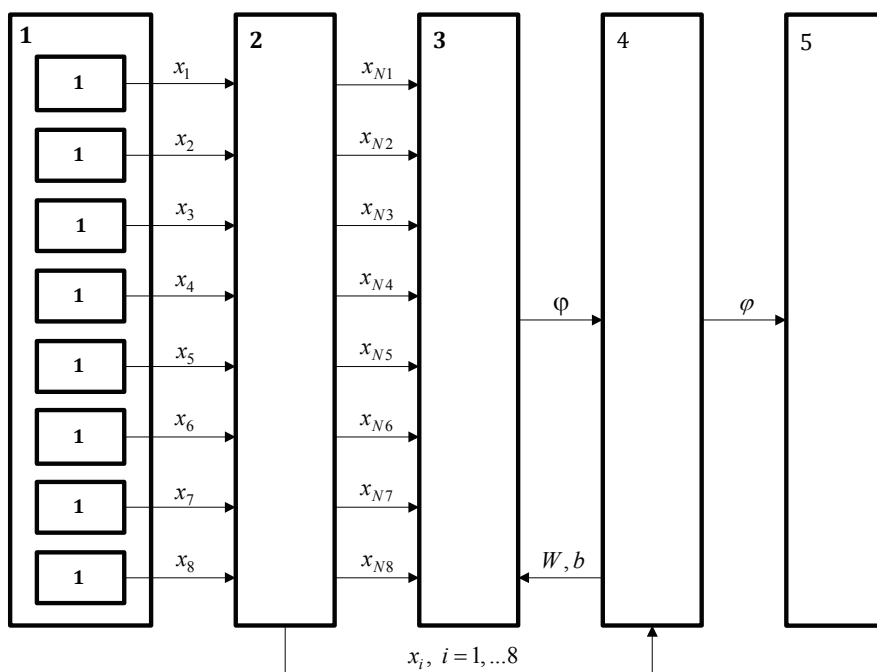


Fig. 4. Structural diagram of the IMS of the relative humidity of the material

it is supposed to locate a sufficient amount of information, which is needed to build analytics and decision making.

1. Drying unit of drum type.

1.1 – 1.8. Aggregate of primary measuring transducers of technological parameters of drying process.

2. Means of calculation of input variables.

3. Means of calculation of humidity.

4. Database.

5. Graphical and textual means of the information displaying.

6. Control system of the technological process.

The information-measurement system uses the frame model of the knowledge base [3], which contains the neural network model of the drying process in the DDU. The workflow is defined by the following key points: the humidity calculation module has primary knowledge from pre-collected data and knowledge bases. The latter are formed through neural training and augmented over time. Among the key criteria, the coefficient of normalization of primary information and the acceptable range of characteristics are highlighting. The primary measuring transducers located in the DDU request information through the PPCS: output product temperature, input product humidity, hot steam pressure, evaporation temperature, exhaust fans power, oxygen content in the air, load on the electric motor of the drying unit. The information obtained is also recorded in the database and then sent to the calculation module of humidity estimation. Here, the data are normalized and the calculation and analysis of the material humidity level is performed. The obtained results are recorded in the database. The results are transmitted to the PPCS. The operator of the PPCS can control the drying process in drying units equipped with the IMS on the monitor screen.

The proposed methodology of the IMS construction contains the following stages:

1. Creation of the system requirement taking into account the key control tasks.
2. Technological characteristics determination which have an effect on the level of the stillage relative humidity.
3. The realization of the data collection for the knowledge base about the stillage relative humidity.
4. Division of the information flows into the test and training components.
5. Defining the architecture of the neural training system.
6. Performing the verification operations regarding the adequacy of the applied model.
7. Development of the algorithmic support and the software.

The information base of the IMS is used to form a system of declarative type, in which the storage and the use of information flows for the work of a special module and of the system as a whole are performed through direct implementation in the PPCS.

The core of the IMS are the knowledge base (KB) and the database (DB).

In the IMS a network model of the KB is used. It contains neural network models of operational estimation of humidity in the process of the material drying in the drying unit. The knowledge here is represented in the following form:

$$S_r = \{x_n, W_{n,m_1}^{(1)}, W_{m_1,m_2}^{(2)}, W_{m_2,m_3}^{(3)}, W_{m_3}^{\text{out}}, b_{m_1}^{\text{in}}, b_{m_2}, b_{m_3}, b^{\text{out}}, c_{m_1}, c_{m_2}, c_{m_3}, f_1, f_2, f_3, f_4\},$$

where S is a network model; r is a network model number; x_n is a multitude of elements of the input layer of the network; $W_{n,m_1}^{(1)}$ is a connection matrix (synapse weights of the neurons of the first hidden layer), with the dimension $n \times m_1$; $W_{m_1,m_2}^{(2)}$ is a connection matrix (synaptic weights of the neurons of the second hidden layer), with the dimension $m_1 \times m_2$; $W_{m_2,m_3}^{(3)}$ is a connection matrix (synaptic weights of the neurons of the third hidden layer), with the dimension $m_2 \times m_3$; Σ_1 is a multitude of states of the neurons of the 1st hidden layer, here, the power of the multitude is determined by the calculation number of neurons of the 1st hidden layer equal to m_1 ; Σ_2 is a multitude of states of neurons of the 2nd hidden layer, here, the power of the multitude is determined by the calculation number of neurons of the 2nd hidden layer equal to m_2 ; Σ_3 is a multitude of states of neurons of the 3rd hidden layer, here, the power of the multitude is determined by the calculation number of neurons of the 3rd hidden layer equal to m_3 ; c_{m_1} is a multitude of neurons of the 1st hidden layer, the power of the multitude is equal to m_1 ; c_{m_2} is a multitude of neurons of the 2nd hidden layer, the power of the multitude is equal to m_2 ; c_{m_3} is a multitude of neurons of the 3rd hidden layer, the power of the multitude is equal to m_3 ; $W_{m_3}^{\text{out}}$ is a vector of links (vector of weight coefficients of the output layer); $b_{m_1}^{\text{in}}, b_{m_2}, b_{m_3}, b^{\text{out}}$ are the displacement vector for the 1-hidden layer, the displacement vector for the 2-hidden layer and the displacement vector for the output layer; f_1, f_2, f_3 are activation functions ReLu, f_4 is a linear function of the activation.

Conclusion

The use of the IMS of the DDU allows to perform estimation of the relative humidity of the distiller's grain in mode of the real time. The implementation of the IMS of the DDU for estimation and monitoring of material humidity in the process of drying in the drum dryer at Talvis JSC in Novaya Lyada allowed raising the output of quality product. Thus, the assigned technical task has been reached by obtaining a real-time operational assessment of the material humidity during the drying process to control this process in order to ensure the specified quality of the released product.

References

1. Lykov M.V. *Sushka v khimicheskoy promyshlennosti* [Drying in the chemical industry], Moscow: Khimiya, 1970, 432 p. (In Russ.)
2. Artemova S.V., Vu Chi Chiyen, Kamenskaya M.A. *Sposob otsenki vlazhnosti materiala v protsesse sushki v barabannoy sushil'noy ustanovke* [A method for assessing the moisture content of a material during drying in a drum drying installation], Russian Federation, 2022, Pat. № 2766517 (In Russ.)
3. Artemova S.V., Ladynin A.I., Shmeleva A.G., Vu Tri Chien, Kamenskaia M.A., Ryabchik T.A. Technological Processes Operational Assessment Frame Model in Automated Control Systems, *Proc. of IV International Conference on Control in Technical Systems*, St. Petersburg, 21-23 September 2021. St. Petersburg, 2021, pp. 27-29. doi: 10.1109/CTS53513.2021.9562783
4. Khaykin S. *Neyronnyye seti: polnyy kurs* [Neural networks: complete course], Moscow: Vil'yams, 2006, 1104 p. (In Russ.)
5. Gafarov F.M., Galimyanov A.F. *Iskusstvennyye neyronnyye seti i ikh prilozheniya* [Artificial neural networks and their applications], Kazan: Izdatel'stvo Kazanskogo universiteta, 2018, 121 p. (In Russ.)
6. Kumar A., Zhang Z.J., Lyu H. Object Detection in Real Time Based on Improved Single Shot Multi-Box Detector Algorithm, *EURASIP Journal on Wireless Communications and Networking*, 2020, vol. 2020, no. 204, pp. 1-18.: doi: 10.1186/s13638-020-01826-x
7. [Image segmentation]: TensorFlow Core. available at: <https://www.tensorflow.org/tutorials/images/segmentation> (accessed 15 January 2024).
8. Galushkin A.I. *Nejronnyye seti: osnovy teorii* [Neural networks: basic theory], Moscow: Gorjachaja liniya – Telekom, 2017, 496 p. (In Russ.)
9. Gromov Yu.Yu., Karasev P.I., Titov M.Yu., Sari F.A. [Comparison of fuzzy image processing methods], *Pribory i sistemy. Upravlenie, kontrol', diagnostika* [Devices and systems. Management, control, diagnostics], 2021, no. 7, pp. 55-61. doi: 10.25791/pribor.7.2021.1279 (In Russ., abstract in Eng.)
10. Ince T. Unsupervised Classification of Polarimetric SAR Image with Dynamic Clustering: An Image Processing Approach, *Advances in Engineering Software*, 2010, vol. 41, no. 4, pp. 636-646. doi: 10.1016/j.advengsoft.2009.12.004
11. Vinogradov S.Yu. [Component model of fuzzy clustering based on the c-means algorithm], *Matematicheskiye metody v tekhnike i tekhnologiyakh – MMTT* [Mathematical methods in engineering and technology – MMTT], 2014, no. 6(65), pp. 111-113. (In Russ., abstract in Eng.)
12. Mask R-CNN: architecture of a modern neural network for segmenting objects in images: Habr, available at: <https://habr.com/ru/articles/421299/> (accessed 15 January 2024).

Интеллектуальная информационно-измерительная система барабанной сушильной установки

С. В. Артемова¹, М. А. Каменская², П. И. Карасев¹,
Н. С. Ершов¹, Ву Чи Чие³, А. А. Доморникова¹

*Кафедры: КБ-1 «Защита информации» (1), karasev@mirea.ru;
КБ-6 «Приборы и информационно-измерительные системы» (3),
ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», Москва, Россия;
кафедра «Электроэнергетика» (2), ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия*

Ключевые слова: информационно-измерительная система, сушка, относительная влажность, нейронные сети, сетевая модель знаний.

Аннотация: Рассмотрена интеллектуальная информационно-измерительная система барабанной сушильной установки (БСУ). Приведена обобщенная структурная схема сушильной установки барабанного типа. Дано описание построения аналитической модели оперативного определения относительной влажности послеспиртовой барды в процессе ее сушки в БСУ. Модель представлена в виде обученной многослойной нейронной сети, имеющей архитектуру многослойного перцептрона, обученного по алгоритму обратного распространения ошибки. Данная модель является основой приведенного метода косвенного измерения, позволяющего определять влажность барды. Особое внимание уделено методике построения интеллектуальных информационно-измерительных систем и сетевой модели представления знаний.

Список литературы

1. Лыков, М. В. Сушка в химической промышленности / М. В. Лыков. – М. : Химия, 1970. – 432 с.
2. Пат. № 2766517 С1 РФ, МПК F26B 25/22. Способ оценки влажности материала в процессе сушки в барабанной сушильной установке / Артемова С. В., Ву Чи Чие, Каменская М. А. ; заявитель ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет». – № 2021112482 ; заявл. 29.04.2021; опубл. 15.03.2022, Бюл. № 8. – 12 с.
3. Technological Processes Operational Assessment Frame Model in Automated Control Systems / S. V. Artemova, A. I. Ladynin, A. G. Shmeleva, Vu Tri Chien, M. A. Kamenskaia, T. A. Ryabchik // Proc. of IV International Conference on Control in Technical Systems, St. Petersburg, 21 – 23 September 2021. St. Petersburg, 2021. – P. 27 – 29. doi: 10.1109/CTS53513.2021.9562783
4. Хайкин, С. Нейронные сети: полный курс: пер. с англ. / С. Хайкин. – 2-е изд. – М. : Вильямс, 2006. – 1104 с.
5. Гафаров, Ф. М. Искусственные нейронные сети и их приложения / Ф. М. Гафаров, А. Ф. Галимянов. – Казань : Изд-во Казанск. ун-та, 2018. – 121 с.
6. Kumar, A. Object Detection in Real Time Based on Improved Single Shot Multi-Box Detector Algorithm / A. Kumar, Z. J. Zhang, H. Lyu // EURASIP Journal on Wireless Communications and Networking. – 2020. – Vol. 2020, No. 204. – P. 1 – 18. doi : 10.1186/s13638-020-01826-x
7. Сегментация изображения: TensorFlow Core. – Текст: электронный. – URL: <https://www.tensorflow.org/tutorials/images/segmentation> (дата обращения: 15.01.2024).
8. Галушкин, А. И. Нейронные сети: основы теории / А. И. Галушкин. – М. : Горячая линия – Телеком, 2017. – 496 с.

9. Сравнение нечетких методов обработки изображений / Ю. Ю. Громов, П. И. Карасев, М. Ю. Титов, Ф. А. Сари // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. – 2021. – № 7 – С. 55 – 61. doi: 10.25791/pribor.7.2021.1279

10. Ince, T. Unsupervised Classification of Polarimetric SAR Image with Dynamic Clustering: An Image Processing Approach / T. Ince // Advances in Engineering Software. – 2010. – Vol. 41, No. 4. – P. 636 – 646. doi: 10.1016/j.advensoft.2009.12.004

11. Виноградов, С. Ю. Компонентная модель нечеткой кластеризации на основе алгоритма с-средних / С. Ю. Виноградов // Математические методы в технике и технологиях – ММТТ. – 2014. – № 6(65). – С. 111 – 113.

12. Mask R-CNN: архитектура современной нейронной сети для сегментации объектов на изображениях : Habr. – URL: <https://habr.com/ru/articles/421299/> (дата обращения: 15.01.2024).

Intelligentes Informations- und Messsystem der Trommeltrockner

Zusammenfassung: Es ist ein intelligentes Informations-Messsystem einer Trommeltrocknungsanlage (TTA) betrachtet. Es ist ein verallgemeinertes Blockdiagramm der Trommeltrocknungsanlage vorgestellt. Beschrieben ist der Aufbau eines analytischen Modells zur betrieblichen Bestimmung der relativen Feuchte von Nachalkoholschlempe während der Trocknung in einer Trocknungsanlage. Das Modell ist in Form eines trainierten mehrschichtigen neuronalen Netzwerks mit der Architektur eines mehrschichtigen Perzeptrons vorgestellt, trainiert unter Verwendung des Backpropagation-Algorithmus. Dieses Modell ist die Grundlage der oben genannten Methode der indirekten Messung, die es ermöglicht, den Feuchtigkeitsgehalt von Schlempe zu bestimmen. Besonderes Augenmerk ist auf die Methodik zum Aufbau intelligenter Informations- und Messsysteme und ein Netzwerkmodell der Wissensrepräsentation gelegt.

Système intelligent d'information et de mesure du séchoir à tambour

Résumé: Est examiné le système intelligent d'information et de mesure de l'unité de séchage à tambour (UST). Est cité un schéma structurel généralisé de l'installation de séchage à tambour. Est donnée une description de la construction d'un modèle analytique pour la détermination opérationnelle de l'humidité relative du barde post-alcool dans le processus de séchage dans UST. Le modèle se présente sous la forme d'un réseau neuronal multicouche apprentis, doté de l'architecture d'un perceptron multicouche formé à l'aide d'un algorithme d'inversion d'erreur. Ce modèle est à la base la méthode de mesure indirecte permettant de déterminer l'humidité de la barde. Une attention particulière est accordée à la méthodologie de la construction des systèmes intelligents d'information et de mesure et à un modèle de présentation des connaissances en réseau.

Авторы: *Артемова Светлана Валерьевна* – доктор технических наук, заведующий кафедрой КБ-1 «Защита информации», ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», Москва, Россия; *Каменская Мария Анатольевна* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Электроэнергетика», ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия; *Карасев Павел Игоревич* – кандидат технических наук, доцент кафедры КБ-1 «Защита информации»; *Ершов Никита Сергеевич* – преподаватель кафедры КБ-1 «Защита информации»; *Ву Чи Чжен* – аспирант кафедры КБ-6 «Приборы и информационно-измерительные системы», институт кибербезопасности и цифровых технологий; *Доморникова Анна Александровна* – студент, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», Москва, Россия.

ОЦЕНКА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ ЧАСТОТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ФИЛЬТРОВ НИЖНИХ ЧАСТОТ ПРИ ТЕСТИРОВАНИИ СИГНАЛОМ С РАВНОАМПЛИТУДНЫМ КОМПЛЕКСНЫМ РЯДОМ

С. С. Фролов, О. В. Худорожков, П. А. Павлов

Кафедра промышленной электроники и информационно-измерительной техники,
frolovsergey7@mail.ru, ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный
университет», Оренбург, Россия

Ключевые слова: автоматизированное измерение; измерение частотных характеристик; ЛЧМ-импульс; прямоугольный спектр; равноамплитудный косинусоидальный ряд; равноамплитудный комплексный спектр; равноамплитудный полином; свипирование.

Аннотация: Приведены результаты исследования минимального времени измерения частотных характеристик (ЧХ) фильтров нижних частот (ФНЧ) при воздействии сформированным цифровым способом фрагментом сигнала с ограниченным равноамплитудным комплексным спектром. Сравнительный анализ процессов измерения ЧХ ФНЧ Чебышева шестого порядка показал – время установления спектра отклика ФНЧ на сигнал с ограниченным равноамплитудным комплексным спектром значительно меньше времени свипирования частоты с помощью ЛЧМ-сигнала.

Введение

Работа связана с исследованием перспектив применения тестового сигнала с ограниченным равноамплитудным комплексным спектром [1] (рис. 1)

$$D_N(x) = \frac{\sin\{N x/2\}}{\sin\{x/2\}} = \begin{cases} \sum_{k=-0,5(N-1)}^{0,5(N-1)} e^{ikx} & \text{при } N = 2K + 1; \\ \sum_{k=-0,5N}^{0,5N-1} e^{i(2k+1)\frac{x}{2}} & \text{при } N = 2K \end{cases} \quad (1)$$

в автоматизированных измерительных системах ЧХ линейных четырехполюсников. Указанные системы востребованы при производстве и установке радиоэлектронных [2], измерительных [3], инфо- и телекоммуникационных систем [4]. В работе [1] функция (1) названа равноамплитудным полиномом (РАП).

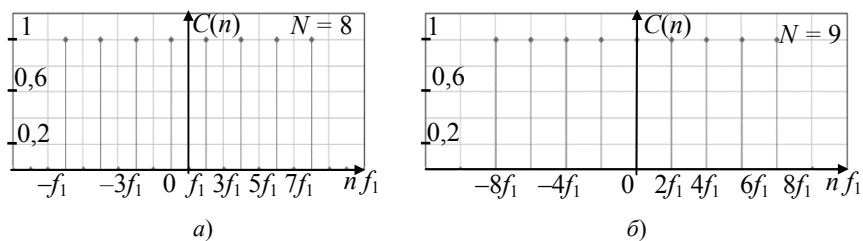


Рис. 1. Спектры комплексного ряда Фурье непрерывных РАП:
а – $N = 2K$; б – $N = 2K + 1$

Ранее установлено – при формировании целого числа периодов T_d дискретизованного фрагмента РАП (1), то есть с длительностью

$$T = N_p T_d, N_p = \{1, 2, 3, \dots\}, \quad (2)$$

и при целом числе отсчетов на одну волну

$$N_s = (T_d/N)/\Delta t = T_d F_{s,1}/N = 2, 3, 4, \dots, \quad (3)$$

эффекта растекания спектра [5, 6] не наблюдается (рис. 2), и он достаточно близок к линейчатому спектру непрерывного РАП (см. рис. 1). Имеет место лишь неравномерность менее 0,1 % обусловленная квантованием при разрядности $Nb \geq 12$.

Однако инерционность реакции фильтра (рис. 3) приводит к появлению составляющих спектра вне частот гармоник непрерывного РАП и грубому отклонению огибающей спектра отклика от ЧХ (рис. 4).

Распространенный простейший прием уменьшения дефектов (см. рис. 4) – растекания спектра и отклонения его от установившегося – увеличение длительности анализируемого фрагмента. Но для достижения заметного эффекта требуется от одного до нескольких десятков периодов, что существенно увеличит время анализа. Также точность измерения амплитудно-частотных характеристик (АЧХ) существенно зависит и от длительности ЛЧМ-импульса.

Цель работы – уменьшение времени измерения ЧХ при тестировании ФНЧ сигналом РАП, обусловленного инерционностью установления спектра, а также сравнение времени анализа с длительностью свипирования ЛЧМ-импульсом.

В работе не рассматривались полосовые фильтры, режекторные и фильтры верхних частот.

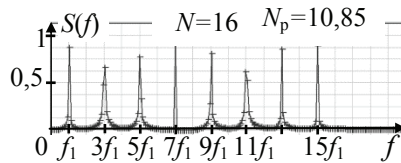


Рис. 2. Эффект растекания спектра при нецелом числе периодов

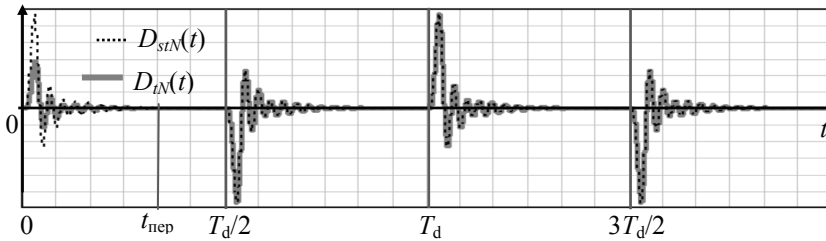


Рис. 3. Неустановившийся D_{tN} и установившийся D_{stN} отклики на РАП

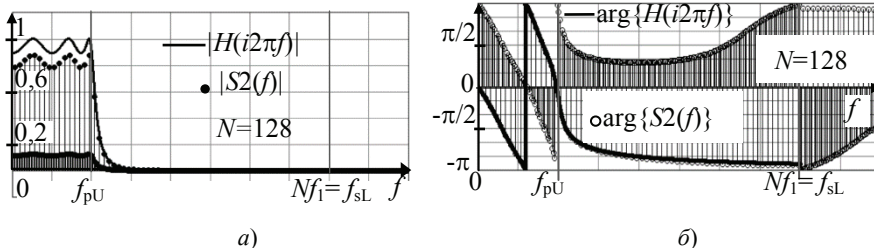


Рис. 4. ДПФ отклика ФНЧ-6 с учетом переходного процесса на фоне частотных характеристик при четном N :

a – амплитудный спектр на фоне АЧХ, b – фазовый спектр на фоне ФЧХ

Измерения частотных характеристик с учетом инерционности фильтра

Переходной процесс отклика на РАП рассмотрим на примере ФНЧ Чебышева (рис. 5) с параметрами ЛАЧХ (рис. 6, а)

$$H_0 = 0 \text{ дБ}, \quad \Delta H = 1 \text{ дБ}, \quad H_s = 60 \text{ дБ}, \quad f_{sL} = 4f_{pU}, \quad (4)$$

передаточная функция (ПФ) каждого звена которого описывается выражением

$$H_{2i}(p) = \frac{a_{0,i}\omega_c^2}{b_{2,i}p^2 + b_{1,i}\omega_c p + b_{0,i}\omega_c^2}, \quad i = \{0, 1, 2\}, \quad \omega_c = 2\pi f_{pU}. \quad (5)$$

По методике [7] рассчитаны порядок ФНЧ $n_f = 6$ и параметр ε_p (см. рис. 6, б), затем функцией $\text{cheby}(n_f, \varepsilon_p)$ MathCAD – коэффициенты ПФ (5) звеньев.

Операторным методом рассчитана импульсная характеристика (ИХ) $h(t)$ ФНЧ-6 и переходной процесс $D_{tN}(t)$ (см. рис. 3, сплошная линия) интегралом свертки

$$D_{tN}(t) = \int_0^t D_N(\tau)h(t-\tau)d\tau = \begin{cases} \sum_{n=-K}^{K-1} \sum_{j=0}^{n_f-1} A_j \frac{e^{i(2n+1)2\pi f_1 t} - e^{p_j t}}{i(2n+1)2\pi f_1 - p_j}, & N = 2K; \\ \sum_{n=-K}^K \sum_{j=0}^{n_f-1} A_j \frac{e^{i(2n)2\pi f_1 t} - e^{p_j t}}{i(2n)2\pi f_1 - p_j}, & N = 2K + 1 \end{cases} \quad (6)$$

при:

– $t \in [0, N_p T_d]$ для разных $N_p \geq 3$;

– поглощению спектром РАП (см. рис. 6, б) границ полос АЧХ (f_{pU} и f_{sL})

$$N f_1 \geq f_{sL}; \quad (7)$$

– условия – за полпериода T_d переходной процесс успевает установиться

$$0,5 T_d > 5 / \min\{|\alpha_j|\} \Rightarrow 0,5 / f_1 > 5 / \min\{|\alpha_j|\} \Rightarrow 0,5 N / f_{sL} > 5 / \min\{|\alpha_j|\} \Rightarrow N > 10 f_{sL} / \min\{|\alpha_j|\}. \quad (8)$$

В выражении переходного процесса (6) и в условии (8):

– A_j, p_j – коэффициенты вычетов и полюса передаточной функции ФНЧ-6;

– α_j – действительные части полюсов p_j .

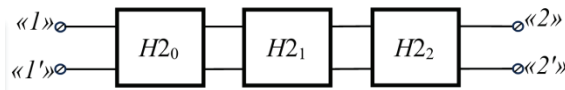


Рис. 5. Структурная схема ФНЧ

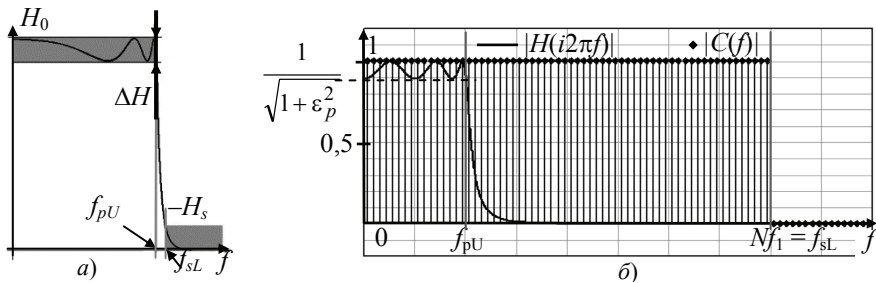


Рис. 6. Параметры ЛАЧХ ФНЧ (а), АЧХ ФНЧ-6 на фоне спектра РАП (б)

Для ФНЧ-6 с параметрами (4) неравенство (8) выполнимо при $N > 102$.

Процесс (6) сравнили с установившейся составляющей реакции на РАП D_{stN} (см. рис. 3, точечная линия), рассчитанной суммой комплексного ряда Фурье

$$D_{stN}(t) = \begin{cases} \sum_{k=-0,5N}^{0,5(N-1)} H\{i(2n+1)2\pi f_1\} e^{i(2n+1)2\pi f_1 t} & \text{при } N = 2K; \\ \sum_{k=-0,5(N-1)}^{0,5(N-1)} H\{i(2n)2\pi f_1\} e^{i(2n)2\pi f_1 t} & \text{при } N = 2K + 1. \end{cases} \quad (9)$$

Расчеты (6), (9) выполнены:

- при разных значениях $N = \{128, 256, 512, 768, 1024\}$;
- разных комбинациях границ спектра и полосы задерживания (ПЗ)

$$Nf_1 = \{f_{sL}, 1,5f_{sL}, 2f_{sL}\}. \quad (10)$$

Сверка D_{tN} и D_{stN} показала – переходные процессы успокаиваются за время

$$t_{\text{пер}} < 0,5T_d, \quad (11)$$

следующие пульсации D_{tN} периодически повторяются (см. рис. 3).

Очевидно – отсчеты ДПФ от D_{tN} «не впишутся» в ЧХ (см. рис. 4 и 7).

Исправить спектры пробуем не ростом длительности РАП, а исключением из ДПФ интервала переходного процесса с запасом. Итог – для отсчетов D_{tN} на

$$t \in [T_d, N_p T_d] \quad (12)$$

отличия ДПФ переходного процесса от ЧХ при частотах спектра незаметны (рис. 8 и 9). Результаты детальной оценки отличий показаны ниже.

Итого, минимальное число периодов РАП для анализа ЧХ данного ФНЧ-6

$$N_{p,\min} = 2. \quad (13)$$

Кроме рассмотренного ФНЧ-6 выполнены аналогичные расчетные эксперименты для ФНЧ 1-го, 2-го и 4-го порядков при разных соотношениях между границами полос f_{pU} и f_{sL} с аналогичными результатом.

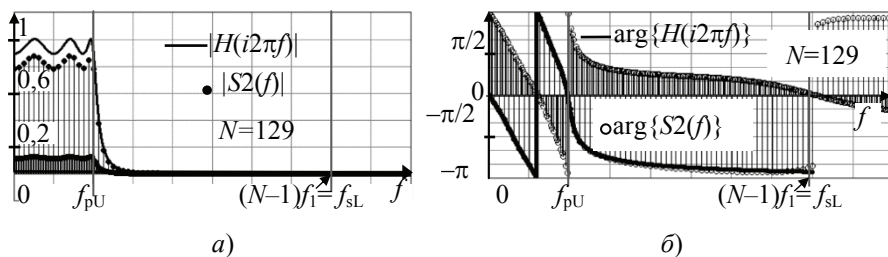


Рис. 7. ДПФ отклика ФНЧ-6 с учетом переходного процесса на фоне частотных характеристик при нечетном N :

a – амплитудный спектр на фоне АЧХ, b – фазовый спектр на фоне ФЧХ

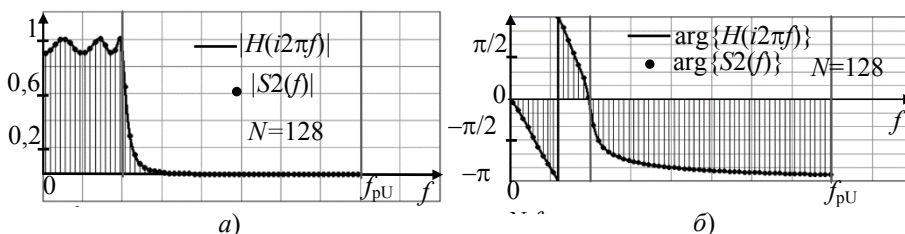


Рис. 8. ДПФ установившейся реакции ФНЧ-6 на фоне ЧХ:

a – АЧХ и амплитудный спектр; b – ФЧХ и фазовый спектр

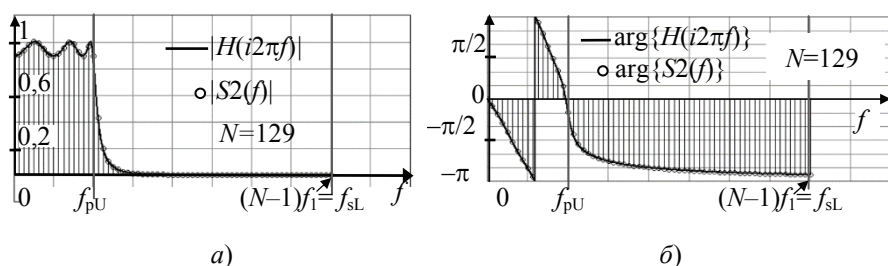


Рис. 9. ДПФ установившейся реакции ФНЧ-6 на фоне ЧХ при нечетном числе N :
 а – амплитудный спектр на фоне АЧХ, б – фазовый спектр на фоне ФЧХ

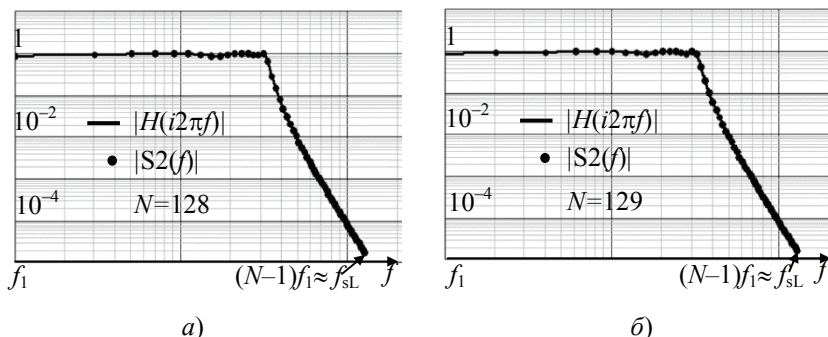


Рис. 10. Амплитудные спектры отклика ФНЧ-6 на РАП на фоне ЛАЧХ:
 а – амплитудный спектр на фоне АЧХ, б – фазовый спектр на фоне ФЧХ

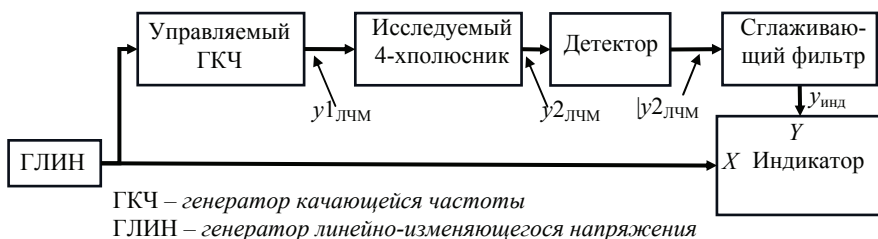


Рис. 11. Упрощенная структура измерителя АЧХ свипированием

Приемлемое сходство амплитудного спектра отклика и АЧХ имеет место и за пределами полосы пропускания (рис. 10), при $f_{pU} < f < f_{sL}$.

Анализ времени измерения АЧХ методом свипирования

Сравним время анализа ЧХ посредством РАП и ЛЧМ-сигнала (рис. 11).

Точность получения «импульса» АЧХ $u_{инд}$ (рис. 12, б) связана с соотношением длительностей свипирования T_{swp} и переходной характеристики ФНЧ [8 – 10]. С последней в статье коррелирована частота РАП f_1 (8). Моделированием в MathCAD исследуем эту взаимосвязь и определим минимальное T_{swp} , при котором погрешность измерения АЧХ – не выше 0,1 %.

В исследованиях применен типовой ЛЧМ-сигнал

$$y^1_{ЛЧМ}(t) = Y_m \sin \left(\omega_0 t + \frac{\mu t^2}{2} \right), Y_m = 1, \quad (14)$$

где

$$\mu = \Delta\omega / T_{swp} = 2\pi f_{sL} / T_{swp}, \quad (15)$$

а частота несущей $\omega_0 = 0$ – так целесообразней при анализе АЧХ ФНЧ.

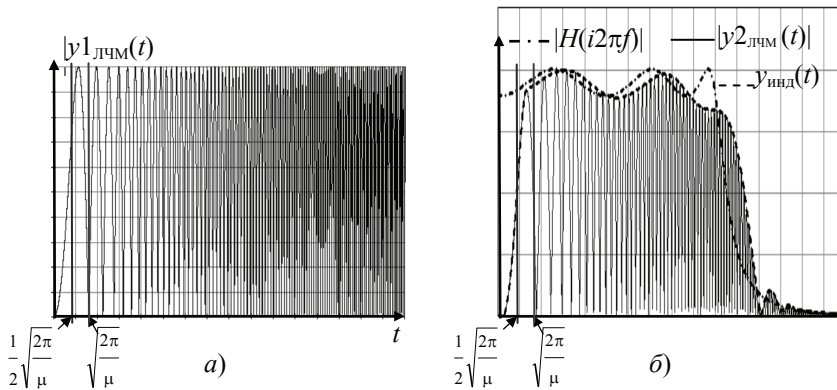


Рис. 12. Модуль ЛЧМ-сигнала (а), модуль реакции на него и АЧХ (б)

Функции индикатора $y_{\text{инд}}(t)$ моделировали исходя из допущения – детектор и сглаживающий фильтр (см. рис. 11) функционируют идеально без дефектов, то есть диаграммы $y_{\text{инд}}(t)$ – огибающая модуля отклика $|y2_{\text{ЛЧМ}}(t)|$ (см. рис. 12, б). Саму функцию отклика получили интегралом свертки

$$y2_{\text{ЛЧМ}}(t) = \int_0^t \sin(0,5\mu\tau^2) h_{\text{лф}}(t-\tau) d\tau \Rightarrow \quad (16)$$

$$\Rightarrow y2_{\text{ЛЧМ}}(t) = \sum_{k=0}^{n_f-1} \left(A_k \int_0^t \left\{ e^{p_k(t-\tau)} \sin(0,5\mu\tau^2) \right\} d\tau \right), \quad (17)$$

где $n_f=6$ – порядок фильтра; p_k – комплексно-сопряженные собственные частоты, A_k – вычеты ИХ, то же комплексно-сопряженные.

Эмпирически установлено – для MathCAD форма (17) более оптимальна по совокупности критериев скорости вычисления, сходимости и простоты формулы.

Все экстремумы интервала $t \in [0, T_{\text{свр}}]$ определяли численным решением

$$y2'_{\text{ЛЧМ}}(t_{\text{extr},k}) = 0 \quad (18)$$

с помощью функции программы MathCAD

$$t_{\text{extr},k} \leftarrow \text{root}[y2'_{\text{ЛЧМ}}(t0), t0, t1, t2], \quad (19)$$

вставленной в *многоцикличную программу*.

Первый ненулевой экстремум $t_{\text{extr},1}$ определялся на интервале

$$[t1, t2] = \left[\frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\pi}{\mu}}, \sqrt{\frac{2\pi}{\mu}} \right], \quad (20)$$

где $t2$ – второй ноль функции (14) (см. рис. 12, а). На диаграмме $|y2_{\text{ЛЧМ}}(t)|$ (см. рис. 12, б) первый ненулевой экстремум так же находится между $t1$ и $t2$, как и экстремум $y1_{\text{ЛЧМ}}(t)$. В расчетных экспериментах указанная ситуация наблюдалась при любых соотношениях между частотой $f_{\text{рл}}$ и временем свипирования $T_{\text{свр}}$.

Начальное приближение $t0$ – середина интервала $[t1, t2]$. Для поиска каждого следующего k -го экстремума границы интервала поиска изменяем так:

- начало следующего k -го интервала – конец предыдущего – $t1 = t2$;
- изначально концу интервала ставим в соответствие k -й ноль $y1_{\text{ЛЧМ}}(t)$ (14)

$$t_2 = \sqrt{\frac{k2\pi}{\mu}}; \quad (21)$$

– если при текущем значении t_2 не выполняется условие

$$y_{2'ЛЧМ}(t_1) y_{2'ЛЧМ}(t_2) < 0 \quad (22)$$

расширяем интервал

$$t_2 = t_2 + 0,1 \left\{ \sqrt{\frac{(k+1)2\pi}{\mu}} - \sqrt{\frac{k2\pi}{\mu}} \right\} \quad (23)$$

до невыполнения (22). При коррекции (23) «перебросов» за значение $\sqrt{(k+1)2\pi/\mu}$ не наблюдалось.

Для расчета производной в (19) и (22) продифференцирована функция (17)

$$y_{2'ЛЧМ}(t) = \sum_{k=0}^{n_f-1} \left(A_k p_k \int_0^t \left\{ e^{p_k(t-\tau)} \sin(0,5\mu\tau^2) \right\} d\tau \right). \quad (24)$$

Окончательно функция огибающей $y_{инд}(t)$ (рис. 12, б) получена по принципу:

– на интервале $t \in [0, t_{extr,1}]$ огибающая повторяет первую «квази-четверть волны» отклика (17) на ЛЧМ-импульс

$$y_{инд}(t) = y_{2ЛЧМ}(t); \quad (25)$$

– на интервале $t \in (t_{extr,1}, T_{swp}]$ это функция интерполяции MathCAD

$$y_{инд}(t) = \text{interp}(Y_2, t_{extr}, y_{2extr}, t), \quad (26)$$

соединяющая экстремумы реакции на ЛЧМ импульс $(t_{extr,k}, y_{2extr,k})$, где

$$y_{2extr,k} = |y_{2ЛЧМ}(t_{extr,k})|. \quad (27)$$

Массив Y_2 – результат одной из функций сплайнов программы MathCAD

$$Y_2 = \text{lspline}(t_{extr}, y_{2extr}). \quad (28)$$

Эксперименты выполнены при $\Delta f = f_{s,L} = 128f_1$, при времени свипирования

$$T_{swp} = \{5T_d, 15T_d, 50T_d, 100T_d, 150T_d, 500T_d\}, \quad (29)$$

что соответствует базе $B = T_{swp}\Delta f = \{640, 1920, 6400, 12800, 19200, 64000\}$.

На рисунке 13 показаны некоторые результаты анализа. Если не принимать во внимание начальный участок от 0 до первого экстремума $f_{extr,1}$, визуальная огибающая не отличается от АЧХ только при $T_{swp} \geq 500T_d$ (см. рис. 13, в).

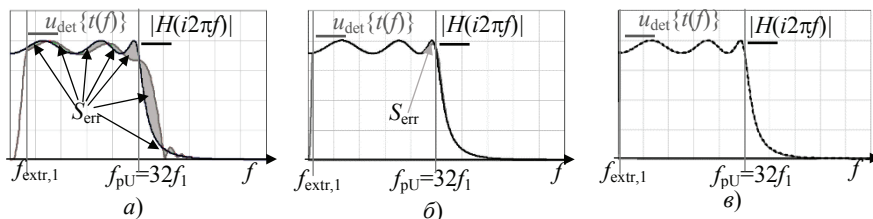


Рис. 13. Отклики ФНЧ-6 на ЛЧМ-сигнал на фоне расчетной АЧХ:
 а – $B=640$, $T_{swp}=5T_d$; б – $B=6400$, $T_{swp}=50T_d$; в – $B=64000$, $T_{swp}=500T_d$

Погрешности аппроксимации АЧХ при помощи РАП и ЛЧМ сравним сопоставлением суммарных площадей областей ошибки S_{err} , ограниченных кривой расчетной АЧХ и аппроксимирующими огибающими (рис. 13, 14).

При свипировании при базе $B = 640$ области ошибки хорошо заметны (см. рис. 13, а), при $B = 6400$ видна только одна область (см. рис. 13, б).

При аппроксимации АЧХ спектром РАП области ошибки S_{err} образованы кривой АЧХ и ломаной огибающей спектра (см. рис. 14, а – при четном N , см. рис. 14, б – нечетном N). Представлено при $N < 102$ для лучшей наглядности.

Оценка площадей областей ошибки S_{err} выполнена методом трапеций при соотношении между границами спектра РАП и АЧХ – $Nf_1 = f_{sL} = \Delta f$.

При ЛЧМ шаг трапеции по частоте – $hf = f_1/100$, по времени – $h_t = 0,01 T_{\text{swp}}/N$.

При выводе выражения ошибки интервал $0, \dots, f_{\text{extr},1}$ в расчет не принимался

$$\delta_{\text{ЛЧМ},S} = \left\{ \sum_{L=1}^{N_{\text{swp}}} 0,5 |S_{\text{АЧХ},L} - S_{\text{swp},L}| \right\} / \sum_{L=1}^{N_{\text{swp}}} S_{\text{АЧХ},L}, \quad (30)$$

где $N_{\text{swp}} = (f_{sL} - f_{\text{extr},1})/hf$ – число трапеций; $S_{\text{АЧХ},L}$ – площадь трапеции АЧХ с индексом L

$$S_{\text{АЧХ},L} = 0,5hf \{ |H(i2\pi\{f_{\text{extr},1} + Lhf\})| + |H(i2\pi\{f_{\text{extr},1} + (L-1)hf\})| \},$$

$S_{\text{swp},L}$ – площадь трапеции с номером L под линией $y_{\text{инд}}(t)$

$$S_{\text{swp},L} = 0,5hf \{ y_{\text{инд}}(2\pi f_{\text{extr},1}/\mu + Lh_t) + y_{\text{инд}}(2\pi f_{\text{extr},1}/\mu + (L-1)h_t) \}.$$

Оценки (30) выполнены при шести значениях времени свипирования T_{swp} (29), построена графическая зависимость в логарифмическом масштабе (рис. 15).

Для оценки ошибки при использовании РАП площадь под ломаной его амплитудного спектра разбита на «грубые» трапеции (см. рис. 14). Длины оснований k -й трапеции – модули спектра РАП $|S2(f_k)|$ и $|S2(f_{k+1})|$, высоты – $h = 2f_1$. Но у первой трапеция при четном N высота в два раза меньше – $h = f_1$ (рис. 14, а).

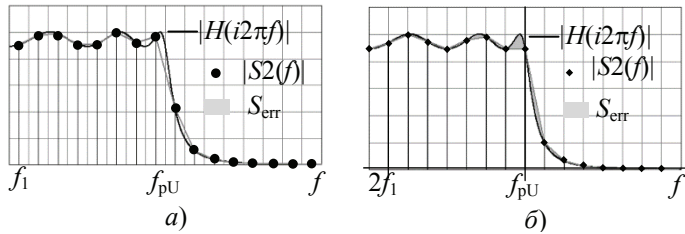


Рис. 14. Площади ошибок при тестировании посредством РАП:
а – $N = 64$; б – $N = 65$

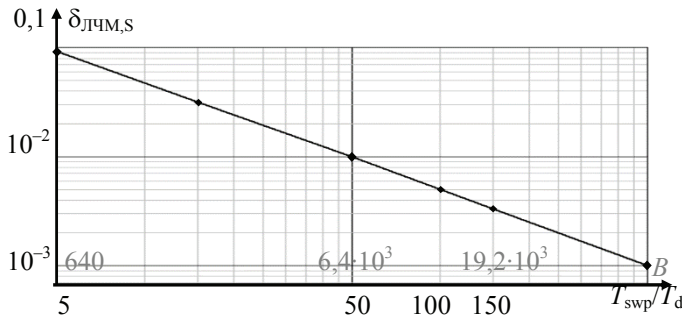


Рис. 15. Ошибка анализа АЧХ свипированием при разной длительности

Амплитудно-частотную характеристику разбиваем чаще. Одной трапеции спектра РАП соответствует 200 фигур АЧХ, а первой при четном $N = 100$, то есть высота трапеций АЧХ $h_f = 0,01 f_1$.

Оценка погрешности при использовании РАП выполнена по принципу

$$\delta_{\text{РАП}} = \frac{\sum_k |S_{\text{АЧХ},k} - S_{\text{РАП},k}|}{\sum_k S_{\text{АЧХ},k}}. \quad (31)$$

Выражения для элементарных площадей в (31) при четных N (см. рис. 14, а):
– при $k = 0$

$$S_{\text{АЧХ},0} = \sum_{L=0}^{99} (K(f_{L+1}) + K(f_L)) \frac{h_f}{2},$$

$$S_{\text{РАП},0} = \{|S2(f_1)| + K(0)\} \frac{f_1}{2};$$

– при $k = 0 \dots 0,5N - 2$

$$S_{\text{АЧХ},k} = \sum_{L=0}^{199} \{K(f_k + f_{L+1}) + K(f_k + f_L)\} \frac{h_f}{2},$$

$$S_{\text{РАП},k} = \{|S2(f_{k+1})| + |S2(f_k)|\} f_1.$$

Здесь $f_L = h_f L$, $f_k = (2k + 1)f_1$, $K(f) = |H(i2\pi f)|$ – функция АЧХ.

При нечетных N (см. рис. 14, б)

$$S_{\text{АЧХ},k} = \sum_{L=0}^{199} \{K\{f_k + f_{L+1}\} + K(f_k + f_L)\} \frac{h_f}{2},$$

$$S_{\text{РАП},k} = \{|S2(f_{k+1})| + |S2(f_k)|\} f_1,$$

где $f_k = 2kf_1$, $k = 0 \dots 0,5(N - 1) - 1$.

Оценено при $N = \{64, 65, 128, 129, 256, 255, 512, 513, 1024, 1025\}$ (рис. 16).

График показывает, что погрешность измерения с помощью ЛЧМ соизмерима с погрешностью аппроксимации спектром РАП (при $N \geq 128$) при времени свипирования, соответствующем 50 периодам РАП, что в 25 раз больше.

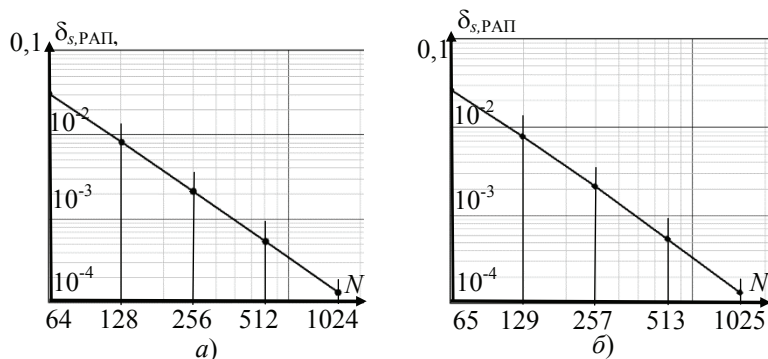


Рис. 16. Ошибка анализа АЧХ с помощью РАП при четном (а) и нечетном (б) N

Заключение

При анализе частотных характеристик с помощью равноамплитудного полинома с погрешностью менее 1 % требуется время измерения на порядок меньше, чем время свипирования. При измерении частотных характеристик узлов звуковых систем – это доли секунды. Полученные результаты полезны при разработке более быстродействующих автоматизированных систем анализа частотных характеристик фильтров нижних частот. Диапазон частот анализа зависит от ограничений на частоту дискретизации, связанной с максимальной тактовой частотой микропроцессорной системы формирования равноамплитудного полинома и вычисления дискретного преобразования Фурье.

Список литературы

1. Фролов, С. С. Разработка методов повышения точности информационно-измерительных систем параметров амплитудно-фазочастотных характеристик : дис. ... канд. техн. наук : 05.11.16 / Фролов Сергей Сергеевич. – Самара, 2008. – 192 с.
2. Пат. 2025899 Российская Федерация, МПК H04B 3/46. Устройство для контроля и настройки амплитудно-частотных характеристик / К. А. Семенов, В. А. Марков, В. П. Шаров, С. Н. Булкин, В. В. Зинковский, В. Б. Турчаков, А. Н. Маринич, Е. В. Комиссаров, В. И. Баландин, В. А. Шалаев ; заявитель Ленингр. высшее инж. морское училище им. адм. С. О. Макарова ; патентообладатель Гос. морская акад. им. адм. С.О. Макарова. – № 4676485/09 ; заявл. 11.04.1989 ; опубл. 30.12.1994, Бюл. № 36. – 15 с.
3. Пат. 2721018 Российская Федерация, МПК G01R 27/28. Способ контроля амплитудно-частотной характеристики фильтра / Ю. Н. Цыбин ; заявитель и патентообладатель АО «Научно-исследовательский институт командных приборов». – № 2019108858 ; заявл. 26.03.2019 ; опубл. 15.05.2020, Бюл. № 14. – 7 с.
4. Петросьянц, В. В. Автоматизация процесса снятия амплитудно-частотных характеристик электронных устройств / В. В. Петросьянц, А. Д. Бурьндина // Молодой ученый. Технические науки. – 2017. – № 22 (156). – С. 65 – 68.
5. Спектральный анализ ограниченных во времени сигналов. Эффект растекания спектра. – Текст электрон. / Ресурс DSPLIB.org. – URL: https://ru.dsplib.org/content/spectral_leakage/spectral_leakage.html (дата обращения: 02.09.2023).
6. Сергиенко, А. Б. Цифровая обработка сигналов / А. Б. Сергиенко. – СПб. : Питер, 2002. – 608 с.
7. Расчет аналогового нормированного фильтра. Постановка задачи и способы аппроксимации АЧХ идеального нормированного ФНЧ. – Текст электронный / Ресурс DSPLIB.org // – URL: <http://www.dsplib.ru/content/filters/ch2/ch2.html> (дата обращения 10.07.2023).
8. Прибор для исследования амплитудно-частотных характеристик X1-40. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. – Текст электрон.– М. : ВО «МАШПРИБОРИНТОРГ», 1980. – 102 с. –URL : <https://www.qrz.ru/schemes/detail/12917.html> (дата обращения: 02.09.2023).
9. Прибор для исследования амплитудно-частотных характеристик X1-42. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. – Текст электрон. – URL :https://www.astena.ru/DOWNLOAD/x1-42_teh.zip (дата обращения: 02.09.2023).
10. Прибор для исследования амплитудно-частотных характеристик X1-55. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. – Текст электрон. – URL : <https://www.astena.ru/DOWNLOAD/x1-55.zip> (дата обращения: 02.09.2023).

Evaluation of the Performance of Measuring the Frequency Characteristics of Low-Pass Filters when Testing a Signal with an Equal-Amplitude Complex Series

S. S. Frolov, O. V. Khudorozhkov, P. A. Pavlov

*Department of Industrial Electronics and Information Measuring Technology,
frolovsergey7@mail.ru, Orenburg State University, Orenburg, Russia*

Keywords: automated measurement; measurement of frequency responses; Chirp pulse; rectangular spectrum; equal-amplitude cosine series; equal-amplitude complex spectrum; equal-amplitude polynomial; sweep.

Abstract: The article presents the results of a study of the minimum time for measuring the frequency responses (FR) of low-pass filters (LPF) when exposed to a digitally method generated fragment of a signal with a limited equal-amplitude complex spectrum (LEACS). A comparative analysis of the processes for measuring the frequency response of a Chebyshev low-pass filter of the sixth order showed that the time to establish the spectrum of the low-pass filter response to the SRCS is significantly less than the sweep time when using a chirp-signal.

References

1. Frolov S.S. *PhD of Doctor's thesis (Eng.)*, Samara, 2008, 192 p. (In Russ.)
2. Semenov K.A., Markov V.A., Sharov V.P., Bulkin S.N., Zinkovsky V.V., Turchakov V.B., Marinich A.N., Komissarov E.V., Balandin V.I., Shalaev V.A. *Ustroystvo dlya controla i nastroyki amplitudno-chastotnich charakteristik* [Device for monitoring and adjusting amplitude-frequency characteristics], Russian Federation, 1994, Pat. 2025899 (In Russ.).
3. Tsybin Yu. N. *Sposob controla amplitudno-chastotnich charakteristik filtra* [Method for monitoring the amplitude-frequency response of a filter], Russian Federation, 2020, Pat. 2721018 (In Russ.).
4. Petrosyants V.V., Buryndina A.D. [Automation of the process of taking amplitude-frequency characteristics of electronic devices], *Molodoy uchenyy. Tekhnicheskkiye nauki* [Young Scientist. Technical Sciences], 2017, no. 22(156), pp. 65-68. (In Russ., abstract in Eng.)
5. Available at: https://ru.dsplib.org/content/spectral_leakage/spectral_leakage.html (accessed 10 September 2023).
6. Sergiyenko, A.B. *Tsifrovaya obrabotka signalov* [Digital signal processing], St. Petersburg, 2002, 608 p. (In Russ.)
7. Available at: <http://www.dsplib.ru/content/filters/ch2/ch2.html> (accessed 10 July 2023).
8. Available at: <https://www.qrz.ru/schemes/detail/12917.html> (accessed 02 September 2023).
9. Available at: https://www.astena.ru/DOWNLOAD/x1-42_teh.zip (accessed 02 September 2023).
10. Available at: <https://www.astena.ru/DOWNLOAD/x1-55.zip> (accessed 02 September 2023).

Bewertung der Messleistung der Frequenzeigenschaften von Tiefpassfiltern beim Testen durch Signal mit einer gleichamplituden-komplexen Reihe

Zusammenfassung: Es sind die Ergebnisse der Studie über die Mindestzeit für die Messung der Frequenzcharakteristik (FC) von Tiefpassfiltern (TPF) unter dem Einfluss eines digital erzeugten Signalfragments mit einem Gleich-Amplituden-Komplexspektrum (SORX) vorgestellt. Die vergleichende Analyse der Messverfahren des Tschebyscheff-NF-LF-LCF-Antwortspektrums sechster Ordnung hat gezeigt, dass die Zeit für die Einstellung des NF-Antwortspektrums auf SORX viel kürzer ist als die Zeit für die Frequenzabtastung mit Hilfe eines TPF-Signals.

Évaluation des performances de mesure des caractéristiques de fréquence des filtres de basses fréquences lors du test du signal avec une série complexe à amplitude égale

Résumé: Sont cités les résultats d'une étude du temps de mesure minimal des caractéristiques de fréquence (CF) des filtres de basses fréquences (FBF) lorsqu'ils sont exposés à un fragment numérique d'un signal à spectre complexe à amplitude égale limitée (SCAEL). L'analyse comparative des processus de mesure de CF FBF de Tchebyshev du sixième ordre a montré que le temps d'établissement du spectre de réponse de la FBF au SCAEL est beaucoup moins long que le temps de balayage de la fréquence à l'aide de la modulation de fréquence linéaire de signal.

Авторы: *Фролов Сергей Сергеевич* – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной электроники и информационно-измерительной техники; *Худорожков Олег Викторович* – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой промышленной электроники и информационно-измерительной техники; *Павлов Павел Александрович* – студент, ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный университет», Оренбург, Россия.

АЛГОРИТМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ОБОБЩЕННОГО ЗАКОНА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭРЛАНГА ВТОРОГО ПОРЯДКА

И. С. Дегтярев, М. А. Перегудов, Р. Ю. Колмыков, А. С. Колмыкова

*Военный учебно-научный центр военно-воздушных сил
«Военно-воздушная академия» имени профессора Н. Е. Жуковского
и Ю. А. Гагарина», romanKolmykov@gmail.com; Воронеж, Россия*

Ключевые слова: алгоритм; время перехода; интенсивности переходов; закон распределения Эрланга; полумарковский процесс.

Аннотация: Особенностью обобщенного закона распределения Эрланга является задание более чем одной интенсивности перехода между состояниями. Существующий способ вычисления интенсивностей переходов через среднее время имеет высокую точность при значительном времени вычисления, что не позволяет проводить расчеты в режиме реального времени. Дано описание альтернативного алгоритма нахождения интенсивностей перехода между состояниями полумарковской цепи по заданному среднему времени. В результате применения предлагаемого алгоритма получен прирост производительности в несколько раз по сравнению с существующим, при этом скорость работы практически не зависит от заданной точности вычислений. Данный алгоритм может применяться и в других задачах, использующих полумарковские цепи, где вместо интенсивностей перехода задаются средние времена.

Введение

Для моделирования входящего потока заявок в задачах телекоммуникации, а также при решении транспортных задач в основном применяется обобщенный закон распределения Эрланга, поскольку при его использовании теоретические результаты хорошо согласуются с эмпирическими [1 – 3]. Ряд авторов утверждает, что с помощью обобщенного закона Эрланга можно аппроксимировать практически любое распределение случайной величины [4, 5]. Данный закон распределения используется в полумарковских цепях, где переходы между состояниями подчиняются непоказательному закону распределения. Такие цепи используются, например, при моделировании радиосвязи [6], а также в модели функционирования информационно-технического средства (ИТС), приведенной в [7]. Решение полумарковской цепи осуществляется путем приведения ее к марковской [8] и дальнейшего решения системы уравнений Колмогорова. При этом необходимо знать интенсивности переходов между состояниями для закона распределения (*далее* – интенсивности переходов). Однако существует ряд задач, в которых вместо интенсивностей даны средние времена перехода между состояниями полумарковской цепи (*далее* – средние времена перехода) [7, 9]. С учетом этого решение полумарковской цепи осуществляется в три этапа: нахождение интенсивностей переходов по заданным средним временам; преобразование полумарковской цепи в марковскую, используя полученные интенсивности переходов; решение системы уравнений Колмогорова для полученной марковской цепи. Данный алгоритм реализован в программном комплексе оценки соотношения сил противоборст-

вующих формирований при планировании общевойскового боя «Стронций» для моделирования функционирования ИТС [10]. Одно из требований, предъявляемых в процессе разработки к комплексу – возможность проводить моделирование в режиме времени, близком к реальному. Для этого необходимо провести оптимизацию всех модулей программного комплекса. При этом одним из узких мест является модуль определения интенсивностей переходов. Нахождение интенсивностей осуществляется численно, путем их перебора в целях определения максимума плотности обобщенного закона распределения для заданного среднего времени. При увеличении точности определения интенсивностей повышается длительность такого преобразования. При этом для требуемой точности комплекс не способен моделировать в режиме реального времени. Поэтому требуется получить аналитическое решение задачи определения интенсивностей переходов обобщенного закона распределения Эрланга второго порядка (ОЗРЭ ВП) по известному среднему времени перехода.

Цель работы – разработка алгоритма определения интенсивностей перехода ОЗРЭ ВП по известному среднему времени перехода с минимизацией количества решаемых уравнений численными методами.

Разработка алгоритма определения параметров обобщенного закона распределения Эрланга второго порядка

Существующий алгоритм поиска интенсивностей перехода по заданному среднему времени перехода, используемый в моделирующем комплексе [10], основан на следующем принципе: среднее время перехода будет достигнуто в максимуме плотности распределения ОЗРЭ ВП с искомыми интенсивностями перехода. При этом существующий алгоритм заключается в осуществлении перебора всех значений интенсивностей в заданном диапазоне с заданным шагом. Для каждой пары значений интенсивностей перехода численно находится максимум плотности вероятности. Затем выбирают пару значений с наибольшей плотностью вероятности, соответствующую заданному среднему времени. Блок-схема существующего алгоритма приведена на рис. 1.

Шаг 1. Задают исходные данные.

В качестве исходных данных выступают: $[\lambda_1^{\min}, \lambda_1^{\max}]$, $[\lambda_2^{\min}, \lambda_2^{\max}]$ – интервалы подбора значений первой и второй интенсивности соответственно; λ_1^{step} , λ_2^{step} – шаги подбора значений первой и второй интенсивности соответственно; $[t_{\min}, t_{\max}]$ – временной интервал; t_{step} , t_{ε} – шаг и погрешность подбора по времени соответственно; t_{avg} – среднее время перехода.

Шаг 2. Выбирают значения для интенсивностей перехода ОЗРЭВП из заданного интервала.

Шаг 3. Определяют максимальное значение плотности вероятности E_i для выбранных на предыдущем шаге значений интенсивностей переходов λ_1^i, λ_2^i перебором значений времени из заданного интервала с использованием аналитического выражения

$$E(t, \lambda_1, \lambda_2) = -\lambda_1 \lambda_2 \frac{e^{-t\lambda_1} - e^{-t\lambda_2}}{\lambda_1 - \lambda_2}. \quad (1)$$

Если полученное значение плотности вероятности является наибольшим среди всех предыдущих, то переходят к шагу 4, в противном случае – продолжают перебор значений интенсивностей переходов.

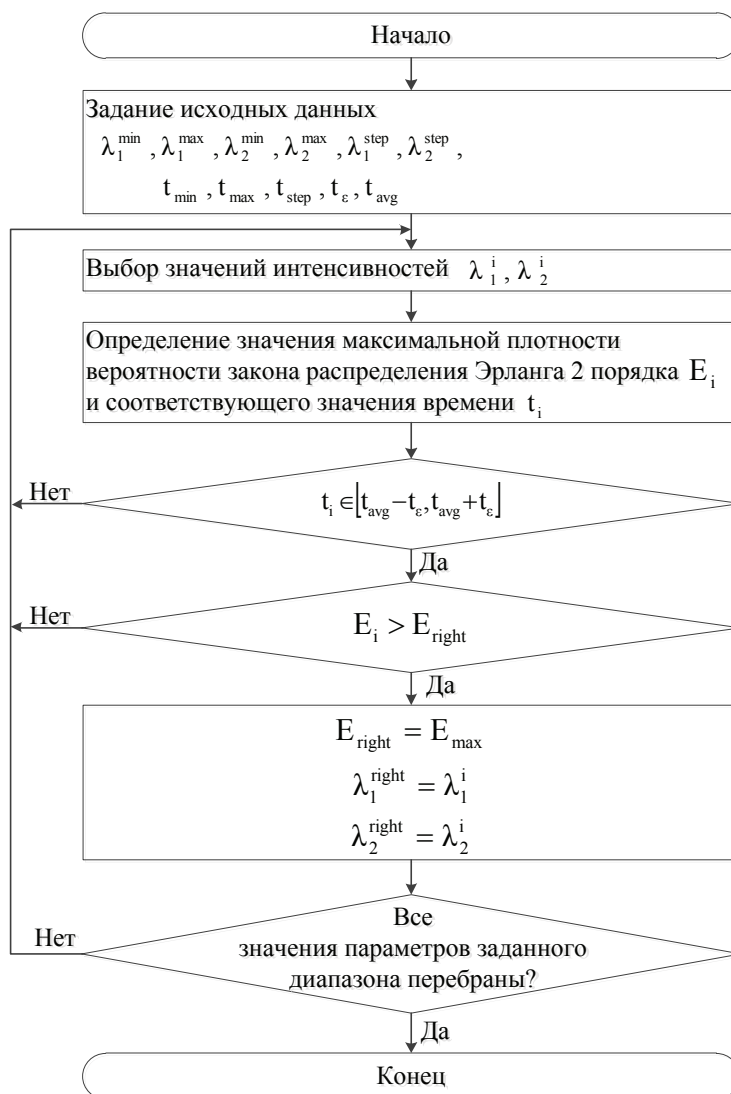


Рис. 1. Известный алгоритм поиска интенсивностей переходов между состояниями полумарковской цепи по заданному среднему времени перехода

Шаг 4. Запоминают наибольшее значение максимума плотности вероятности и соответствующие ему значения интенсивностей переходов.

Если все значения интенсивностей переходов из заданного интервала рассмотрены, то перебор завершается, в противном случае – продолжают перебор значений интенсивностей переходов между состояниями.

Для увеличения точности выборки параметров необходимо уменьшать шаг подбора параметров, что приводит к увеличению количества итераций. С увеличением количества итераций возрастает расчетное время. Как следствие, недостатком данного алгоритма является большое время работы. При попытке ускорить алгоритм (увеличить шаг подбора) – теряется точность.

Для предлагаемого алгоритма плотность вероятности ОЗРЭ ВП определяется также выражением (1) [4], после чего при определении максимального значения плотности вероятности закона распределения Эрланга второго порядка необ-

ходимо найти производную, приравнять ее нулю и решить полученное уравнение относительно времени

$$\frac{\partial E(t, \lambda_1, \lambda_2)}{\partial t} = 0. \quad (2)$$

Рассмотрим решение пошагово. Вычислим производную по времени от плотности вероятности закона распределения

$$\begin{aligned} \frac{\partial E(t, \lambda_1, \lambda_2)}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} \left(-\lambda_1 \lambda_2 \frac{e^{-t\lambda_1} - e^{-t\lambda_2}}{\lambda_1 - \lambda_2} \right) = \frac{-\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \frac{\partial}{\partial t} (e^{-t\lambda_1} - e^{-t\lambda_2}) = \\ &= \frac{-\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \left(\frac{\partial}{\partial t} (e^{-t\lambda_1}) - \frac{\partial}{\partial t} (e^{-t\lambda_2}) \right) = \frac{-\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} (-\lambda_1 e^{-t\lambda_1} + \lambda_2 e^{-t\lambda_2}); \\ \frac{\partial E(t, \lambda_1, \lambda_2)}{\partial t} &= \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} (\lambda_1 e^{-t\lambda_1} - \lambda_2 e^{-t\lambda_2}). \end{aligned} \quad (3)$$

Уравнение (2) с учетом (3) примет вид

$$\lambda_1 e^{-t\lambda_1} = \lambda_2 e^{-t\lambda_2}. \quad (4)$$

Подставим в уравнение (4) известное значение среднего времени перехода между состояниями t_d^* и получим:

$$\lambda_1 e^{-t_d^* \lambda_1} = \lambda_2 e^{-t_d^* \lambda_2}. \quad (5)$$

Затем умножим обе части уравнения (5) на $-t_d^*$ и воспользуемся W-функцией Ламберта [11], обладающей свойством $W(xe^x) = x$:

$$\begin{aligned} -t_d^* \lambda_1 e^{-t_d^* \lambda_1} &= -t_d^* \lambda_2 e^{-t_d^* \lambda_2}; \\ W(-t_d^* \lambda_1 e^{-t_d^* \lambda_1}) &= W(-t_d^* \lambda_2 e^{-t_d^* \lambda_2}); \\ W(-t_d^* \lambda_1 e^{-t_d^* \lambda_1}) &= -t_d^* \lambda_2; \\ \lambda_2 &= -\frac{1}{t_d^*} W(-t_d^* \lambda_1 e^{-t_d^* \lambda_1}). \end{aligned} \quad (6)$$

Подставим (6) в (1) и получим выражение максимального значения плотности вероятности ОЗРЭВП в виде функции одной переменной

$$E_0(\lambda_1) = \frac{\lambda_1}{t_d^*} W(-\lambda_1 t_d^* e^{-\lambda_1 t_d^*}) \frac{e^{-t_d^* \lambda_1} - e^{-W(-\lambda_1 t_d^* e^{-\lambda_1 t_d^*}) t_d^* \lambda_1}}{\lambda_1 + \frac{1}{t_d^*} W(-\lambda_1 t_d^* e^{-\lambda_1 t_d^*})}. \quad (7)$$

Найдем значение интенсивности перехода λ_1 , при котором функция (7) достигает максимума. Для этого решим уравнение (8) относительно λ_1

$$\frac{\partial E_0(\lambda_1)}{\partial \lambda_1} = 0, \quad (8)$$

в котором производная имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_0(\lambda_1)}{\partial \lambda_1} = & \frac{W\left(-\lambda_1 t_d^* e^{-\lambda_1 t_d^*}\right)}{t_d^* \left(\lambda_1 + \frac{1}{t_d^*} W\left(-\lambda_1 t_d^* e^{-\lambda_1 t_d^*}\right) \right)} \times \\ & \times \left[\left(e^{-\lambda_1 t_d^*} - e^{W\left(-\lambda_1 t_d^* e^{-\lambda_1 t_d^*}\right)} \right) \times \left(1 - \frac{1}{\lambda_1 t_d^* e^{-\lambda_1 t_d^*} \left(W\left(-\lambda_1 t_d^* e^{-\lambda_1 t_d^*}\right) + 1 \right)} \right) + \right. \\ & + \lambda_1 \left(-t_d^* e^{-\lambda_1 t_d^*} + \frac{e^{W\left(-\lambda_1 t_d^* e^{-\lambda_1 t_d^*}\right)} W\left(-\lambda_1 t_d^* e^{-\lambda_1 t_d^*}\right)}{\lambda_1 t_d^* e^{-\lambda_1 t_d^*} \left(W\left(-\lambda_1 t_d^* e^{-\lambda_1 t_d^*}\right) + 1 \right)} \right) - \\ & - \frac{\lambda_1}{\lambda_1 + \frac{1}{t_d^*} W\left(-\lambda_1 t_d^* e^{-\lambda_1 t_d^*}\right)} \left(e^{-\lambda_1 t_d^*} - e^{W\left(-\lambda_1 t_d^* e^{-\lambda_1 t_d^*}\right)} \right) \times \\ & \left. \times \left(1 - \frac{W\left(-\lambda_1 t_d^* e^{-\lambda_1 t_d^*}\right)}{\lambda_1 t_d^{*2} e^{-\lambda_1 t_d^*} \left(W\left(-\lambda_1 t_d^* e^{-\lambda_1 t_d^*}\right) + 1 \right)} \right) \right]. \quad (9) \end{aligned}$$

Решим (8) относительно λ_1 любым известным численным методом, например, методом половинного деления [12], и получим искомое значение λ_1 . При этом численно решается только одно уравнение, в отличие от существующего алгоритма.

С учетом полученных аналитических выражений алгоритм определения интенсивностей переходов ОЗРЭ ВП для заданного среднего времени перехода между состояниями представим в виде последовательности действий (рис. 2).

Шаг 1. Задают исходные данные. В качестве исходных данных выступает среднее время перехода между состояниями t_d^* .



Рис. 2. Блок-схема предлагаемого алгоритма

Шаг 2. Определяют интенсивность переходов между состояниями λ_1 путем решения уравнения (8) известным численным методом.

Шаг 3. Определяют интенсивность переходов между состояниями λ_2 с использованием выражения (6).

Предложенный алгоритм реализован в программном комплексе оценки эффективности организационно-технических систем в условиях антагонистического конфликта «Стронций» [10].

При вычислении одной пары параметров с помощью существующего алгоритма с точностью 10^{-5} в однопоточном режиме работы процессора понадобилось 3 мин 42 с, а в многопоточном режиме – 51 с. Предлагаемый алгоритм справляется с задачей за 2 мс, что дает прирост производительности против многопоточного режима в 25 500 раз и в 100 000 раз – против однопоточного режима.

Заключение

Таким образом, разработан новый алгоритм определения параметров обобщенного закона распределения Эрланга второго порядка с применением методов дифференциального исчисления. В отличие от существующего алгоритма в предлагаемом алгоритме для поиска параметров ОЗРЭ ВП решается численными методами не множество уравнений, определяемых количеством пар задаваемых интенсивностей, а только одно, что позволило осуществлять расчеты в режиме реального времени. Заложенный подход к определению параметров ОЗРЭ ВП может быть реализован и при определении параметров обобщенного закона Эрланга третьего и вышестоящего порядков.

Список литературы

1. Введение в математическое моделирование транспортных потоков: учеб. пособие / А. В. Гасников, С. Л. Кленов, Е. А. Нурминский [и др.] ; под ред. А. В. Гасникова. – М. : МФТИ, 2010. – 362 с.
2. Наумова, Н. А. Метод определения функции транспортных затрат в узловых точках сети / Н. А. Наумова // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 8 (часть 4). – С. 853 – 857.
3. Naumova, N. A. Problems of Optimisation of Flows Distribution in the Network / N. A. Naumova // Applied Mathematics. – 2013. – Vol. 3, No. 1. – P. 12 – 19. doi: 10.5923/j.am.20130301.02.
4. Вентцель, Е. С. Теория случайных процессов и ее инженерные приложения : учеб. пособие для втузов / Е. С. Вентцель, Л. А. Овчаров. – М. : Высш. шк., 2000. – 383 с.
5. Cox, D. R. Queues / D. R. Cox, W. L. Smith. – London: Methuen, 1961, 200 p.
6. Чикин, М. Г. Особенности использования аппарата полумарковских процессов для моделирования направлений радиосвязи в интересах оценки эффективности радио подавления / М. Г. Чикин // Радиотехника. – 2005. – № 9. – С. 97 – 101.
7. Бойко, А. А. Способ стратифицированного аналитического описания процесса функционирования информационно-технических средств / А. А. Бойко // Информационные технологии. – 2015. – Т. 21, № 1. – С. 35 – 42.
8. Чикин, М. Г. Метод аналитического описания процессов с дискретным множеством состояний и непоказательными распределениями времен переходов / М. Г. Чикин // Информационно-измерительные и управляющие системы. – 2004. – № 5. – С. 8 – 11.
9. Бойко, А. А. Способ аналитического моделирования процесса распространения вирусов в компьютерных сетях различной структуры / А. А. Бойко // Труды СПИИРАН. – 2015. – № 5(42). – С. 196 – 211.
10. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ №2017660088. Программный комплекс оценки эффективности организационно-технических систем в условиях антагонистического конфликта «Стронций» / А. А. Бойко, И. С. Дегтя-

рев; правообладатели Бойко А. А., Дегтярев И. С.; заявл. 06.10.2017; опубл. 21.11.2017.

11. Дубинов, А. Е. W-функция Ламберта и ее применение в математических задачах физики / А. Е. Дубинов, И. Д. Дубинова, С. К. Сайков. – Саров : РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2006. – 161 с.

12. Корзунина, В. В. Лабораторный практикум по численным методам / В. В. Корзунина, З. А. Шабунина. – Воронеж : ИПЦ ВГУ, 2011. – 35 с.

An Algorithm for Measuring the Parameters of the Generalized Second-Order Erlang Distribution Law

I. S. Degtyarev, M. A. Peregudov, R. Yu. Kolmykov, A. S. Kolmykova

*Military Educational and Scientific Centre of the Air Force N. E. Zhukovsky
and Yu. A. Gagarin Air Force Academy, romankolmykov@gmail.com,
Voronezh, Russia*

Keywords: algorithm; transition time; transition intensity; Erlang distribution law; semi-Markov process.

Abstract: A feature of the generalized Erlang distribution law is the specification of more than one transition intensity between states. The existing method for calculating transition intensities through average time has high accuracy with a significant calculation time, which does not allow real-time calculations. A description of an alternative algorithm for finding transition intensities between states of a semi-Markov chain by a given average time is given. As a result of applying the proposed algorithm, a performance increase of several times was obtained compared to the existing one, while the speed of operation is practically independent of the specified accuracy of calculations. This algorithm can also be used in other problems using semi-Markov chains, where average times are specified instead of transition intensities.

References

1. Gasnikov A.V., Klenov S.L., Nurminsky E.A. *Vvedenie v matematicheskoe modelirovanie transportnyh potokov* [Introduction to mathematical modeling of traffic flows], Moscow: MIPT, 2010, 362 p. (In Russ.)
2. Naumova N.A. [Method of determining the function of transport costs at the nodal points of the network], *Fundamental'nye issledovaniya* [Fundamental research], 2013, no. 8 (part 4), pp. 853-857. (In Russ., abstract in Eng.)
3. Naumova N.A. Problems of Optimisation of Flows Distribution in the Network, *Applied Mathematics*, 2013, vol. 3, no. 1, pp. 12-19. doi: 10.5923/j.am.20130301.02
4. Ventcel E.S., Ovcharov L.A. *Teoriya sluchajnyh processov i ee inzhenernye prilozheniya* [Theory of random processes and its engineering applications], Moscow: Vysshaya shkola, 2000, 383 p. (In Russ.)
5. Cox D.R. Smith W.L. *Queues*. – London: Methuen, 1961, 200 p.
6. Chikin M.G. [Features of using the apparatus of semi-Markov processes for modeling radio communication directions in the interests of evaluating the effectiveness of radio suppression], *Radiotekhnika* [Radio Engineering], 2005, no. 9, pp. 97-101. (In Russ., abstract in Eng.)
7. Boyko A.A. [Method of stratified analytical description of the process of functioning of information technology tools], *Informatsionnye tekhnologii* [Information technologies], 2015, vol. 21, no. 1, pp. 35-42. (In Russ., abstract in Eng.)
8. Chikin M.G. [Method of analytical description of processes with a discrete set of states and non-indicative distributions of transition times], *Informacionno-izmeritel'nye i upravlyayushchie sistemy* [Information-measuring and control systems], 2004, no. 5, pp. 8-11. (In Russ., abstract in Eng.)

9. Boyko A.A. [Method of analytical modeling of the process of virus propagation in computer networks of various structures], *Trudy SPIIRAN* [Proceedings of SPIIRAN], 2015, no. 5(42), pp. 196-211. (In Russ., abstract in Eng.)

10. Boyko A.A., Degtyarev I.S. Certificate of registration of the computer program No. 2017660088. *Programmnyj kompleks ocenki effektivnosti organizacionno-tekhnicheskikh sistem v usloviyah antagonisticheskogo konflikta "Stroncij"* [The software package for evaluating the effectiveness of organizational and technical systems in the conditions of an antagonistic conflict "Strontium"], published 21.11.2017. (In Russ.)

11. Dubinov A.E., Dubinova I.D., Saikov S.K. *W-funkciya Lamberta i ee primenenie v matematicheskikh zadachah fiziki* [Lambert's W-function and its application in mathematical problems of physics], Sarov: RFNC-VNIIEF, 2006, 161 p. (In Russ.)

12. Korzunina V.V., Shabunina Z.A. *Laboratornyj praktikum po chislennym metodam* [Laboratory workshop on numerical methods], Voronezh: CPI of VSU, 2011, 35 p. (In Russ.)

Algorithmus zur Bestimmung der Parameter des verallgemeinerten Erlang-Verteilungsgesetzes zweiter Ordnung

Zusammenfassung: Die Besonderheit des verallgemeinerten Erlang-Verteilungsgesetzes ist die Zuordnung von mehr als einer Übergangsintensität zwischen Zuständen. Die bestehende Methode zur Berechnung der Übergangsintensitäten über die mittlere Zeit hat eine hohe Genauigkeit bei einer erheblichen Berechnungszeit, die keine Echtzeitberechnungen ermöglicht. Es ist ein alternativer Algorithmus zur Ermittlung der Übergangsintensitäten zwischen den Zuständen der Semi-Markov-Kette über eine bestimmte mittlere Zeit beschrieben. Durch die Anwendung des vorgeschlagenen Algorithmus war die Produktivitätssteigerung um ein Vielfaches gegenüber der bestehenden erzielt, wobei die Arbeitsgeschwindigkeit praktisch nicht von der gegebenen Genauigkeit der Berechnungen abhängt. Dieser Algorithmus kann auch bei anderen Problemen mit Semi-Markov-Ketten angewandt werden, bei denen anstelle der Übergangsintensitäten die mittleren Zeiten festgelegt werden.

Algorithme pour déterminer les paramètres de la loi de distribution généralisée d'ergang du second ordre

Résumé: Une des caractéristiques de la loi de distribution généralisée d'Erlang est de spécifier plus d'une intensité de transition entre les états. La méthode actuelle de calcul des intensités de transition dans le temps moyen est très précise pour un temps de calcul important, ce qui ne permet pas de réaliser des calculs en temps réel. Un algorithme alternatif est décrit pour trouver les intensités de transition entre les stations d'une chaîne semi-markovien sur un temps moyen donné. A l'issue de l'application de l'algorithme proposé, sont obtenus des gains de performance plus importants par rapport à l'algorithme existant, tandis que la vitesse de travail est pratiquement indépendante de la précision des calculs. Cet algorithme peut également être utilisé dans d'autres problèmes utilisant des chaînes semi-markoviens, où les temps moyens sont donnés au lieu des intensités de transition.

Авторы: *Дегтярев Иван Сергеевич* – научный сотрудник; *Перегудов Максим Анатольевич* – кандидат технических наук, *Колмыков Роман Юрьевич* – адъюнкт; *Колмыкова Анастасия Сергеевна* – младший научный сотрудник, Военный учебно-научный центр военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия» имени профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина, Воронеж, Россия.

ОБЩАЯ КОНЦЕПЦИЯ ПОСТРОЕНИЯ ЛИНЕЙНЫХ СИСТЕМ АВТОМАТИКИ ДЛЯ ПЕРЕДВИЖЕНИЯ ИССЛЕДУЕМОГО ПАРАМЕТРА ВО ВРЕМЕННЫХ СТРУКТУРАХ

Е. И. Алгазин

*Кафедра «Электроника и электротехника», algazin@corp.nstu.ru;
ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет»,
Новосибирск, Россия*

Ключевые слова: временные структуры; корни уравнения; линейные системы автоматики; напряжение на конденсаторе; постоянные времени; режимы функционирования.

Аннотация: Рассмотрены принципы построения линейных систем автоматики, предназначенных для передвижения их исследуемого параметра в цепях с различными постоянными времени. Моделирование таких систем основано на реализациях электрических цепей, позволяющих получать требуемые постоянные времени. Для этого на основе дифференциальных уравнений, описывающих поведение исследуемых цепей, формируются характеристические уравнения. Корни данных уравнений позволяют определить режим функционирования исследуемых цепей и постоянные времени. В качестве рассматриваемых цепей выбраны электрические, у которых исследуемым параметром является напряжение на конденсаторе.

Введение

Изначально рассматриваются цепи, являющиеся линейными системами автоматики (ЛСА). В цепи, состоящей из последовательно соединенных индуктивности L и емкости C , предварительно заряженной до напряжения U_0 , отсутствует диссипация. В остальных цепях содержится резистор, обуславливающий наличие диссипации.

Во всех рассматриваемых цепях существует обмен энергией между электростатическим полем конденсатора и магнитным полем катушки индуктивности. В цепях с резистором существует трансформация энергии обоих полей в тепловую энергию, выделяемую на резисторе R .

В зависимости от режима работы рассматриваемых цепей им соответствуют определенного вида корни, используемые при описании исследуемого параметра U_0 – напряжения на конденсаторе. Для нахождения аналитического выражения постоянных интегрирования используется система уравнений. Матричная форма записи используется для проверки решения классическим способом.

В настоящей работе рассмотрены следующие режимы функционирования цепей: колебательный без диссипации для цепи, содержащей емкостный элемент и катушку индуктивности без резистивного элемента; колебательный с диссипацией для цепи второго порядка с наличием резистивного элемента; критический аperiодический для цепи второго порядка с наличием резистивного элемента и аperiодический для цепи второго порядка с наличием резистивного элемента.

При использовании матричного описания аналитических выражений исследуемого параметра (напряжения на конденсаторе) порядок цепи соответствует количеству реактивных элементов в ней и размерности используемых матриц. Это представление на плоскости. Увеличение порядка матриц (а также количества реактивных элементов в цепи) не ведет к качественному изменению результатов, а лишь усложняет вычисления и представление результатов.

Результатом исследований является получение корней, соответствующих определенному режиму функционирования рассматриваемых цепей.

В настоящей работе получены корни чисто мнимые, без вещественной части, комплексно-сопряженные, содержащие вещественную и мнимую части, и чисто вещественные, содержащие только вещественную часть.

Общепринято, что когда вычисляем постоянную времени исследуемой цепи, то принимаем ее равной обратному значению корня, взятого с обратным знаком. Это справедливо для всех корней, как для вещественных, так и для комплексных и мнимых.

Но при этом следует помнить, что в описании времени, которым является постоянная времени, появляется мнимая составляющая (в случае комплексных и мнимых корней). Об этом справедливо замечено в [1]. Поэтому необходимо найти данному явлению объяснение, позволяющее толковать наличие мнимой составляющей в описании постоянных времени.

Соответствие колебательных режимов без диссипации мнимым корням и с диссипацией комплексно-сопряженным корням дает объяснение в виде происходящего с исследуемым параметром колебательного процесса.

Постановка задачи

Даны следующие ЛСА:

– система, состоящая из последовательно соединенных катушки с индуктивностью L и конденсатора емкостью C . Источник питания отсутствует. Конденсатор предварительно заряжен до напряжения U_0 . (Далее цепь $L - C - 0 - U_0$).

– системы, состоящие из последовательно соединенных катушки с индуктивностью L , конденсатора емкостью C , предварительно заряженного до напряжения U_0 , а также резистора с сопротивлением R . В зависимости от значения R в таких цепях реализуется колебательный, критический апериодический и апериодический режим (далее цепь $R - C - L - 0 - U_0$).

Допущения: R , C и L – сосредоточенные элементы.

Источник питания отсутствует [2].

Необходимо:

1) найти корни характеристического уравнения, описывающего режим работы данных электрических цепей;

2) вывести аналитическое выражение исследуемого параметра U_c (напряжения на конденсаторе);

3) найти аналитические выражения для постоянных времени каждой из данных электрических цепей ЛСА.

Пути решения

Рассмотрим ЛСА в виде электрической цепи $L - C - 0 - U_0$ (рис. 1).

Опишем ее состояние на основе второго закона Кирхгофа (рис. 2).

Получим следующие уравнения:

$$\frac{1}{C} \int i_c dt + u_c = 0; \quad L \frac{di_c}{dt} - u_c = 0.$$

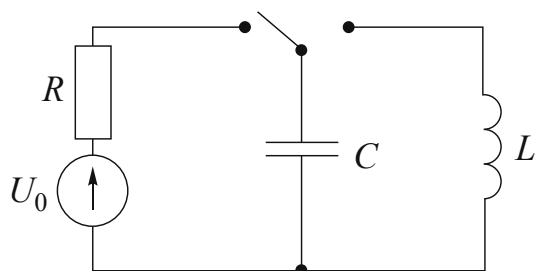


Рис. 1. Линейная система автоматики в виде электрической цепи $L - C - 0 - U_0$

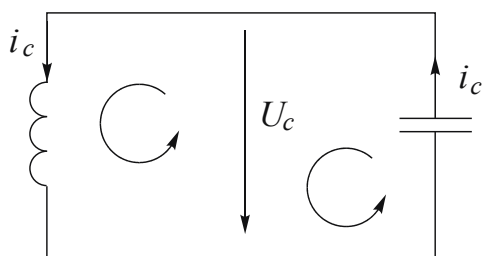


Рис. 2. Линейная система автоматики после коммутации ключа вправо

Сложим их почленно

$$\frac{1}{C} \int i_c dt + L \frac{di_c}{dt} = 0.$$

Продифференцируем обе части и упростим:

$$L \frac{d^2 i_c}{dt^2} + \frac{1}{C} i_c = 0;$$

$$\frac{d^2 i_c}{dt^2} = -\frac{1}{LC} i_c.$$

Получим характеристическое уравнение

$$p^2 = -\frac{1}{LC},$$

откуда

$$p_{1,2} = \pm j \frac{1}{LC}.$$

Найдем выражение для исследуемого параметра в виде

$$u_c(t) = A_1 e^{p_1 t} + A_2 e^{p_2 t},$$

где A_1 и A_2 – постоянные интегрирования.

Решим классическим методом:

$$A_1 + A_2 = U_0;$$

$$p_1 A_1 - p_1 A_2 = 0.$$

Преобразуем:

$$\begin{aligned}
 A_1 &= U_0 - A_2; \\
 p_1(U_0 - A_2) - p_1 A_2 &= 0; \\
 p_1 U_0 - p_1 A_2 - p_1 A_2 &= 0; \\
 p_1 U_0 - 2p_1 A_2 &= 0; \\
 2p_1 A_2 &= p_1 U_0; \\
 2A_2 &= U_0; \\
 A_2 &= \frac{U_0}{2}; \\
 A_1 &= U_0 - A_2 = U_0 - \frac{U_0}{2} = \frac{U_0}{2}.
 \end{aligned}$$

Получим выражение для исследуемого параметра U_c

$$\begin{aligned}
 u_c &= \frac{U_0}{2} e^{p_1 t} + \frac{U_0}{2} e^{-p_1 t} = \\
 &= \frac{U_0}{2} \left(\cos \frac{1}{\sqrt{LC}} t + j \sin \frac{1}{\sqrt{LC}} t \right) + \frac{U_0}{2} \left(\cos \frac{1}{\sqrt{LC}} t - j \sin \frac{1}{\sqrt{LC}} t \right) = U_0 \cos \frac{1}{\sqrt{LC}} t.
 \end{aligned}$$

Проведем проверку предыдущего решения с помощью матричного представления [3]:

$$\begin{aligned}
 \begin{bmatrix} U_0 & 0 \end{bmatrix}^T &= \begin{bmatrix} e^{p_1 t} & e^{p_2 t} \\ p_1 e^{p_1 t} & p_2 e^{p_2 t} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \end{bmatrix}; \\
 U^T &= EA^T; \\
 E^{-1}U^T &= E^{-1}EA^T; \\
 E^{-1}U^T &= A^T.
 \end{aligned}$$

Матрица A и A^{-1} имеют вид

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \quad A^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{a_{22}}{\Delta} & -\frac{a_{12}}{\Delta} \\ -\frac{a_{21}}{\Delta} & \frac{a_{11}}{\Delta} \end{pmatrix}.$$

Пусть $E = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ p_1 & -p_1 \end{bmatrix}$, $\Delta E = -2p_1$, для момента времени $t = 0$.

Тогда:

$$\begin{aligned}
 E^{-1} &= \begin{bmatrix} -\frac{p_1}{\Delta} & -\frac{1}{\Delta} \\ -\frac{p_1}{\Delta} & \frac{1}{\Delta} \end{bmatrix}; \\
 E^{-1}U^T &= A^T;
 \end{aligned}$$

$$E^{-1} = \begin{bmatrix} -\frac{p_1}{\Delta} & -\frac{1}{\Delta} \\ -\frac{p_1}{\Delta} & \frac{1}{\Delta} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{p_1}{-2p_1} & \frac{1}{2p_1} \\ -\frac{p_1}{-2p_1} & -\frac{1}{2p_1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2p_1} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2p_1} \end{bmatrix};$$

$$E^{-1}U^T = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2p_1} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2p_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{U_0}{2} \\ \frac{U_0}{2} \end{bmatrix} = A^T.$$

Рассмотрим цепь $R-C-L-0-U_0$ (рис. 3).

Для реализации апериодического режима необходимо выполнение условия $R > R_{кр} = 2\sqrt{\frac{L}{C}}$, где $R_{кр}$ – значение сопротивления критического. Корни исследуемой цепи находим из ее характеристического уравнения.

$$p_{1,2} = -\frac{R}{2L} \pm \sqrt{\frac{R^2}{4L^2} - \frac{1}{LC}}.$$

Найдем выражение для исследуемого параметра в виде

$$u_c(t) = A_1 e^{p_1 t} + A_2 e^{p_2 t}.$$

При $t = 0$

$$A_1 + A_2 = U_0;$$

$$p_1 A_1 + p_2 A_2 = 0,$$

откуда

$$A_1 = U_0 - A_2;$$

$$p_1(U_0 - A_2) + p_2 A_2 = 0.$$

Преобразуем к виду:

$$p_1 U_0 - p_1 A_2 + p_2 A_2 = 0;$$

$$A_2 = U_0 \frac{-p_1}{p_2 - p_1}.$$

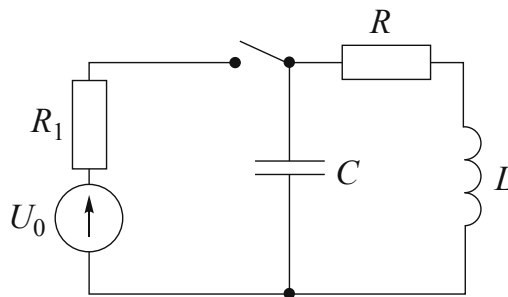


Рис. 3. Линейная система автоматизации, реализованная в виде электрической цепи $R-C-L-0-U_0$

Проверим проведенные вычисления в матричной форме:

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ p_1 & p_2 \end{bmatrix}, \Delta E = p_2 - p_1;$$

$$E^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{p_2}{p_2 - p_1} & -\frac{1}{p_2 - p_1} \\ -\frac{p_1}{p_2 - p_1} & \frac{1}{p_2 - p_1} \end{bmatrix};$$

$$E^{-1}U^T = E^{-1}EA^T.$$

Откуда

$$\begin{bmatrix} \frac{p_2}{p_2 - p_1} & -\frac{1}{p_2 - p_1} \\ -\frac{p_1}{p_2 - p_1} & \frac{1}{p_2 - p_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{U_0 p_2}{p_2 - p_1} \\ -\frac{U_0 p_1}{p_2 - p_1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \end{bmatrix}.$$

Рассмотрим цепь $R-C-L-O-U_0$, а это предельный аperiodический режим при выполнении условия $R = R_{кр} = 2\sqrt{\frac{L}{C}}$. Решение будем искать в виде

$$U_C(t) = A_1 e^{p_1 t} + A_2 e^{p_2 t}.$$

При $t = 0$

$$u_{c\text{ св}} = (A_1 + A_2 t) e^{pt} \Big|_{t=0} = A_1 = U_0;$$

$$\frac{du_{c\text{ св}}}{dt} = (A_2 + pA_1 + pA_2 t) e^{pt} \Big|_{t=0} = A_2 + pA_1 = 0;$$

$$A_2 + pU_0 = 0;$$

$$A_2 = -pU_0.$$

Проверим эти выкладки в матричной форме

$$[U_0 \ 0]^T = \begin{bmatrix} e^{pt} & te^{pt} \\ p & (1+pt)e^{pt} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \end{bmatrix}.$$

При $t = 0$

$$[U_0 \ 0]^T = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ p & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \end{bmatrix}, \Delta = 1;$$

$$E^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -p & 1 \end{bmatrix};$$

$$E^{-1}U^T = A^T;$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -p & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} U_0 \\ -pU_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \end{bmatrix}.$$

Рассмотрим цепь $R-C-L-0-U_0$. При выполнении условия $R < R_{кр} = 2\sqrt{\frac{L}{C}}$, режим в цепи будет колебательный.

В рассматриваемом случае колебательного режима решение будем искать в виде

$$U_C(t) = A_1 e^{p_1 t} + A_2 e^{p_2 t}$$

с учетом того, что $p_1 = -\delta + j\omega_{св}$, $p_2 = -\delta - j\omega_{св}$, где $\delta = \frac{R}{2L} < \omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$;

а $\omega_{св} = \sqrt{\omega_0^2 - \delta^2}$ – угловая частота собственных затухающих или свободных колебаний в рассматриваемой цепи. Поскольку при $t = 0$

$$A_1 + A_2 = U_0; \quad p_1 A_1 + p_2 A_2 = 0, \quad (1)$$

то постоянные интегрирования имеют следующий вид:

$$A_1 = \frac{U_0 p_2}{p_2 - p_1}; \quad A_2 = -\frac{U_0 p_1}{p_2 - p_1}.$$

Вместо p_1 и p_2 подставим их комплексные выражения:

$$p_2 - p_1 = -\delta - j\omega_{св} - (-\delta + j\omega_{св}) = -2j\omega_{св};$$

$$A_1 = \frac{U_0(-\delta - j\omega_{св})}{-2j\omega_{св}}; \quad A_2 = \frac{-U_0(-\delta + j\omega_{св})}{-2j\omega_{св}}.$$

После подстановки полученных комплексных выражений A_1 и A_2 в систему (1) получим тождества, что говорит о верности расчетов. Проверим в матричной форме:

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ p_1 & p_2 \end{bmatrix}, \quad \Delta E = p_2 - p_1;$$

$$E^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{p_2}{p_2 - p_1} & -\frac{1}{p_2 - p_1} \\ -\frac{p_1}{p_2 - p_1} & \frac{1}{p_2 - p_1} \end{bmatrix}; \quad E^{-1} U^T = E^{-1} E A^T,$$

откуда

$$\begin{bmatrix} \frac{p_2}{p_2 - p_1} & -\frac{1}{p_2 - p_1} \\ -\frac{p_1}{p_2 - p_1} & \frac{1}{p_2 - p_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{U_0 p_2}{p_2 - p_1} \\ -\frac{U_0 p_1}{p_2 - p_1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \end{bmatrix}.$$

Объединим предыдущие цепи, изображенные на рис. 1 и 3, в одну цепь, которая и будет окончательным вариантом ЛСА (рис. 4).

Цепь $L-C-0-U_0$ реализует незатухающий колебательный режим, которому соответствуют два мнимых корня, равные по модулю, но с различными знаками:

$$p_1 = j\frac{1}{\sqrt{LC}}; \quad p_2 = -j\frac{1}{\sqrt{LC}}.$$

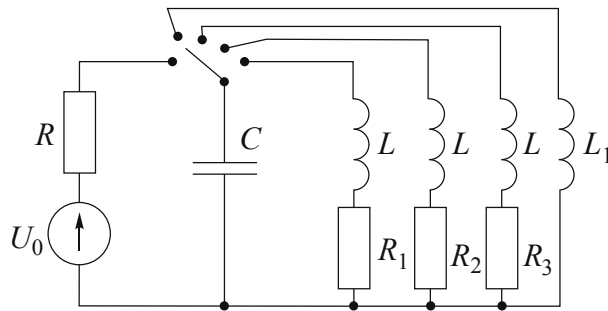


Рис. 4. Окончательный вариант электрической цепи, реализующей ЛСА:

$$R_1 < R_2 < R_3, L \neq L_1$$

Цепь $R_1 - C - L - 0 - U_0$ реализует затухающий колебательный режим, которому соответствуют два комплексно-сопряженных корня:

$$p_1 = -\frac{R}{2L} + j\sqrt{\frac{1}{C} - \frac{R^2}{4L^2}}; \quad p_2 = -\frac{R}{2L} - j\sqrt{\frac{1}{C} - \frac{R^2}{4L^2}}.$$

Цепь $R_2 - C - L - 0 - U_0$ реализует критический аperiodический режим, которому соответствуют два равных вещественных корня

$$p_1 = p_2 = -\frac{R}{2L}.$$

Цепь $R_3 - C - L - 0 - U_0$ реализует аperiodический режим, которому соответствуют два различных вещественных корня

$$p_1 = -\frac{R}{2L} + \sqrt{\frac{R^2}{4L^2} - \frac{1}{LC}}; \quad p_2 = -\frac{R}{2L} - \sqrt{\frac{R^2}{4L^2} - \frac{1}{LC}}.$$

Формально-логический переход от корней (мнимых, комплексных, вещественных) к временным структурам jt , $t + jt$ и t заключается в том, что во всех случаях $p = -\frac{1}{\tau}$, откуда $\tau = -\frac{1}{p}$, где τ – постоянная времени рассматриваемой цепи, которая может быть чисто мнимая, комплексно-сопряженная или вещественная, что указывает на принадлежность к временной структуре.

Результаты

Для цепи $L - C - 0 - U_0$ найдена постоянная времени. Величина мнимая. Режим колебательный незатухающий.

Для цепи $R - C - L - 0 - U_0$ найдены постоянные времени для колебательного затухающего, критического аperiodического и аperiodического режимов работы цепи. Эти величины комплексно-сопряженные и вещественные.

Полученные постоянные времени принадлежат в случае цепи $L - C - 0 - U_0$ к мнимой структуре времени, в случае цепи $R - C - L - 0 - U_0$ – к комплексной либо вещественной структуре времени.

Полученная окончательная схема позволяет переводить исследуемый параметр U_c из одной временной структуры в другую.

Выводы

Найденные постоянные времени для цепей $L-C-0-U_0$ и $R-C-L-0-U_0$ указывают на режим функционирования цепи. Общая концепция построения ЛСА для передвижения их исследуемого параметра в различных структурах времени заключается в установлении исходного состояния электрической цепи ЛСА и последующего переключения на ветвь, где постоянные времени мнимые, комплексно-сопряженные или вещественные.

Список литературы

1. Арнольд, В. И. Дополнительные главы теории обыкновенных дифференциальных уравнений / В. И. Арнольд. – М. : Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит-ры, 1978. – 304 с.
2. Веселовский, О. Н. Основы электротехники и электротехнические устройства радиоэлектронной аппаратуры / О. Н. Веселовский, Л. М. Брославский. – М. : Высшая школа, 1977. – 312 с.
3. Краткий физико-технический справочник / Под общ. ред. К. П. Яковлева. – Том 1. Математика. Физика. – М. : Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, 1960. – 448 с.

A General Concept of Constructing Linear Automation Systems for Movement of Investigated Parameter in Time Structures

E. I. Algazin

*Department of Electronics and Electrical Engineering,
Novosibirsk State Technical University
Novosibirsk, Russia, algazin@corp.nstu.ru*

Keywords: time structures; roots of the equation; linear automation systems; voltage on a capacitor; time constants; operating modes.

Abstract: In this paper, the principles of constructing linear automation systems designed to move their parameter under study in circuits with different time constants are considered. Modeling of such systems is based on realizations of electrical circuits that allow one to obtain the required time constants. To do this, on the basis of differential equations that describe the behavior of the circuits under study, characteristic equations are formed. The roots of these equations make it possible to determine the mode of operation of the circuits under study and the time constants. Electrical circuits are selected as the circuits, in which the parameter under study is the voltage on the capacitor.

References

1. Arnold V.I. *Dopolnitel'nyye glavy teorii obyknovennykh differentsial'nykh uravneniy* [Additional Chapters in the Theory of Ordinary Differential Equations], Moscow: Nauka, Gl. red. fiz.-mat. lit-ry, 1978, 304 p. (In Russ.)
2. Veselovsky O.N., Broslavsky L.M. *Osnovy elektrotehniki i elektrotekhnicheskiye ustroy-stva radioelektronnoy apparatury* [Fundamentals of

electrical engineering and electro-technical devices of radio-electronic equipment], Moscow: Vysshaya shkola, 1977, 312 p. (In Russ.)

3. Yakovlev K.P. (Ed.). *Kratkiy fiziko-tehnicheskiy spravochnik* [Brief physical and technical reference book], vol. 1. *Matematika. Fizika* [Mathematics. Physics], Moscow: Gos. izdatel'stvo fiz.-mat. literatury, 1960, 448 p. (In Russ.)

Allgemeines Konstruktionskonzept linearer Automatisierungssysteme für Bewegung ihrer untersuchten Parameter in Zeitstrukturen

Zusammenfassung: Es sind die Konstruktionsprinzipien linearer automatischer Systeme betrachtet, die dazu bestimmt sind, ihre untersuchten Parameter in Schaltkreisen mit unterschiedlichen Zeitkonstanten zu bewegen. Die Modellierung solcher Systeme basiert auf der Realisierung elektrischer Schaltungen, die es ermöglichen, die erforderlichen Zeitkonstanten zu erhalten. Zu diesem Zweck werden charakteristische Gleichungen auf der Grundlage von Differentialgleichungen gebildet, die das Verhalten der untersuchten Schaltungen beschreiben. Die Wurzeln dieser Gleichungen ermöglichen die Bestimmung der Funktionsweise der untersuchten Schaltungen und der Zeitkonstanten. Als untersuchte Schaltungen werden elektrische Schaltungen gewählt, bei denen der untersuchte Parameter die Spannung am Kondensator ist.

Conception générale de la construction des systèmes d'automatisation linéaire pour le mouvement du paramètre étudié dans les structures temporelles

Résumé: Sont examinés les principes de la construction des systèmes d'automatisation linéaires conçus pour déplacer leur paramètre étudié dans des circuits avec différentes constantes de temps. La modélisation de ces systèmes est basée sur la mise en œuvre des circuits électriques permettant d'obtenir les temps requis. Pour cette raison à la base des équations décrivant le comportement des circuits sont formées des équations caractéristiques. Les racines de ces équations permettent de déterminer le mode de fonctionnement des circuits étudiés et les constantes de temps. En tant que circuits considérés, sont choisis les circuits électriques dans lesquels le paramètre étudié est la tension aux bornes du condensateur.

Автор: *Алгазин Евгений Игоревич* – доктор технических наук, профессор кафедры «Электроника и электротехника», ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет», Новосибирск, Россия.

**РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ «ВОЛОКНИСТЫЙ МАТЕРИАЛ –
РАСТВОР ГИДРОКСИДА НАТРИЯ»**

М. К. Кошелева¹, М. З. Цинцадзе¹, О. Р. Дорняк²

Кафедра «Энергоресурсоэффективные технологии, промышленная экология и безопасность» (1), oxtaxt@yandex.ru; ФГБОУ ВО «Российский государственный университет имени А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)», Москва, Россия; кафедра электротехники, теплотехники и гидравлики, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г. Ф. Морозова», Воронеж, Россия

Ключевые слова: волокнистый материал; десорбция; равновесие; сорбция; экстрагирование.

Аннотация: Для типовых волокнистых хлопковых материалов проведено изучение и анализ равновесия в системе «волокнистый материал – раствор гидроксида натрия». Сорбционные характеристики необходимы при расчете процесса экстрагирования щелочи после мерсеризации хлопковых волокнистых материалов. Представлены кривые кинетики сорбции и десорбции для типовых легких и средней плотности хлопковых плоских волокнистых материалов. Полученные результаты позволяют определить константы равновесия при сорбции и десорбции щелочи из изученных объектов технологической обработки.

Введение

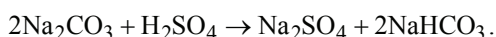
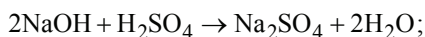
При расчете процесса экстрагирования различных технологических загрязнений из волокнистых материалов необходимы данные по сорбционному равновесию. Например, в химической технологии отделки наиболее распространенных хлопковых волокнистых материалов важно изучение равновесия в системе «хлопчатобумажный материал – гидроксид натрия», которым воздействуют на объект технологической обработки в процессе мерсеризации (при этом волокнистый материал приобретает блеск, эластичность, повышенную гигроскопичность и др.) [1 – 8].

Экспериментальные исследования и анализ данных по равновесию

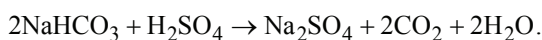
Для типовых волокнистых хлопчатобумажных материалов из наиболее востребованных групп тканей проведено изучение и анализ равновесия в системе «материал – раствор гидроксида натрия». При изучении равновесия образцы материала в течение заданного времени находились в непосредственном контакте с раствором гидроксида натрия, затем отжимались и исследовались методом обратного титрования на остаточное содержание гидроксида натрия. Отношение объема раствора к массе образца было не менее 1000, что обеспечивало постоянство концентрации гидроксида натрия, которая составляла 100 кг/м^3 [1, 2].

Содержание щелочи в образцах определялось по ее количеству, экстрагированному из образцов. Экстрагирование проводилось в соответствии с ГОСТ 6309–93 и ГОСТ 8205–87. Титрование осуществлялось раствором серной кислоты в присутствии двух индикаторов, так как едкий натр всегда содержит примесь карбоната натрия.

Титрование с фенолфталеином ведет к нейтрализации всего едкого натра и половины карбоната натрия:



При титровании с метилоранжем нейтрализуется бикарбонат



Количество щелочи на единицу массы образца определяется по формуле

$$c' = \frac{(2B_1 - B_2)kH \cdot 0,04}{m_{\text{в.с}}},$$

где c' – концентрация едкого натра в твердой фазе, кг/кг; B_1 , B_2 – количество кислоты, использованное на титрование с фенолфталеином, фенолфталеином и метилоранжем соответственно, мл; H – нормальность титровального раствора кислоты, гэкв/л; k – поправочный коэффициент, учитывающий нормальность раствора кислоты; 0,04 – количество NaOH в 1 мл однонормального раствора, г; $m_{\text{в.с}}$ – масса образца ткани в воздушно-сухом состоянии, г.

Количество карбоната на единицу массы образца, кг/кг, определяется по формуле

$$c'_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{2(B_2 - B_1)kH \cdot 0,053}{m_{\text{в.с}}},$$

где 0,053 – количество Na_2CO_3 в 1 мл однонормального раствора, г.

Равновесное содержание щелочи в пропиточном или промывном растворе определялось методом прямого титрования

$$c = \frac{0,04HB \cdot 1000}{V},$$

где B – количество раствора кислоты, мл; c – концентрация едкого натра в растворе, г/л; V – объем раствора едкого натра, мл.

В результате изучения определено время установления равновесия в системе «хлопковый материал – раствор гидроксида натрия» (рис. 1). Очевидно, что оно составляет для суровых тканей 60...180 мин после начала эксперимента. Для каждой контрольной точки обрабатывались результаты нескольких значений концентрации гидроксида натрия в материале.

Проверка результатов на отсутствие грубых погрешностей проводилась с использованием критерия Смирнова–Графса [1 – 3].

Для каждой выборки определялось значение критерия

$$v = \frac{\bar{c}' - c'_{\min(\max)}}{S_c \sqrt{(n-1)/n}}, \quad (1)$$

где \bar{c}' – среднее значение выборки; S_c – среднеквадратичная погрешность отдельного измерения.

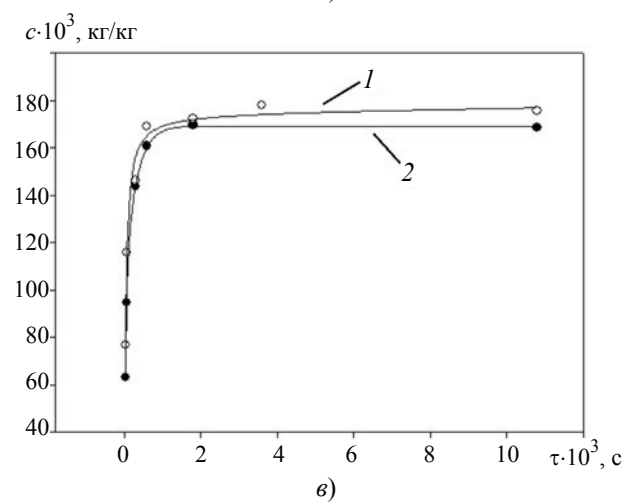
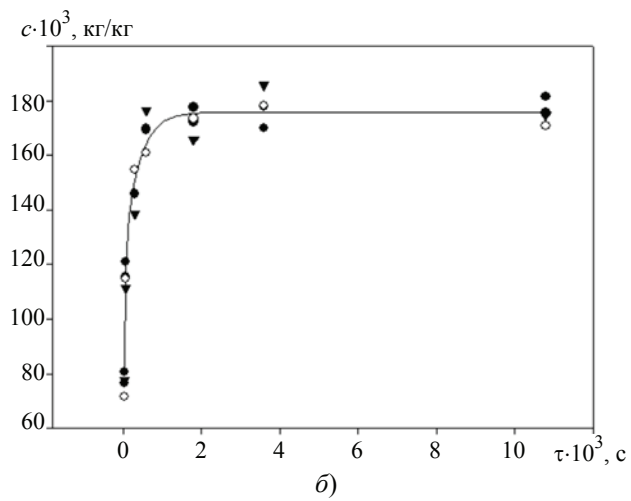
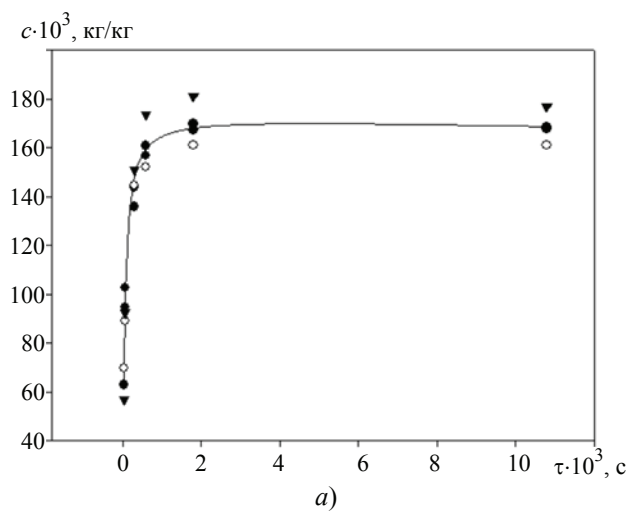


Рис. 1. Кинетика сорбции гидроксида натрия:
a – легкой хлопчатобумажной тканью; *б* – хлопчатобумажной тканью средней плотности;
в – легкой тканью *1* и тканью средней плотности *2*

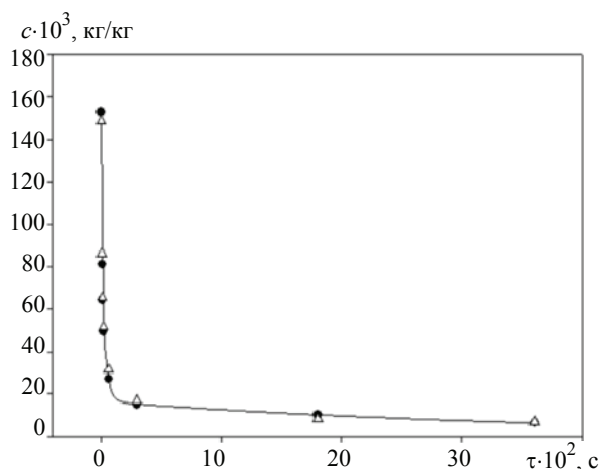


Рис. 2. Кинетика промывки (десорбции) гидроксида натрия из легкой ткани (●) и ткани средней плотности (Δ)

$$S_c = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{c}' - c'_i)^2}{n-1}}. \quad (2)$$

Критическое значение критерия $\nu = 1,41$ при числе параллельных наблюдений $n = 3$ и уровне значимости $p = 0,05$ [3].

Сравнение значений критерия с его критическим значением показывает, что отсутствуют грубые погрешности результатов, поскольку значения ν -критерия меньше критического.

Для определения доверительных интервалов изменения концентрации NaOH в тканях определены величины абсолютных погрешностей $\Delta \bar{c}'$

$$\Delta \bar{c}' = t_p(n) \frac{S_c}{\sqrt{n}},$$

где $t_p(n)$ – критерий Стьюдента.

При числе параллельных наблюдений $n = 3$ и уровне значимости $p = 0,05$ величина критерия Стьюдента составляет $t_{0,05}(3) = 4,3$.

Кривые кинетики десорбции гидроксида из мерсеризованных тканей разных групп приведены на рис. 2.

Заключение

Как видно, значения концентрации щелочи практически ложатся на одну кривую. Сорбционные характеристики хлопчатобумажных тканей в системе «ткань – раствор гидроксида натрия» необходимо учитывать при расчете процесса экстрагирования щелочи после мерсеризации [1, 2, 5 – 8]. Результаты позволяют определить константы равновесия при сорбции и десорбции.

Список литературы

1. Щеголев, А. А. Разработка обобщенного метода расчета процесса промывки хлопчатобумажных тканей в высокоскоростных промывных машинах : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.08 / А. А. Щеголев. – М., 1982. – 256 с.

2. Смирнова, О. В. Комплексный анализ хлопчатобумажных тканей как объекта промывки и разработка метода расчета процесса промывки : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.08 / О. В. Смирнова. – М., 1983. – 140 с.
3. Ахназарова, С. Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии : учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высшая школа, 1985. – 327 с.
4. Кассандрова, О. Н. Обработка результатов наблюдений : учеб. пособие для вузов / О. Н. Кассандрова, В. В. Лебедев. – М. : Наука, 1970. – 104 с.
5. Kosheleva, M. K. Study and Engineering Calculation of the Washing-Off of Knitted Fabrics / M. K. Kosheleva, A. A. Shchegolev, V. A. Reutskii // Proceedings of Higher Education Institutions. Textile Industry Technology. – 2004. – No. 6(281). – P. 116 – 118.
6. Kosheleva, M. K. Improving the Scouring Efficiency of Cotton Fabrics after Mercerizing by Using Ultrasonics / M. K. Kosheleva, A. A. Shchegolev, V. A. Reutskii // Proceedings of Higher Education Institutions. Textile Industry Technology. – 2002. – No. 1(265). – P. 108 – 111.
7. Kosheleva, M. K. The Influence of Physical Fields on Kinetic Coefficients in the Process of Extracting Contaminants from Fabric / M. K. Kosheleva, M. Z. Tsintsadze // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2020. – Т. 26, № 2. – С. 254 – 261. doi: 10.17277/vestnik.2020.02.pp.254-261
8. Kosheleva, M. K. A Resource-Saving Process of Extracting Industrial Contaminants from Fibrous Material / M. K. Kosheleva, O. R. Dorniyak, M. Z. Tsintsadze // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2020. – Т. 26, № 3. – С. 411 – 420. doi: 10.17277/vestnik.2020.03.pp.411-420

Equilibrium in the “Fibrous Material – Sodium Hydroxide Solution” System

M. K. Kosheleva¹, M. Z. Tsintsadze¹, O. R. Dorniyak²

Department of the Energy-efficient and Resource-efficient Technologies, Industrial Ecology and Safety (1), otxpaxt@yandex.ru; Kosygin State University of Russia, Moscow, Russia; Department of the Electrical Engineering (2); Voronezh State Forestry University named after G.F. Morozov, Voronezh, Russia

Keywords: fibrous material; desorption; equilibrium; sorption; extraction.

Abstract: For typical fibrous cotton materials, the equilibrium in the fibrous material-sodium hydroxide solution system was studied and analyzed. Sorption characteristics are necessary when calculating the process of alkali extraction after mercerization of cotton fibrous materials. The curves of sorption and desorption kinetics for typical light and medium density cotton flat fibrous materials are presented. The results obtained make it possible to determine the equilibrium constants during sorption and desorption of alkali from the studied processing objects.

References

1. Shchegolev A.A. *PhD Dissertation (Engineering)*, Moscow, 1982, 256 p. (In Russ.)
2. Smirnova O.V. *PhD Dissertation (Engineering)*, Moscow, 1983, 140 p. (In Russ.)
3. Ahnazarova S.L., Kafarov V.V. *Metody optimizacii eksperimenta v himicheskoy tekhnologii* [Methods for optimizing experiments in chemical technology], Moscow: Vysshaya shkola, 1985, 327 p. (In Russ.)

4. Kassandrova O.N., Lebedev V.V. *Obrabotka rezul'tatov nablyudenij* [Processing of observation results], Moscow: Nauka, 1970, 140 p. (In Russ.)
5. Kosheleva M.K., Shchegolev A.A., Reutskii V.A. Study and Engineering Calculation of the Washing-Off of Knitted Fabrics, *Proceedings of Higher Education Institutions. Textile Industry Technology*, 2004, no. 6(281), pp. 116-118.
6. Kosheleva M.K., Shchegolev A.A., Reutskii V.A. Improving the Scouring Efficiency of Cotton Fabrics after Mercerizing by Using Ultrasonics, *Proceedings of Higher Education Institutions. Textile Industry Technology*, 2002, no. 1(265), pp. 108-111.
7. Kosheleva M.K., Tsintsadze M.Z. The Influence of Physical Fields on Kinetic Coefficients in the Process of Extracting Contaminants from Fabric, *Transactions of the Tambov Technical University*, 2020, vol. 26, no. 2, pp. 254-261 doi: 10.17277/vestnik.2020.02.pp.254-261
8. Kosheleva M.K., Tsintsadze M.Z. A Resource-Saving Process of Extracting Industrial Contaminants from Fibrous Material. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2020, vol. 26, no. 3, pp. 411-420, doi: 10.17277/vestnik.2020.03.pp.411-420
-

Gleichgewicht im System „Fasermaterial – Natriumhydroxid Lösung“

Zusammenfassung: Die Untersuchung und Analyse des Gleichgewichts im System „Fasermaterial – Natriumhydroxid Lösung“ ist für typische Baumwollfasermaterialien durchgeführt. Die Sorptionseigenschaften sind für die Berechnung des Prozesses der Alkaliextraktion nach der Mercerisierung von Baumwollfasermaterialien erforderlich. Es sind Sorptions- und Desorptionskinetikkurven für typische leichte und mittelschwere Baumwollflachfasermaterialien vorgestellt. Die erzielten Ergebnisse ermöglichen es, die Gleichgewichtskonstanten der Sorption und Desorption von Alkali aus den untersuchten technologischen Verarbeitungsobjekten zu bestimmen.

Équilibre dans le système «matériau fibreux – solution d'hydroxyde de sodium»

Résumé: Pour les matériaux de coton fibreux typiques, sont effectuées l'étude et l'analyse de l'équilibre dans le système «matériau fibreux – solution d'hydroxyde de sodium». Les caractéristiques de sorption sont nécessaires dans le calcul du processus d'extraction de l'alcali après la mercerisation des fibres de coton. Sont présentées les courbes de cinétique de sorption et de désorption pour les tissus fibreux plats de coton de densité moyenne et légère typiques. Les résultats obtenus permettent de déterminer les constantes d'équilibre lors de la sorption et de la désorption de l'alcali à partir des objets de traitement étudiés.

Авторы: *Кошелева Мария Константиновна* – кандидат технических наук, доцент, профессор кафедры «Энергоресурсоэффективные технологии, промышленная экология и безопасность»; *Цинцадзе Марина Зиевна* – старший преподаватель кафедры «Энергоресурсоэффективные технологии, промышленная экология и безопасность», ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)», Москва, Россия; *Дорняк Ольга Роальдовна* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой электротехники, теплотехники и гидравлики, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г. Ф. Морозова», Воронеж, Россия.

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫЕ БИОАКТИВИРОВАННЫЕ УДОБРЕНИЯ

В. М. Фуфаева¹, Ю. А. Таран¹, В. О. Стрельникова¹,
Н. И. Калгашкин¹, А. В. Вязьмин¹, А. К. Карганян², О. Т. Панасюк³

Кафедра процессов и аппаратов химических технологий имени Гельперина Н. И. (1), fufaeva@mirea.ru; ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», Москва, Россия; ООО «Биона» (2), Белгород, Россия; ООО «Сельскохозяйственное предприятие «Нива» (3), Республика Крым, Россия

Ключевые слова: биоудобрения; гранулированные удобрения; микроорганизмы; пролонгированный эффект; снижение выбросов азота; увеличение плодородия почвы.

Аннотация: Рассмотрен способ получения гранулированного органоминерального биоудобрения, обладающего пролонгированным действием. Структура удобрения представляет многослойную гранулу, первый слой которой, нанесенный непосредственно на ядро приллированного NPK-удобрения, приводит к замедленному выделению питательных веществ и отрицательному таксису микроорганизмов. Второй слой содержит органическую составляющую и микроорганизмы, которые обеспечивают повышение плодородия почвы и улучшают биодоступность удобрения. Третий слой является гидрофобным защитным покрытием, создающим положительный таксис микроорганизмов и предотвращающим их преждевременную активацию и разгерметизацию внутренних слоев гранулы.

Введение

В настоящее время наблюдается стремительный рост населения планеты, поэтому современные способы ведения сельского хозяйства направлены на повышение урожайности культур, что достигается увеличением количества вносимых в почву минеральных удобрений. Однако чрезмерное их использование приводит к возникновению следующих серьезных экологических проблем: деградации и эрозии почвы, истощению органического вещества в ней, засолению и др. Для их решения требуются новые методы ведения сельского хозяйства, которые основаны на эффективности, экологичности и безопасности применения современных видов удобрений. Так, удобрения, обладающие пролонгированным эффектом, способствуют снижению выбросов азота за счет рационального питания сельскохозяйственных культур, а удобрения с содержанием органического субстрата и микроорганизмов обеспечивают поддержание культурного слоя и повышают плодородие почвы, а также биодоступность питательных веществ для растений. Из вышеперечисленного следует, что разработка способа получения гранулированного органоминерального биоудобрения, обладающего пролонгированным действием, является актуальной задачей, направленной на решение проблем, возникающих перед производителями сельскохозяйственной продукции.

Удобрения пролонгированного действия

Большинство минеральных удобрений, используемых на сельскохозяйственных угодьях России для повышения урожайности культур, являются азотсодержащими (аммиачная селитра, карбамид, сложные удобрения). Такие удобрения

очень легко растворяются в воде, при этом не в полной мере потребляются растениями. В результате этого избыточный азот улетучивается в атмосферу и вымывается грунтовыми водами, что приводит к возникновению серьезных экологических проблем, таких как эрозия почвы, заболачивание водоемов, кислотные дожди, избыточное содержание азота в продуктах питания для человека и животных, разрушение озонового слоя и др. [1]. Для минимизации рисков их возникновения необходимо добиться повышения усвояемости потребляемого растениями азота. Одним из способов достижения этого является использование удобрений пролонгированного действия [2].

Для получения таких удобрений в основном применяют грануляторы тарельчатого и барабанного типов, аппараты с псевдоожиженным слоем [3], при этом исходное азотсодержащее ядро покрывается малорастворимыми или полностью нерастворимыми оболочками.

При использовании удобрений пролонгированного действия выделение питательных компонентов в почву происходит постепенно через поры внешней капсулы, что обеспечивает стабильное и продолжительное питание растения в течение его жизненного цикла. Стоит отметить, что покрытия, обеспечивающие пролонгированный эффект, должны сами нести полезный для растений или почвы функционал или являться разлагаемыми, не накапливаться и не загрязнять почву. Нормы внесения таких удобрений ниже по сравнению с традиционными, что способствует не только снижению негативного экологического воздействия на окружающую среду, но и ресурсо-, трудо- и энергосбережению за счет более рациональных производства, транспортировки, хранения и внесения.

Процессы нанесения оболочек на гранулы применяются не только для производства удобрений в химической промышленности России, но и в фармацевтической, пищевой промышленности, для инкапсуляции токсичных отходов [4], рекультивации загрязненных нефтью почв и др. В России на рынке удобрения пролонгированного действия по состоянию на 2023 год в основном представлены производимые АО «МХК «ЕвроХим» (УТЕС® – карбамид, обработанный ингибитором уреазы NBPT) и АО «Гарден» (Bona Forte Ceolong – удобрения с цеолитом), хотя сейчас проводятся и другие отечественные разработки.

Органоминеральные и биоудобрения

Одними из современных трендов являются новые виды удобрений, которые не только увеличивают плодородие почвы на период их применения, но и улучшают культурный слой во временной перспективе. В частности, к ним относятся удобрения, содержащие не только минеральную, но и органическую (органоминеральные удобрения) и микробиологическую (биоудобрения) составляющие.

Органоминеральные удобрения содержат питательные вещества, повышающие плодородие почвы. Важно отметить, что в состав таких удобрений часто входят органические субстраты, которые являются побочными продуктами или отходами химических производств. Этим достигается синергетический эффект от сочетания двух актуальных современных тенденций в химической технологии – экологически безопасной утилизации отходов промышленного производства с возможным получением новых продуктов, обеспечивающих уникальные высокоэффективные возможности природопользования.

К биоудобрениям обычно относят препараты микроорганизмов, которые способствуют увеличению плодородия почвы за счет повышения концентрации или биодоступности элементов, содержащихся в ней. Микроорганизмы восстанавливают естественный цикл циркуляции питательных веществ в природе, делают почву более плодородной, создавая и поддерживая в ней требуемое количество органических веществ. К биоудобрениям, например, относятся бактерии,

являющиеся ассоциативными, симбиотическими азотфиксаторами и фосфатмобилизирующие бактерии. Основная доля представленных на рынке биоудобрений производится в жидкой форме. Здесь перспективным направлением является создание биоудобрений в гранулированной форме, поскольку это делает их более удобными для транспортировки, хранения и применения.

Материалы и методы

Исследование направлено на создание лабораторной технологии производства прототипа гранулированного сложного органоминерального биоудобрения, обладающего пролонгированным действием, структура которого запатентована [5]. Ее схематическое изображение показано на рис. 1. Гранула удобрения представляет собой сложную многослойную структуру, включающую ядро из выпускаемого промышленно NPK-удобрения с содержанием компонентов в соотношении 1 : 1 : 1, произведенного методом приллирования в грануляционной башне. Диаметр ядра составляет 2...3 мм.

Первый слой покрытия формируется из специального состава на основе серы и наносится непосредственно на ядро по технологии окатывания, обеспечивая не только пролонгированное действие минеральной составляющей удобрения, но и отрицательный таксис микроорганизмов. *Второй* слой покрытия содержит органическую составляющую с заранее равномерно внесенными в нее микроорганизмами *Bacillus subtilis* (сенная палочка), инокулированными на крахмале. Выбор таких микроорганизмов обусловлен тем, что они способствуют увеличению плодородия почвы, а также способны выделять биологически активные вещества, которые повышают устойчивость растений к болезням что в конечном счете способствует увеличению урожайности [6]. *Третий* слой, изготовленный на основе стеариновой кислоты, является гидрофобным защитным покрытием для предотвращения преждевременного нарушения структуры гранулы и активации микроорганизмов при внесении удобрения и его нахождения в почве менее запланированного срока. Он также обеспечивает положительный таксис микроорганизмов. Такая структура гранулы обеспечит их направленное движение при делении от центра к периферии (в сторону источника питания) для предотвращения сокращения пролонгированного действия неорганического ядра, что могло бы произойти за счет воздействия микроорганизмов на внутренний слой.

Также стоит отметить, что использованные микроорганизмы инокулированы на крахмале, который является биоразлагаемым [7] и гидрофильным [8] материалом. *Биоразлагаемость* – необходимое свойство, обеспечивающее отсутствие накопления крахмала в почве, *гидрофильность* способствует более быстрой активации микроорганизмов.

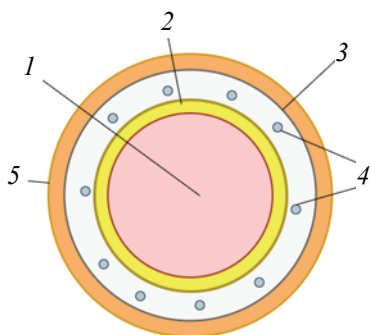


Рис. 1. Схематическая структура гранулированного многослойного органоминерального биоудобрения,

обладающего пролонгированным действием:

1 – ядро из сложного NPK-удобрения; 2 – слой покрытия, обеспечивающий пролонгированный эффект действия минеральной составляющей удобрения (постепенное высвобождение NPK в течение жизненного цикла растения) и отрицательный таксис микроорганизмов; 3 – слой покрытия в виде органического субстрата для инкапсулированных в нем микроорганизмов; 4 – микроорганизмы *Bacillus subtilis*, инокулированные на крахмале; 5 – защитный гидрофобный слой, обеспечивающий положительный таксис микроорганизмов

Технология получения многослойной структуры гранулы обрабатывалась на лабораторном тарельчатом грануляторе, условная схема которого приведена на рис. 2. Параметры работы гранулятора подобраны так, чтобы обеспечить равномерное распределение и перемешивание гранул в тарелке аппарата.

Первый слой покрытия из состава на основе серы наносили в виде расплава с температурой 150 °С в количестве 40 масс. %. Оценку пролонгированного эффекта удобрения проводили на основе данных о кинетике частичного растворения ядра гранулы в воде, полученных измерением концентрации NPK в растворе в ходе процесса при комнатной температуре. Характерный вид кривой растворимости показан на рис. 3. Концентрацию питательных веществ, выделившихся из гранулы, определяли рефрактометрическим методом.

Стоит отметить, что в качестве основного компонента первого покрытия сера выбрана не случайно, она сама используется в качестве удобрения, улучшает усвоение азота растениями, стимулирует синтез аминокислот и участвует в образовании хлорофилла. Первые исследования по покрытию удобрений серой в России проводились еще в середине XX века. В настоящее время ведутся активные научные разработки по модификации данного покрытия для дальнейшего совершенствования и улучшения его свойств.

Второй слой покрытия наносили с использованием в качестве связующего расплава стеариновой кислоты при температуре не более 70 °С и одновременной подаче микроорганизмов *Bacillus subtilis*, инокулированных на крахмале, в виде порошка.

Третий тонкий слой покрытия наносился в виде подкрашенного расплава стеариновой кислоты с целью визуальной оценки качества его нанесения и дальнейшего изучения структуры покрытия и гранулы в целом. Стеариновая кислота является безвредным в биологическом плане органическим веществом и отличным гидрофобизатором [9].

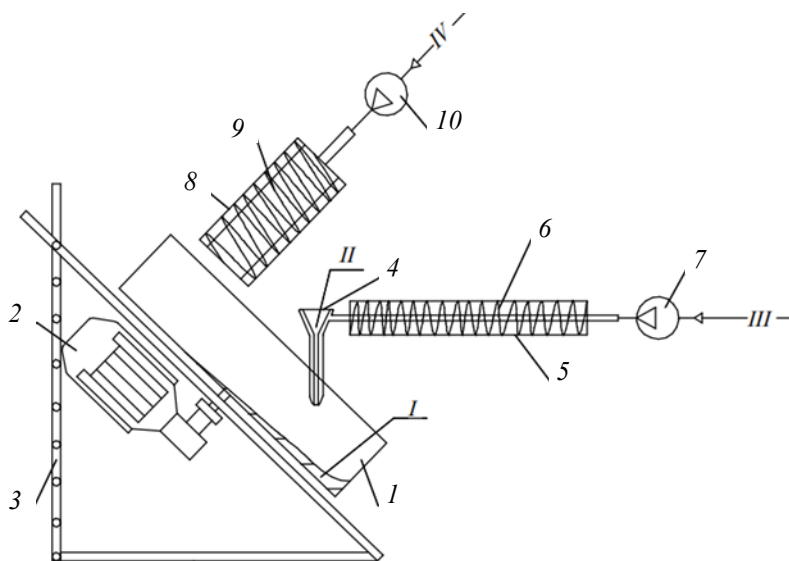


Рис. 2. Условная схема экспериментальной установки для отработки технологии получения гранулированного многослойного органоминерального биоудобрения, обладающего пролонгированным действием:

- I* – тарельчатый гранулятор; *2* – червячный мотор-редуктор; *3* – устройство регулировки угла наклона гранулятора; *4* – диспергирующее устройство; *5* – воздуховод с кожухом; *6, 9* – ТЭНы; *7, 10* – компрессоры; *8* – тепловая пушка; *I* – сырье; *II* – расплав покрытия; *III, IV* – воздух

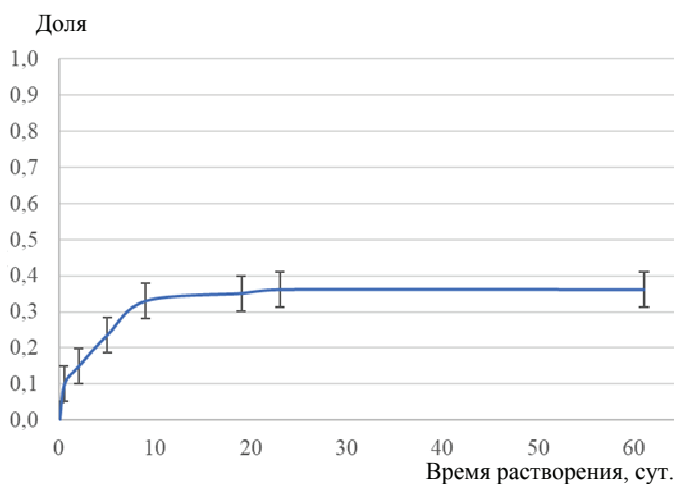


Рис. 3. Характерный вид кривой растворимости сложного НРК удобрения с покрытием на основе серы в количестве 40 масс. %

Важно, что микроорганизмы *Bacillus subtilis* устойчивы при температурах до 70 °С, поэтому на втором и третьем этапах формирования гранулы необходимо строго соблюдать температурные режимы процесса, а также избегать контакта промежуточного слоя с влагой для исключения возможной преждевременной активации жизненного цикла микроорганизмов.

Результаты и их обсуждение

Внешний вид и разрез полученного продукта показаны на рис. 4. Гранулы не имеют видимых сколов и разрушений оболочки, их диаметр составляет 4...5 мм. При измерении статической прочности на приборе ИПГ-1М по ГОСТ 21560.2–82 [10] средняя прочность гранул составляет 15,4 Н.

Лабораторные микробиологические испытания многослойных гранул (рис. 5) показали, что при применении представленного способа для их получения, количество жизнеспособных микроорганизмов составляет порядка $1,0 \cdot 10^7$ КОЕ/г. На рисунке видны остатки копулирующей оболочки, а также растущие на крахмале колонии микроорганизмов. Расчет показывает, что при внесении многослойного удобрения в почву в дозировке 100 кг/га микробная нагрузка будет равна $1,0 \cdot 10^{12}$ КОЕ/га.



Рис. 4. Фотография полученного продукта

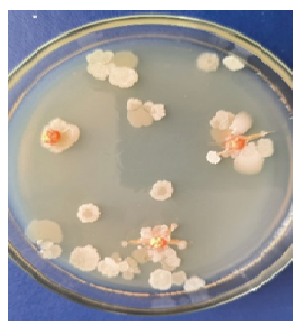


Рис. 5. Рост культуры *Bacillus subtilis* на агаризованной среде на вторые сутки культивирования при температуре 37 °С

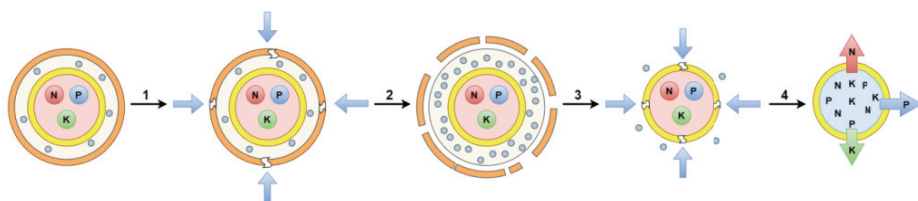


Рис. 6. Качественная модель распада многослойной гранулы в почве:

- 1 – диффузия воды из внешней среды через микропоры защитного покрытия; 2 – разрушение защитного покрытия и деление микроорганизмов; 3 – разрушение второго слоя и диффузия воды через микропоры первого слоя к ядру; 4 – растворение ядра NPK-удобрения и диффузия растворов питательных веществ наружу

По количеству минеральных и микробиологических составляющих внесение нового удобрения в указанной дозировке равносильно использованию традиционного удобрения при весенней подкормке зерновых при норме 100...150 кг/га и препарата Бактофорт (также содержащего *Bacillus subtilis*) в количестве 2,0 л/га, обеспечивающем микробную нагрузку – $1,0 \cdot 10^{12}$ КОЕ/га.

Особый интерес представляют механизмы процессов массопереноса, происходящие внутри многослойных гранул в почве. Кинетика массопереноса в структурированных средах с микроорганизмами сложна и многообразна [11, 12]. Причина кроется в том, что со временем меняются массопроводные свойства среды переноса, возрастает скорость поглощения питательных веществ за счет увеличения концентрации микроорганизмов, при их питании происходит выделение веществ, замедляющих процессы метаболизма и т.д. Исходя из сказанного выше, рассмотрим динамику распада многослойной гранулы качественно, используя примерную схему, изображенную на рис. 6.

После внесения гранул удобрения в почву начинается диффузионное проникновение влаги в них из внешней среды через микропоры гидрофобного защитного покрытия. Микропоры покрытия могут образовываться как в результате жизнедеятельности микроорганизмов почвы и других внешних факторов, так и в процессе производства самой гранулы. После проникновения влаги внутрь гранулы происходит активация жизненного цикла микроорганизмов, их деление, расширение объема органического субстрата и его разрушение. Одновременно с распадом второго слоя начинается образование микропор в первом слое, обеспечивающем защиту неорганического ядра и пролонгированный эффект. Аналогично первой стадии влага через образованные микропоры диффундирует внутрь гранулы к ее ядру, медленно растворяет его, а образующийся раствор сложного NPK-удобрения медленно выходит наружу и питает растение.

Заключение

Предложен способ получения многослойных гранул сложного удобрения на тарельчатом грануляторе, сочетающего в себе преимущества биоудобрений и удобрений пролонгированного действия. Лабораторные испытания подтвердили наличие пролонгированного эффекта (для минеральной составляющей более 60 суток) и выживаемость микроорганизмов при выбранной технологии формирования многослойной структуры. Содержание микроорганизмов в гранулах удобрения составило $1,0 \cdot 10^7$ КОЕ/г.

Достигаемый пролонгированный эффект действия неорганической части удобрения позволит снизить риски возникновения экологических проблем, связанных с выбросами избыточного азота в атмосферу и почву, а повышение усвояемости питательных веществ – уменьшить нормы внесения таких удобрений в почву.

Органический субстрат и микроорганизмы *Bacillus subtilis*, инокулированные на крахмале, увеличивают плодородие почвы. Поэтому новый вид удобрений рекомендован к использованию на пахотных землях, склонных к истощению и подверженных эрозии. Крахмал, входящий в состав удобрения и обладающий гидрофильными свойствами, способствует аккумуляции вокруг гранул удобрения молекул воды, что особенно важно при их использовании в регионах, где могут возникать периоды засухи.

Список литературы

1. Xia, L. How to Feed the World While Reducing Nitrogen Pollution / L. Xia, X. Yan // *Nature*. – 2023. – Vol. 613. – P. 34 – 35.
2. Фуфаева, В. М. Удобрения пролонгированного действия – новый этап развития рынка удобрений (обзор) / В. М. Фуфаева, Ю. А. Таран, В. О. Стрельникова // *Химическая технология*. – 2024. – Т. 25, № 3. – С. 86 – 95.
3. Lipin, A. A. Modelling Nutrient Release from Controlled Release Fertilisers / A. A. Lipin, A. G. Lipin, R. Wójtowicz // *Biosystems Engineering*. – 2023. – Vol. 234. – P. 81 – 91.
4. Елеев, Ю. А. Разработка процесса инкапсуляции токсичных отходов и опасных химических веществ в псевдооживленном слое / Ю. А. Елеев, Ю. С. Богоявленская, Е. Н. Глухан, В. Ф. Головков, В. В. Афанасьев // *Тонкие химические технологии*. – 2021. – Т. 16, № 3. – С. 199 – 212.
5. Пат. 223921 Российская Федерация, МПК C05G 3/00, C05G 3/40. Гранула органоминерального биоудобрения пролонгированного действия / А. К. Карганян, О. Т. Панасюк, Ю. А. Таран, В. М. Фуфаева, В. О. Стрельникова ; заявитель и патентообладатель ООО «Научно Производственный Центр «Биофактор». – № 2023102550 ; заявл. 06.02.2023 ; опубл. 06.03.2024, Бюл. № 7. – 8 с.
6. Спирина, А. А. Влияние бактерий *B. Subtilis* на процессы, происходящие в почве / А. А. Спирина, В. В. Пронина // *Теория и практика инновационных исследований в области естественных наук : сб. материалов II Всерос. науч.-практ. конф. с международным участием (26–27 апреля 2023 г., Оренбург)*. – Оренбург, 2023. – С. 248 – 249.
7. Васильев, И. Ю. Биоразлагаемые упаковочные материалы на основе полиэтилена низкой плотности, крахмала и моноглицеридов / И. Ю. Васильев, В. В. Ананьев, М. Е. Чернов // *Тонкие химические технологии*. – 2022. – Т. 17, № 3. – С. 231 – 241.
8. Кабашова, А. Н. Технология изготовления биопластика из крахмала / А. Н. Кабашова, Д. И. Белова // *Символ науки*. – 2020. – № 12-1. – С. 12–13.
9. Нифталиев, С. И. Исследование реологических свойств композиций на основе ПВХ / С. И. Нифталиев, Л. В. Лыгина, Ю. С. Перегудов, Л. А. Прокофьева // *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий*. – 2014. – Т. 60, № 2. – С. 132 – 134.
10. ГОСТ 21560.2–82. Удобрения минеральные. Метод определения статической прочности гранул. – Введ. 01-01-1983. – М. : Изд-во стандартов, 1983. – 21 с.
11. Храмцов, Д. П. Нестационарный массоперенос в гелях с микроорганизмами / Д. П. Храмцов, О. А. Сулягина, Б. Г. Покусаев, А. В. Вязьмин, Д. А. Некрасов // *Теоретические основы химической технологии*. – 2023. – Т. 57, № 1. – С. 71 – 80.
12. Нестационарный тепломассоперенос в микроструктурированных средах / Б. Г. Покусаев, А. В. Вязьмин, Д. А. Некрасов [и др.]. – СПб. : Лань, 2023. – 180 с.

Environmentally Friendly Organomineral Bioactivated Fertilizers

V. M. Fufaeva¹, Yu. A. Taran¹, V. O. Strelnikova¹,
N. I. Kalgashkin¹, A. V. Vyazmin¹, A. K. Karganyan², O. T. Panasyuk³

Department of Processes and Apparatuses of Chemical Technologies named after N. I. Gelperin (1), fufaeva@mirea.ru, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia; Biona LLC (2), Belgorod, Russia; Agricultural enterprise “Niva” (3), Republic of Crimea, Russia

Keywords: biofertilizers; granular fertilizers; microorganisms; prolonged effect; reduction of nitrogen emissions; increase in soil fertility.

Abstract: The article considers a method for obtaining a granular organomineral fertilizer with a prolonged effect. The structure of the fertilizer is a multilayer granule, the first layer of which, applied directly to the core of the prilled NPK fertilizer, leads to a delayed release of nutrients and a negative taxis of microorganisms. The second layer contains an organic component and microorganisms that increase soil fertility and improve the bioavailability of fertilizers. The third layer is a hydrophobic protective coating that creates positive taxis of microorganisms and prevents their premature activation and depressurization of the inner layers of the pellet.

References

1. Xia L., Yan X. How to feed the world while reducing nitrogen pollution, *Nature*, 2023, vol. 613, pp. 34-35.
2. Fufaeva V.M., Taran Yu.A., Strelnikova V.O. [Prolonged action fertilizers as new stage in development of fertilizer market. Review], *Khimicheskaya Tekhnologiya* [Chemical technology], 2024, vol. 25, no. 3, pp. 86-95. (In Russ., abstract in Eng.)
3. Lipin A.A., Lipin A.G., Wójtowicz R. [Modelling nutrient release from controlled release fertilizers], *Biosystems Engineering*, 2023, vol. 234, pp. 81-91.
4. Eleev Yu.A., Bogoyavlenskaya Yu.S., Glukhan E.N., Golovkov V.F., Afanasiev V.V. [Development of an encapsulation process for toxic waste and hazardous chemicals in a fluidized bed], *Tonkiye khimicheskiye tekhnologii* [Fine Chemical Technologies], 2021, vol. 16, no. 3, pp. 199-212. (In Russ., abstract in Eng.)
5. Karganyan A.K., Panasyuk O.T., Taran Yu.A., Fufaeva V.M., Strel'nikova V.O. *Granula organomineral'nogo bioudobreniya prolongirovannogo dejstva* [A granule of organomineral fertilizer of prolonged action], Russian Federation, 2024, Pat. 223921. (In Russ.)
6. Spirina A.A., Pronina V.V. *Teoriya i praktika innovacionnyh issledovanij v oblasti estestvennyh nauk: sbornik materialov II Vserossijskoj nauchno-prakticheskoy konferencii s mezhdunarodnym uchastiem* [Theory and practice of innovative research in the field of natural sciences: a collection of materials of the II All-Russian Scientific and Practical Conference with international participation], 26-27 April 2023, Orenburg, 2023, pp. 248-249. (In Russ.)
7. Vasilyev I.Yu., Ananyev V.V., Chernov M.E. [Biodegradable packaging materials based on low density polyethylene, starch and monoglycerides], *Tonkiye khimicheskiye tekhnologii* [Fine Chemical Technologies], 2022, vol. 17, no. 3, pp. 231-241. (In Russ., abstract in Eng.)
8. Kabanova A.N., Belova D.I. [Technology of manufacturing bioplastics from starch], *Simvol nauki* [A symbol of science], 2020, no. 12-1, pp. 12-13. (In Russ., abstract in Eng.)
9. Niftaliev S.I., Lygina L.V., Peregodov Yu.S., Prokofieva L.A. Investigation of rheological properties of PVC-based compositions. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernyh tekhnologij* [Bulletin of the Voronezh State

University of Engineering Technologies], 2014, vol. 60, no. 2, pp. 132-134. (In Russ., abstract in Eng.)

10. GOST 21560.2-82. *Udobreniya mineral'nyye. Metod opredeleniya staticheskoy prochnosti granul* [Mineral fertilizers. Method for determining the static strength of granules], Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1983, 21 p. (In Russ.)

11. Khramtsov D.P., Sutyagina O.A., Pokusaev B.G., Vyazmin A.V., Nekrasov D.A. [Unsteady mass transfer in gels with microorganisms], *Teoreticheskie osnovy himicheskoy tekhnologii* [Theoretical Foundations of Chemical Engineering], 2023, vol. 57, no. 1, pp. 71-80. (In Russ., abstract in Eng.)

12. Pokusaev B.G., Vyazmin A.V., Nekrasov D.A., Khramtsov D.P., Zakharov N.S. *Nestatsionarnyy teplomassoperenos v mikrostrukturirovannykh sredakh* [Unsteady heat and mass transfer in microstructured media], St. Petersburg: Lan, 2023, 180 p. (In Russ.)

Umweltfreundliche bioaktivierte organomineralische Düngemittel

Zusammenfassung: Es ist ein Verfahren zur Herstellung eines granularen organomineralischen Biodüngers mit verlängerter Wirkung untersucht. Die Struktur des Düngers ist ein mehrschichtiges Granulat, dessen erste Schicht, die direkt auf den Kern des geprillten NPK-Düngers aufgebracht wird, zu einer langsamen Freisetzung von Nährstoffen und einer negativen Taxis von Mikroorganismen führt. Die zweite Schicht enthält eine organische Komponente und Mikroorganismen, die für die erhöhte Bodenfruchtbarkeit sorgen und die Bioverfügbarkeit des Düngers verbessern. Die dritte Schicht ist eine hydrophobe Schutzschicht, die eine positive Taxis von Mikroorganismen erzeugt und deren vorzeitige Aktivierung und Druckentlastung der inneren Schichten des Granulats verhindert.

Engrais bio-actifs organominéraux respectueux pour l'environnement

Résumé: Est considéré le procédé de la production d'un bio-engrais organique granulaire ayant une action prolongée. La structure de l'engrais est un granulé multicouche dont la première couche, appliquée directement sur le noyau de l'engrais NPK, entraîne une libération retardée des nutriments et une réaction négative des micro-organismes. La deuxième couche contient un composant organique et des micro-organismes qui augmentent la fertilité du sol et améliorent la biodisponibilité de l'engrais. La troisième couche est un revêtement hydrophobe qui crée une taxation positive des micro-organismes et empêche leur activation prématurée et leur dépressurisation des couches internes du granule.

Авторы: *Фуфаева Валентина Михайловна* – ассистент кафедры процессов и аппаратов химических технологий имени Гельперина Н. И.; *Таран Юлия Александровна* – кандидат технических наук, доцент кафедры процессов и аппаратов химических технологий имени Гельперина Н. И.; *Стрельникова Виктория Олеговна* – преподаватель кафедры процессов и аппаратов химических технологий имени Гельперина Н. И.; *Калгаишкин Никита Игоревич* – аспирант кафедры процессов и аппаратов химических технологий имени Гельперина Н. И.; *Вязьмин Андрей Валентинович* – доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой процессов и аппаратов химических технологий имени Гельперина Н. И., ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», Москва, Россия; *Карганиян Артур Карленович* – заместитель директора по развитию, ООО «Биона», Белгород, Россия; *Панасюк Олег Тарасович* – заместитель директора по производству, ООО «Сельскохозяйственное предприятие «Нива», Республика Крым, Россия.

КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНОГО БИОКАТАЛИЗА ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В СТАТИКО-ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ НА СУБСТРАТАХ РАЗЛИЧНОГО ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА

В. Н. Долгунин, И. А. Протопопов,
А. А. Жило, А. Н. Куди, В. А. Пронин

*Кафедра «Технологии и оборудование пищевых и химических производств»,
dolgunin-vn@yandex.ru; ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия*

Ключевые слова: биоконверсия; степень дисперсности; твердофазное ферментирование; твердый субстрат; целлюлозосодержащее сырье.

Аннотация: Приведены результаты исследования кинетики твердофазного ферментативного гидролиза целлюлозосодержащего сырья в статико-динамическом режиме с использованием культуры микроскопического гриба *Trichoderma viride* в зависимости от фракционного состава субстрата. Исследованы варианты организации процесса с твердым субстратом тонкой (0...1 мм), умеренной (1...3 мм) и грубой (3...5 мм) дисперсности. Установлено, что наиболее высокая концентрация ростовых факторов достигается в ферментативной среде, приготовленной с использованием твердого субстрата умеренной дисперсности. Применение такого субстрата обеспечивает благоприятные условия для интенсивного объемного аэрирования ферментативной среды и диффузионного контакта компонентов фермент-субстратного комплекса. Степень биоконверсии целлюлозы, достигаемая в течение четырех суток ферментализации на субстрате с умеренной дисперсностью, на 20 % выше, чем на тонко- и грубодисперсных субстратах.

Введение

При сохраняющемся мировом дефиците пищевых и энергетических ресурсов и постоянно возрастающем их потреблении наиболее актуальной задачей является поиск и технологическое освоение надежных возобновляемых источников сырья, остро необходимых для преодоления названного дефицита. В настоящее время одним из наиболее перспективных возобновляемых источников жизненно важных ресурсов признано целлюлозосодержащее сырье [1]. Это объясняется глобальным относительно однородным континентальным распределением целлюлозосодержащего сырья и высочайшей интенсивностью его ежегодного воспроизводства в процессе фотосинтеза растительной биомассы, существенной частью которой является целлюлоза (по некоторым данным до 700 млрд т в год). Кроме того, важным фактором является то, что целлюлозосодержащее сырье имеет большие перспективы для переработки с использованием экологически безопасных технологий, предотвращающих тепловое и химическое загрязнение окружающей среды.

В настоящее время основным способом многоцелевого использования целлюлозосодержащего сырья является его гидролиз, позволяющий осуществить конверсию полисахаридов в простые сахара, широко востребованные во многих отраслях промышленности и АПК. Среди существующих методов гидролиза,

к которым относятся физические, химические и биологические методы, последние являются наиболее перспективными для широкого применения. Это связано с тем, что биологические методы предотвращают загрязнение окружающей среды и являются менее энергоемкими. В основе биологических методов переработки целлюлозосодержащего сырья лежит ферментативный гидролиз, представляющий собой биокаталитическую реакцию, в которой в качестве катализатора используются вырабатываемые микроорганизмами целлюлолитические ферменты.

Во многих отраслях промышленности, сельского и лесного хозяйства, занятых производством и переработкой растительного сырья, образуется большое количество целлюлозосодержащих отходов, компоненты которых имеют богатый сырьевой потенциал [2]. Однако для использования этого потенциала в целях пополнения пищевых, кормовых и энергетических ресурсов требуется конверсия целлюлозосодержащих компонентов до легко усвояемых и перерабатываемых форм сахаридов. Осуществление конверсии традиционным биотехнологическим методом (глубинным жидкофазным ферментализмом) является низко рентабельным, вследствие низкого выхода продукта, и характеризуется значительным отрицательным экологическим эффектом при необходимости потребления больших объемов растворителя.

Во многом перечисленные недостатки глубинного жидкофазного ферментализма могут быть преодолены с использованием методов твердофазного ферментативного гидролиза. Преимущества твердофазного ферментализма обусловлены низким содержанием влаги, высокой концентрацией питательных веществ и других ростовых факторов в ферментативной среде и, как следствие, более высокой удельной производительностью, а также резким снижением остроты экологических проблем [3, 4]. Еще одним существенным преимуществом твердофазного ферментирования является возможность организации процесса с использованием экономичного и надежного в эксплуатации оборудования [3, 4].

Результаты исследований, представленные в работах [5 – 7], свидетельствуют о целесообразности организации твердофазного ферментализма целлюлозосодержащих отходов деревообрабатывающего производства в статико-динамическом режиме с использованием целлюлаз, продуцируемых в процессе метаболизма культуры микроскопического гриба *Trichoderma viride*. Установлено, что в статико-динамическом режиме ферментализма достигается более высокая интенсивность биоконверсии при высоких показателях объемной однородности формирования больших плодовых тел и минимальном спорообразовании по сравнению, как со статическим, так и динамическим режимами [6]. Наибольшая эффективность ферментализма по основным показателям обеспечивается, если статико-динамический режим организуется при продолжительности периода между операциями перемешивания ферментативной среды, равной трем часам [7]. При соответствующей частоте операций перемешивания, с одной стороны, достигается достаточно интенсивное обновление поверхности межфазного контакта, а с другой – сводится к минимуму негативное механическое воздействие на культуру микроскопического гриба.

Однако в работах [5 – 7] без должного внимания остается влияние дисперсности твердого субстрата на интенсивность ферментализма, в то время как размер частиц субстрата определяет удельную поверхность и условия межфазного контакта компонентов ферментативной среды. Настоящая работа посвящена исследованию влияния степени дисперсности отходов деревообрабатывающего производства на эффективность их ферментативного гидролиза с использованием культуры микроскопического гриба *Trichoderma viride*, который характеризуется высокой целлюлазной активностью [8, 9].

Материалы и методы исследования

Исследование кинетики твердофазного ферментативного гидролиза проведено в статико-динамическом режиме организации процесса, технологические параметры которого оставались инвариантными и соответствующими условиям ферментолита, рекомендованным в результате ранее проведенных исследований [7]. Исследование выполнено с использованием трех вариантов субстрата в виде смеси древесных опилок лиственных пород деревьев определенного фракционного состава, пшеничных отрубей и солодового экстракта [5]. Соотношение компонентов субстрата и процедура его подготовки изложены в работах [5, 6]. Единственным отличием вариантов субстрата был фракционный состав древесных частиц мелкой (0...1 мм), средней (1...3 мм) и крупной (3...5 мм) дисперсности. Ферментолит проведен с использованием целлюлаз, являющихся продуктом метаболизма микроскопического гриба *Trichoderma viride*, вводимого в стерилизованный субстрат в виде водной суспензии (28,5 %) спор в количестве 10 масс. %. Ферментативный гидролиз имеет своей целью получение твердофазного субстрата, который может быть использован для выращивания макроскопических грибов продовольственного назначения и в качестве кормовой добавки для животноводства. Такого рода продукты остро востребованы на предприятиях АПК [10, 11].

Условия мягкого механического воздействия на мицелий микроскопического гриба в процессе ферментолита обеспечены путем перемешивания ферментативной среды в режиме гравитационного обрушения ее откосов, периодически формируемых в засыпке медленно вращающегося барабана [5]. Скорость вращения барабана обеспечивала трехчасовую продолжительность периода статического состояния культуры между операциями перемешивания ферментативной среды. Аэрирование среды осуществлялось с использованием устройства ввода кондиционированного воздуха, размещенного по центру циркуляции материала в засыпке барабана [5]. Согласно результатам ранее проведенных исследований [5 – 7] длительность процесса ферментолита ограничена 96 часами.

В процессе ферментолита контролировались концентрация протеина, редуцирующих сахаров и содержание остаточной целлюлозы в ферментативной среде. Концентрация протеина определялась колориметрическим методом с применением биуретового реактива [12], содержание редуцирующих (восстанавливающих) сахаров – йодометрическим методом [13]. Содержание целлюлозы и целлюлазная активность в ферментативной среде контролировались с использованием методик, регламентированных действующими стандартами [14, 15]. Кроме измерения перечисленных характеристик ферментативной среды осуществлялся визуальный контроль ее состояния с целью оценки состояния плодовых тел и спорообразования для различных вариантов фракционного состава целлюлозосодержащего субстрата.

В процессе экспериментального исследования с периодом 24 часа проводился отбор образцов ферментативной среды для измерения концентрации протеина, сахаров и остаточной целлюлозы для трех вариантов фракционного состава целлюлозосодержащего субстрата. В целях снижения влияния случайных факторов на результат измерения и статистической оценки допущенной погрешности осуществлялся параллельный отбор проб для определения каждой измеряемой характеристики среды. Результаты параллельных измерений после проверки их статистической однородности при 5%-м уровне значимости использовались для вычисления среднего измеренного значения.

При анализе результатов исследования исходили из основных общепринятых положений теории ферментативных реакций, в соответствии с которыми биокатализ представляется в упрощенном виде как совокупность двух последовательных стадий [1]. На первой стадии при взаимодействии фермента и субстрата формиру-

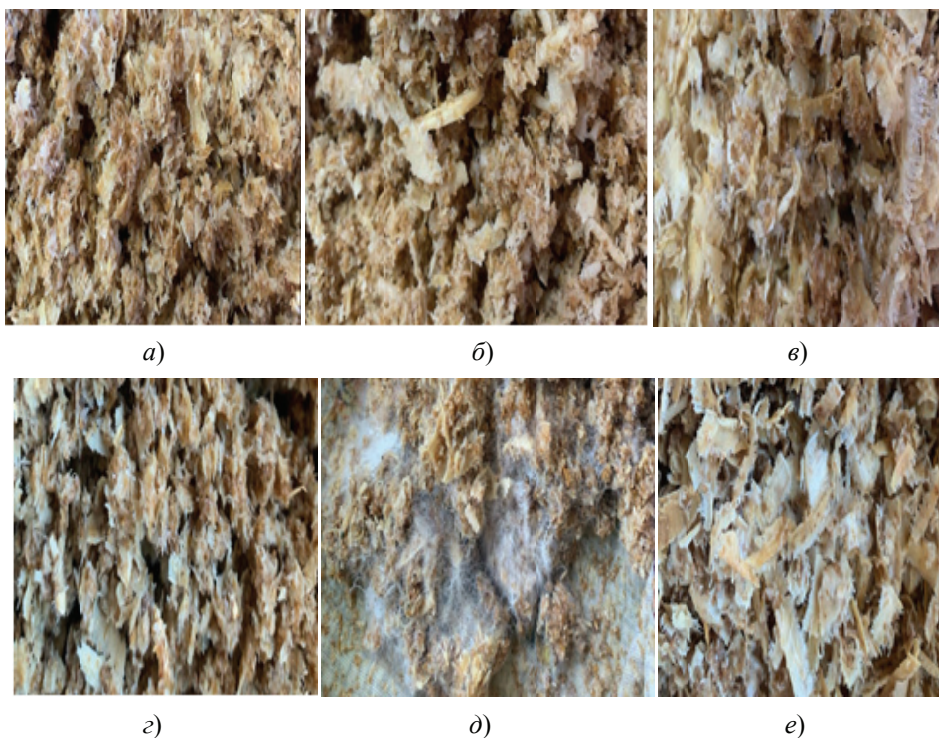
ется фермент-субстратный комплекс, на второй – происходит диссоциация комплекса с образованием ферментолизата и несвязанного фермента, сохранившего свою каталитическую активность.

Результаты исследования и их обсуждение

Визуальная информация, отражающая состояние ферментативной среды после двух и четырех суток биоконверсии твердофазного целлюлозосодержащего субстрата, приведена на рис. 1 для трех вариантов его фракционного состава: мелкодисперсного, умеренной и крупной дисперсности. Анализ информации, представленной в виде характерных фрагментов поверхностной культуры, приводит к следующим выводам:

1) при культивировании микроскопического гриба на мелкодисперсном субстрате (см. рис. 1, *a* и *з*) на всех стадиях процесса наблюдается наличие относительно слабо развитых плодовых тел только на отдельных ограниченных участках объема культуральной среды при относительно слабых признаках ферментативного гидролиза целлюлозосодержащего субстрата;

2) при культивировании микроскопического гриба с использованием целлюлозосодержащего субстрата умеренной дисперсности (1...3 мм) после двух суток ферментативного гидролиза (см. рис. 1, *б*) объем плодовых тел меньше, чем в культуральной среде с крупным субстратом (см. рис. 1, *в*). Однако после четырех суток ферментолиза на субстрате с умеренной дисперсностью формируются



**Рис. 1. Характерные фрагменты ферментативной среды после двух (*a – в*) и четырех (*з – е*) суток культивирования микроскопического гриба *Trichoderma viride* в статико-динамическом режиме в процессе твердофазного ферментативного гидролиза целлюлозосодержащего сырья для субстратов различного фракционного состава, мм:
a, з – 0...1; *б, д* – 1...3; *в, е* – 3...5**

плодовые тела, имеющие наибольший объем и однородное высокоплотное распределение в реакционном пространстве (см. рис. 1, д);

3) в процессе ферментализа, организованного с использованием крупнодисперсного субстрата, после двух суток (см. рис. 1, е) в ферментативной среде наблюдаются наиболее ярко выраженные плодовые тела при относительно однородном их распределении в реакционном объеме. Однако после четырех суток ферментализа на крупнодисперсном субстрате (см. рис. 1, е) плодовые тела значительно уступают по объему телам, культивируемым на субстрате с умеренной дисперсностью (см. рис. 1, д). Это косвенно свидетельствует о снижении интенсивности биоконверсии целлюлозы и снижении доступа микроскопического гриба к ферментализату на завершающей стадии процесса в культуральной среде с крупнодисперсным целлюлозосодержащим субстратом.

Результаты исследования динамики прироста биомассы в процессе ферментализа целлюлозосодержащего сырья с использованием культуры микроскопического гриба *Trichoderma viride* представлены на рис. 2 в виде зависимостей кон-

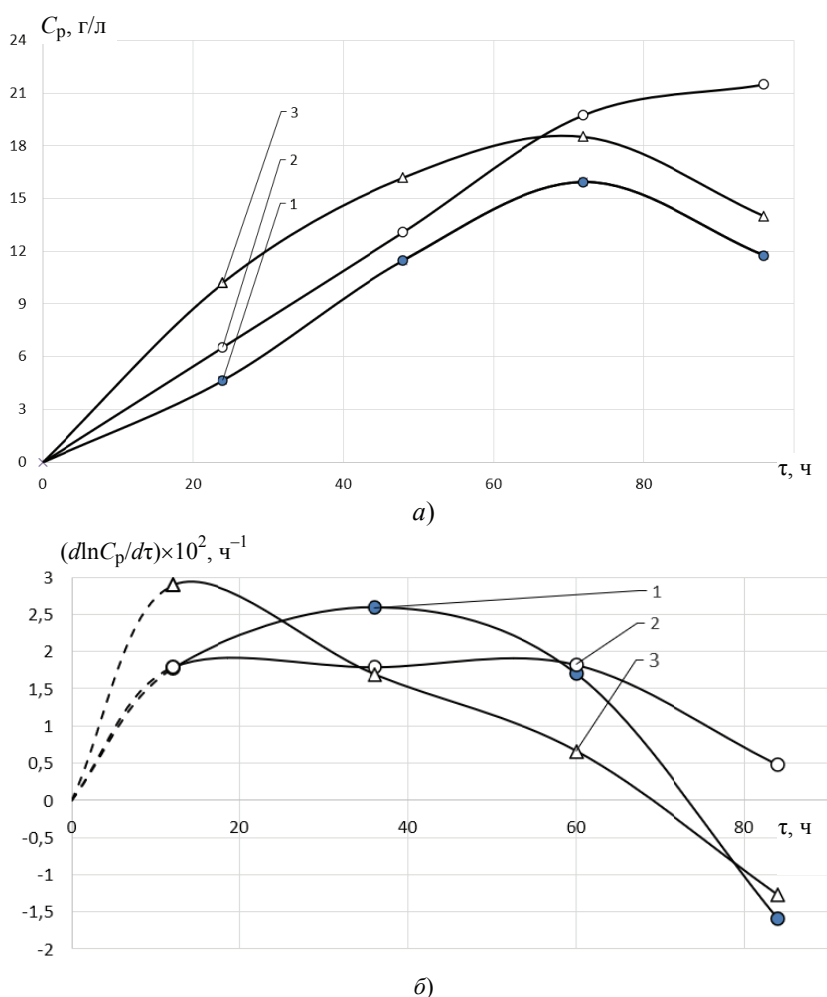


Рис. 2. Динамика изменения концентрации белка (а) и относительной скорости ее прироста (б) в процессе твердофазной биоконверсии целлюлозосодержащего сырья при различном фракционном составе частиц целлюлозосодержащего твердого субстрата: 1 – 0...1 мм; 2 – 1...3 мм; 3 – 3...5 мм

центрации белка и относительной скорости ее изменения от времени. Представленные результаты отражают зависимость концентрации белка и относительной скорости ее изменения от времени в ферментативной среде в процессе статико-динамического твердофазного ферментолиза при различной дисперсности частиц целлюлозосодержащего субстрата.

Анализ приведенных зависимостей позволяет сделать вывод о принципиально различной динамике прироста биомассы в случаях мелкой, средней и крупной дисперсности твердой фазы. Так, начальный этап культивирования характеризуется ускоренным ростом биомассы для мелкодисперсного субстрата, отрицательным ускорением роста для крупнодисперсного и устойчивым темпом роста в случае субстрата средней дисперсности. Еще более значительное различие в кинетике культивирования наблюдается на четвертые сутки процесса, когда стадия устойчивого роста концентрации белка на субстрате средней дисперсности сменяется стадией замедленного роста, а при культивировании на тонко- и грубодисперсных субстратах в этот период происходит переход от стадии замедленного роста к стадии снижения белковой массы.

Такого рода весьма резкий переход от стадии роста к стадии деградации белковой массы для процесса ферментолиза на тонкодисперсном субстрате объясняется, очевидно, блокированием центров роста мицелия микроскопического гриба под действием эффекта агломерирования ферментативной среды. Данный эффект, характерный для тонкодисперсных материалов с высокой связностью частиц, приводит к резкому возрастанию диффузионного и теплового сопротивлений газообменных и теплообменных процессов, которые увеличиваются пропорционально квадрату диаметра формируемых агломератов [15, 16], что становится причиной ингибирования жизнедеятельности микроорганизмов. Таким образом, следствием процесса агломерирования ферментативной среды является формирование в ней центров с высокой концентрацией факторов, которые инициируют автолиз микроорганизмов. В первую очередь к таким факторам следует отнести дефицит газообразного субстрата и повышенные значения температуры и концентрации газообразного метаболита.

Высокая интенсивность роста биомассы в первые сутки ферментирования на крупнодисперсном субстрате объясняется высокой интенсивностью диффузионных и теплообменных процессов вследствие того, что центры роста мицелия концентрируются на поверхности крупных частиц субстрата. Поверхность таких частиц обогащена питательными веществами, входящими в состав жидкой фазы ферментативной среды, что обусловлено низкой диффузионной проницаемостью крупных частиц и относительно малой их удельной поверхностью межфазного контакта. В таких условиях межфазное взаимодействие ферментативной среды с аэрирующим воздухом характеризуется минимальными значениями диффузионного и тепловых сопротивлений.

Однако по этой же причине уже на вторые сутки ферментирования возможности для интенсивного протекания процесса культивирования исчерпываются и культура микроскопического гриба входит в стадию замедленного роста. Это связано, с одной стороны, с быстрым истощением питательных веществ в жидкой фазе культуральной среды в благоприятных условиях для жизнедеятельности микроорганизмов и, с другой стороны, является следствием ограниченного доступа питательных веществ, генерируемых в процессе биокатализа. Интенсивность биокатализа ограничена вследствие неблагоприятных условий формирования фермент-субстратных комплексов по причине большого внутримолекулярного сопротивления переносу целлюлазы в частицах субстрата крупного размера. В связи с этим за стадией замедленного роста закономерно следует фаза деградации белковой массы микроскопического гриба при отрицательном значении коэффициента скорости культивирования.

В случае организации процесса ферментализации с использованием твердофазного субстрата фракции 1...3 мм, очевидно, достигается сочетание ростовых факторов, способствующее устойчивому развитию культуры микроскопического гриба и интенсивному протеканию ферментализации целлюлозосодержащего сырья. К числу таких факторов относится развитая поверхность межфазного контакта твердой, жидкой и газообразной фаз, относительно низкое диффузионное и тепловое сопротивление процессов взаимосвязанного массотеплопереноса. Сочетание названных факторов способствует интенсивному формированию фермент-субстратных комплексов и последующей их диссоциации на продукт ферментализации и несвязанный фермент – активный биокатализатор.

Динамика изменения содержания сахаров в ферментативной среде в процессе биоконверсии целлюлозосодержащего сырья при тестировании их концентрации йодометрическим методом представлена на рис. 3 в виде условной обобщенной зависимости.

Так как нередуцирующие сахара не имеют альдегидной группы в своем химическом составе, они не проявляют реакционную восстанавливающую способность и поэтому не обнаруживаются традиционным йодометрическим методом. Однако при подкислении контрольного раствора сахаров нередуцирующие сахара преобразуются в редуцирующие. Таким образом, получаемый в результате анализа отрицательный показатель содержания сахаров можно принять за условную характеристику степени присутствия в среде нередуцирующих сахаров. Анализ динамики содержания сахаров в процессе биоконверсии (рисунок 3) показывает, что в течение всего периода ферментализации условно тестируется присутствие только нередуцирующих сахаров. Отсутствие редуцирующих сахаров на начальной стадии ферментализации можно объяснить активным их потреблением интенсивно развивающейся культурой гриба. На последующих стадиях ферментирования потребление легкоперевариваемых сахаров снижается, очевидно, вследствие истощения культурой своего ростового потенциала (см. рис. 2), что сопровождается снижением концентрации ростовых факторов в ферментативной среде и приводит к меньшему потреблению редуцирующих сахаров.

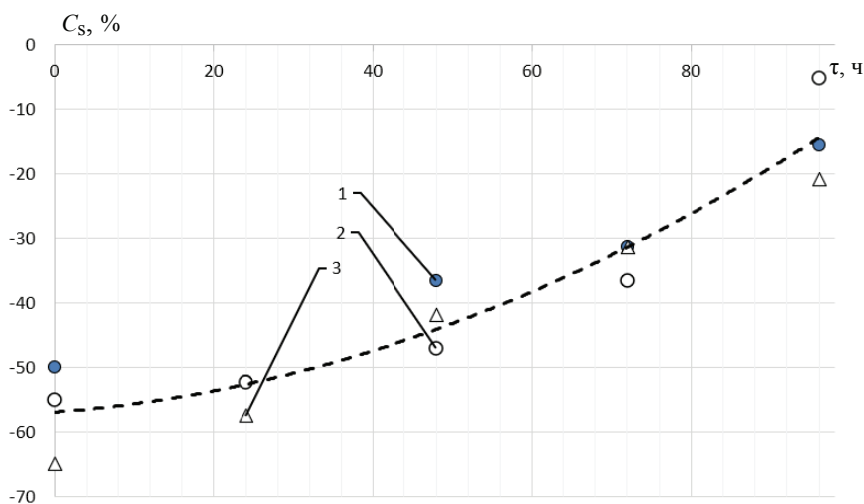


Рис. 3. Изменение тестовых показателей содержания сахаров в ферментативной среде в процессе статико-динамического культивирования в зависимости от времени для субстратов с различной дисперсностью частиц целлюлозосодержащей твердой фазы: 1 – 0...1 мм; 2 – 1...3 мм; 3 – 3...5 мм (штриховой линией показано изменение среднего значения содержания сахаров для различной дисперсности субстрата)

С течением времени потребление редуцирующих сахаров снижается и высвобождающийся биокаталитический потенциал продуцированных целлюлаз способствует уменьшению содержания олигосахаров в ферментативной среде [6]. Примерно одинаковая динамика отрицательных значений содержания сахаров для различных вариантов дисперсности субстрата косвенно свидетельствует об одинаковом составе и содержании олигосахаров в ферментативной среде в процессе биокаталитического гидролиза целлюлозы.

Исследование кинетики твердофазной биоконверсии целлюлозосодержащего сырья проведено путем анализа содержания остаточной целлюлозы в ферментативной среде в процессе культивирования микроскопического гриба *Trichoderma viride*. Результаты исследования кинетики биоконверсии представлены на рис. 4 и 5 для вариантов с различной дисперсностью частиц субстрата. Притом, что зависимости концентрации остаточной целлюлозы от времени для исследованных вариантов ферментализации имеют тождественный вид, очевидно, что кинетические характеристики процесса существенно зависят от дисперсности твердофазного субстрата.

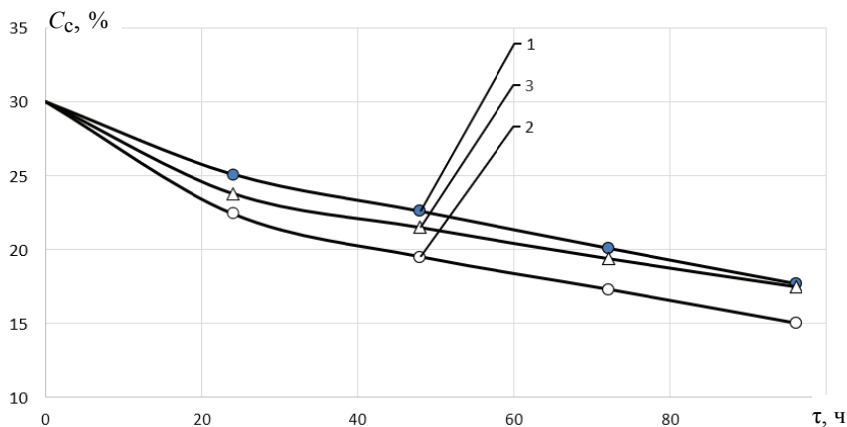


Рис. 4. Кривые изменения концентрации целлюлозы в процессе твердофазной биоконверсии целлюлозосодержащего сырья при различном фракционном составе частиц твердого субстрата: 1 – 0...1 мм; 2 – 1...3 мм; 3 – 3...5 мм

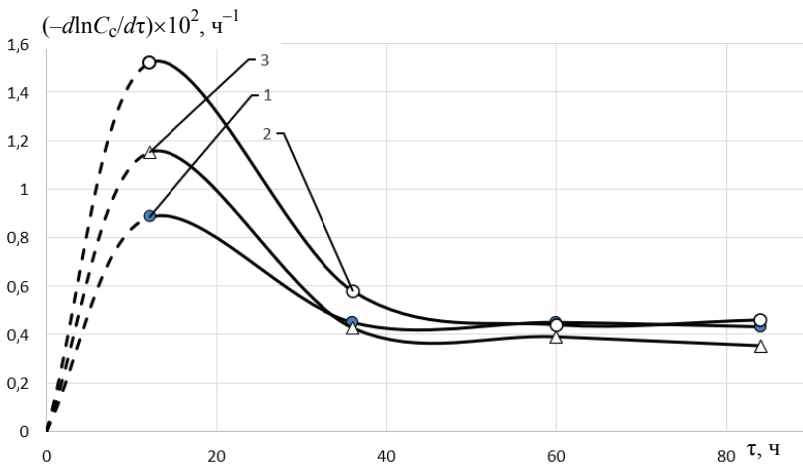


Рис. 5. Динамика изменения относительной скорости биоконверсии целлюлозы в процессе твердофазной биоконверсии целлюлозосодержащего сырья при различном фракционном составе частиц целлюлозосодержащего твердого субстрата: 1 – 0...1 мм; 2 – 1...3 мм; 3 – 3...5 мм

Наблюдаемые различия в кинетике ферментолиза во многом объясняются кинетическими закономерностями прироста белковой массы в процессе культивирования микроскопического гриба (см. рис. 2).

На всех этапах ферментолиза высокие значения скорости процесса поддерживаются при его организации на субстрате с умеренной дисперсностью (1...3 мм), что подтверждается положением кривой 2 на рис. 5. Высокая интенсивность ферментативного гидролиза целлюлозы обеспечивается при этом за счет высокоразвитой и эффективно обновляемой при перемешивании субстрата поверхности межфазного контакта. Соответствующая дисперсность твердофазного субстрата оказывается благоприятной для организации эффективного объемного аэрирования ферментативной среды и, как следствие, для интенсивного теплообмена при контакте среды с газообразным субстратом. Вместе с тем умеренная дисперсность частиц субстрата, очевидно, обеспечивает достаточно высокую диффузионную проницаемость частиц твердофазного субстрата биокатализатором, который интенсивно генерируется поверхностной культурой микроскопического гриба. Таким образом, в случае умеренной дисперсности твердого субстрата обеспечивается благоприятное сочетание внешних и внутренних (в отношении частиц твердой фазы) факторов роста культуры микроскопического гриба. В результате достигается возможность поддержания высокой скорости явления внешнего и внутреннего массопереноса и оптимальных температурных условий в процессе твердофазного биокатализа. Как следствие, в процессе биокатализа целлюлозы на твердом субстрате с размером частиц 1...3 мм обеспечивается высокая интенсивность формирования фермент-субстратных комплексов с последующей их диссоциацией на ферментолизат и свободный биокатализатор. Степень биоконверсии целлюлозы, достигаемая в течение четырех суток ферментолиза на субстрате с умеренной дисперсностью, на 20 % выше, чем на тонко- и грубодисперсных субстратах.

Процесс биоконверсии целлюлозы с использованием крупнодисперсного твердого субстрата на начальном этапе протекает со значительно более высокой интенсивностью, чем в случае мелкодисперсного. Это объясняется высокой концентрацией ростовых факторов для культуры микроскопического гриба вблизи поверхности крупных частиц субстрата, вследствие низких значений диффузионных и тепловых сопротивлений теплообменных процессов, сопряженных с процессом биокатализа. Однако на последующих стадиях ферментолиз замедляется настолько, что скорость биоконверсии целлюлозы становится меньше скорости, имеющей место в процессе, организованном с использованием тонкодисперсного субстрата. Это объясняется снижением интенсивности формирования фермент-субстратных комплексов вследствие увеличения внутридиффузионного сопротивления твердой фазы в процессе углубления зоны проникновения биокатализатора в глубинные слои крупных частиц субстрата.

В исследованном периоде твердофазного ферментолиза целлюлозосодержащего сырья наблюдаются примерно равные средние интегральные значения скорости процесса в случаях крупно- и мелкодисперсного субстратов, что подтверждается для них практически одинаковой достигнутой степенью конверсии целлюлозы (см. рис. 4). Однако динамика изменения кинетических характеристик ферментолиза в названных вариантах организации процесса позволяет сделать вывод о том, что на начальной его стадии более высокой интенсивностью характеризуется вариант с крупнодисперсным твердым субстратом. На последующих же стадиях в таком варианте процесса, в отличие от альтернативных его вариантов, наблюдается существенное и систематическое снижение интенсивности ферментолиза, что, очевидно, связано с возрастающим доминированием в этом случае диффузионной кинетики.

Заключение

Таким образом, в результате исследования определен фракционный состав твердого целлюлозосодержащего субстрата (1...3 мм), при использовании которого достигается максимальная концентрация ростовых факторов культуры микроскопического гриба *Trichoderma viride*, способствующих интенсивному протеканию процесса ферментативного гидролиза. Высокая концентрация ростовых факторов при использовании субстрата такой дисперсности обеспечивается вследствие благоприятных условий для интенсивного объемного аэрирования ферментативной среды и диффузионного контакта компонентов фермент-субстратного комплекса в процессе ферментации целлюлозы и культивирования микроорганизмов в статико-динамическом режиме.

Список литературы

1. Инновационное развитие техники пищевых технологий : учеб. пособие / С. Т. Антипов, А. В. Журавлев, Д. А. Казарцев, А. Г. Мордасов [и др.] ; под ред. В. А. Панфилова. – СПб. : Лань, 2016. – 660 с.
2. Емцев, В. Т. Микробиология : учебник / В. Т. Емцев, Е. Н. Мишустин. – 5-е изд., перераб. и доп. – М. : Дрофа, 2005. – 445 с.
3. Кулишов, Б. А. Применение технологии твердофазной ферментации в производстве биопродуктов / Б. А. Кулишов, Ле Ань Туан // Вестн. Казанского технол. ун-та. – 2014. – Т. 17, № 23. – С. 258 – 261.
4. Гнеушева, И. А. Биологическая активность грибов рода *Trichoderma* и их промышленное применение / И. А. Гнеушева, Н. Е. Павловская, И. В. Яковлева // Вестн. Орловского гос. аграрного ун-та. – 2010. – № 3 (24). – С. 36 – 39.
5. Долгунин, В. Н. К разработке технологии и аппаратурного оформления производства субстрата из целлюлозосодержащего сырья / В. Н. Долгунин, А. В. Слепых, В. А. Пронин // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2019. – Т. 25, № 4. – С. 595 – 602. doi: 10.17277/vestnik.2019.04.pp.595-602
6. Долгунин, В. Н. Кинетические закономерности биоконверсии целлюлозосодержащего сырья с использованием культуры гриба *Trichoderma viride* / В. Н. Долгунин, А. В. Слепых, В. А. Пронин // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2020. – Т. 26, № 3. – С. 393 – 401. doi: 10.17277/vestnik.2020.03.pp.393-401
7. Долгунин, В. Н. Кинетика и гидродинамические условия твердофазной биоконверсии целлюлозосодержащего сырья в статико-динамическом режиме / В. Н. Долгунин, Д. А. Власов, В. А. Пронин // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2022. – Т. 28, № 2. – С. 269 – 278. doi: 10.17277/vestnik.2022.02.pp.269-278
8. Алимова Ф. К. Промышленное применение грибов рода *Trichoderma* / Ф. К. Алимова. – Казань : Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина, 2006. – 209 с.
9. Franco, P. F. Production and characterization of hemicellulase activities from *Trichoderma harzianum* strain T4 / P. F. Franco, H. M. Ferreira, E. X. F. Filho // Biotechnology and Applied Biochemistry. – 2004. – Vol. 40 (Pt 3). – P. 255 – 259. doi: 10.1042/BA20030161
10. Гайва, Е. Топ-10 грибных проектов. Заявлены производства на 28 млрд рублей. – Текст : электрон. / Е. Гайва // Агроинвестор. – 2016. – № 9. – URL : <https://www.agroinvestor.ru/rating/article/24141/> (дата обращения: 12.05.2024).
11. Максимова, Е. Кризис на рынке кормовых добавок носит глобальный характер. – Текст : электрон. / Е. Максимова // Агроинвестор. 25 нояб. 2021. – URL : <https://www.agroinvestor.ru/markets/news/37096-krizis-na-rynke-kormovykh-dobavok-nosit-globalnyy-kharakter/> (дата обращения: 12.05.2024).

12. ОФС.1.2.3.0012.15 Определение белка. Метод 5 (колориметрический метод с биуретовым реактивом). – Текст : электрон. // Фармакопей.рф. – URL : <https://pharmacopoeia.ru/ofs-1-2-3-0012-15-opredelenie-belka/> (дата обращения: 12.05.2024).

13. Теоретические основы пищевой биотехнологии : лабораторные работы / О. В. Зюзина, О. Б. Шуныева, Е. И. Муратова, О. О. Иванов. – Тамбов : Изд-во ТГТУ, 2006. – 26 с.

14. ГОСТ Р 55293–2012. Ферментные препараты для пищевой промышленности. Метод определения целлюлазной активности. – Введ. 2014-01-01. – М. : Стандартинформ, 2014. – 7 с.

15. ГОСТ 6840–78. Целлюлоза. Метод определения содержания альфа-целлюлозы. – Введ. 1979-01-01. – М. : Изд-во стандартов, 1988. – 7 с. URL : <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294822/4294822889.pdf> (дата обращения: 12.05.2024).

16. Лыков, А. В. Теплообмен: Справочник / А. В. Лыков. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Энергия, 1978. – 480 с.

17. Рудобашта, С. П. Массоперенос в системах с твердой фазой / С. П. Рудобашта ; под ред. А. Н. Плановского. – М. : Химия, 1980. – 248 с.

Kinetics of Solid-Phase Biocatalysis of Cellulose-Containing Raw Materials in Static-Dynamic Mode on Substrates of Various Fractional Compositions

V. N. Dolgunin, I. A. Protopopov, A. A. Zhilo, A. N. Kudi, V. A. Pronin

*Department of Technologies and Equipment for Food and Chemical Industries,
dolgunin-vn@yandex.ru; TSTU, Tambov, Russia*

Keywords: bioconversion; degree of dispersion; solid-phase fermentation; solid substrate, cellulose-containing raw materials.

Abstract: The results of a study of the kinetics of solid-phase enzymatic hydrolysis of cellulose-containing raw materials in a static-dynamic mode using a culture of the *Trichoderma viridemicrosopic* fungus depending on the fractional composition of the substrate are presented. Variants of the process organization with a solid substrate of fine (0–1 mm), moderate (1–3 mm) and coarse (3–5 mm) dispersion are investigated. It was found that the highest concentration of growth factors is achieved in an enzymatic medium prepared using a solid substrate of moderate dispersion. The use of such a substrate provides favorable conditions for intensive volumetric aeration of the enzymatic medium and diffusion contact of the components of the enzyme-substrate complex. The degree of cellulose bioconversion achieved during four days of fermentolysis on a substrate with moderate dispersion is 20 % higher than on finely and coarsely dispersed substrates.

References

1. Antipov S.T., Zhuravlev A.V., Kazartsev D.A., Mordasov A.G. [et al.]; Panfilov V.A. (Ed.). *Innovatsionnoye razvitiye tekhniki pishchevykh tekhnologii: ucheb. posobiye* [Innovative development of food technology equipment: a textbook], St. Petersburg: Lan', 2016, 660 p. (In Russ.)

2. Yemtsev V.T., Mishustin Ye.N. *Mikrobiologiya: uchebnik* [Microbiology: a textbook], Moscow: Drofa, 2005, 445 p. (In Russ.)

3. Kulishov B.A., Tuan Le An'. [Application of solid-phase fermentation technology in the production of bioproducts], *Vestn. Kazanskogo tekhnol. un-ta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2014, vol. 17, no. 23, pp. 258-261. (In Russ., abstract in Eng.)
4. Gneusheva I.A., Pavlovskaya N.Ye., Yakovleva I.V. [Biological activity of fungi of the genus *Trichoderma* and their industrial application], *Vestn. Orlovskogo gos. agrarnogo un-ta* [Bulletin of the Oryol State Agrarian University], 2010, no. 3(24), pp. 36-39. (In Russ., abstract in Eng.)
5. Dolgunin V.N., Slepikh A.V., Pronin V.A. [On the development of technology and equipment for the production of substrate from cellulose-containing raw materials], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2019, vol. 25, no. 4, pp. 595-602. doi: 10.17277/vestnik.2019.04.pp.595-602 (In Russ., abstract in Eng.)
6. Dolgunin V.N., Slepikh A.V., Pronin V.A. [Kinetic regularities of bioconversion of cellulose-containing raw materials using the fungus *Trichoderma viride* culture], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2020, vol. 26, no. 3, pp. 393-401. doi: 10.17277/vestnik.2020.03.pp.393-401 (In Russ., abstract in Eng.)
7. Dolgunin V.N., Vlasov D.A., Pronin V.A. [Kinetics and hydrodynamic conditions of solid-phase bioconversion of cellulose-containing raw materials in a static-dynamic mode], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2022, vol. 28, no. 2, pp. 269-278. doi: 10.17277/vestnik.2022.02.pp.269-278 (In Russ., abstract in Eng.)
8. Alimova F.K. *Promyshlennoye primeneniye gribov roda Trichoderma* [Industrial use of fungi of the genus *Trichoderma*], Kazan': Kazanskiy gosudarstvennyy universitet im. V.I. Ul'yanova-Lenina, 2006, 209 p. (In Russ.)
9. Franco P.F., Ferreira H.M., Filho E.X.F. Production and characterization of hemicellulase activities from *Trichoderma harzianum* strain T4, *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 2004, vol. 40 (Pt 3), pp. 255-259. doi: 10.1042/BA20030161
10. Available at: <https://www.agroinvestor.ru/rating/article/24141/> (accessed 12 May 2024).
11. Available at: <https://www.agroinvestor.ru/markets/news/37096-krizis-narynke-kormovykh-dobavok-nosit-globalnyy-kharakter/> (accessed 12 May 2024).
12. OFS.1.2.3.0012.15. *Opreddeniye belka. Metod 5 (kolorimetricheskiy metod s biuretovym reaktivom)* [Determination of protein. Method 5 (colorimetric method with biuret reagent)], available at: <https://pharmacopoeia.ru/ofs-1-2-3-0012-15-opredelenie-belka/> (accessed 12 May 2024).
13. Zyuzina O.V., Shunyayeva O.B., Muratova Ye.I., Ivanov O.O. *Teoreticheskiye osnovy pishchevoy biotekhnologii: laboratornyye raboty* [Theoretical foundations of food biotechnology: laboratory work], Tambov: Izdatel'stvo TGTU, 2006, 26 p. (In Russ.)
14. GOST R 55293-2012. *Fermentnyye preparaty dlya pishchevoy promyshlennosti. Metod opredeleniya tsellyulaznoy aktivnosti* [Enzyme preparations for the food industry. Method for determination of cellulase activity], Moscow: Standartinform, 2014, 7 p. (In Russ.)
15. GOST 6840-78. *Tsellyuloza. Metod opredeleniya sodержaniya al'fa-tsellyulozy* [Cellulose. Method for Determining Alpha-Cellulose Content], Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1988, 7 p. available at: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294822/4294822889.pdf> (accessed 12 May 2024).
16. Lykov A.V. *Teplomassoobmen: Spravochnik* [Heat and Mass Transfer: Handbook], Moscow: Energiya, 1978, 480 p. (In Russ.)
17. Rudobashta S.P.; Planovskiy A.N. (Ed.). *Massopereenos v sistemakh s tverdoy fazoy* [Mass Transfer in Systems with a Solid Phase], Moscow: Khimiya, 1980, 248 p. (In Russ.)

Kinetik der Festphasen-Biokatalyse der zellulosehaltigen Rohstoffe im statisch-dynamischen Regime auf Substraten unterschiedlicher fraktioneller Zusammensetzung

Zusammenfassung: Es sind die Ergebnisse der Untersuchung der Kinetik der enzymatischen Festphasenhydrolyse von zellulosehaltigen Rohstoffen im statisch-dynamischen Modus unter Verwendung der Kultur des mikroskopischen Pilzes *Trichoderma viride* in Abhängigkeit von der fraktionellen Zusammensetzung des Substrats vorgestellt. Die Varianten der Prozessorganisation mit festem Substrat von feiner (0...1 mm), mäßiger (1...3 mm) und grober (3...5 mm) Dispersität sind untersucht. Es ist festgestellt, dass die höchste Konzentration an Wachstumsfaktoren in dem enzymatischen Medium erreicht wird, das unter Verwendung des festen Substrats mit mittlerer Dispergierbarkeit hergestellt wird. Die Verwendung eines solchen Substrats bietet günstige Bedingungen für eine intensive volumetrische Belüftung des enzymatischen Mediums und einen Diffusionskontakt der Komponenten des Enzym-Substrat-Komplexes. Der Grad der Zellulose-Biokonversion, der während der viertägigen Fermentolyse auf einem mäßig dispergierten Substrat erreicht wird, ist um 20 % höher als auf fein und grob dispergierten Substraten.

Cinétique de la biocatalyse en phase solide de la matière première de maintien de la cellulose en mode statique et dynamique sur des substrats de différentes compositions fractionnaires

Résumé: Sont présentés les résultats de l'étude de la cinétique de l'hydrolyse enzymatique en phase solide de la matière première contenant de la cellulose en mode statique-dynamique en utilisant une culture du champignon microscopique *Trichoderma viride* en fonction de la composition fractionnée du substrat. Sont étudiées les options d'organisation du processus avec un substrat solide de dispersion fine (0...1 mm), modérée (1...3 mm) et grossière (3...5 mm). Est établi que la concentration la plus élevée des facteurs de croissance est obtenue dans un milieu enzymatique préparé à l'aide d'un substrat solide de dispersion modérée. L'utilisation d'un tel substrat fournit des conditions favorables pour l'aération volumétrique intensive du milieu enzymatique et le contact de diffusion des composants du complexe enzyme-substrat. La bioconversion de la cellulose obtenue en quatre jours sur un substrat à dispersion modérée est supérieure de 20% à celle des substrats à dispersion fine et grossière.

Авторы: *Долгунин Виктор Николаевич* – доктор технических наук, профессор кафедры «Технологии и оборудование пищевых и химических производств»; *Протопопов Илья Андреевич* – магистрант; *Жило Андрей Андреевич* – аспирант кафедры «Технологии и оборудование пищевых и химических производств»; *Куди Андрей Николаевич* – доктор технических наук, доцент кафедры «Технологии и оборудование пищевых и химических производств»; *Пронин Василий Александрович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологии и оборудование пищевых и химических производств», ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО КОМПЛЕКСА «АЛЬГИНАТ НАТРИЯ – ХИТОЗАН»

П. Ю. Цыганков, Е. А. Пашкин, А. А. Абрамов

*Кафедра химического и фармацевтического инжиниринга,
pavel.yur.tsygankov@gmail.com, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический
университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия*

Ключевые слова: альгинат натрия; аэрогель; полиэлектrolитный комплекс; сверхкритическая сушка; хитозан.

Аннотация: В настоящий момент существует потребность в новых материалах для тканевой инженерии, медицины и фармацевтики. Перспективными для этих областей являются высокопористые материалы – аэрогели на основе биополимеров, таких как альгинат натрия и хитозан. Получение полиэлектrolитного комплекса «альгинат натрия – хитозан» позволяет улучшить механические, термические и химические свойства отдельных биополимеров. Представлена методика получения аэрогеля на основе полиэлектrolитного комплекса «альгинат натрия – хитозан». Проведены комплексные аналитические исследования полученных материалов. Сравнительный анализ ИК-спектров исходных биополимеров (хитозана, альгината) и гибридов на их основе показал формирование полиэлектrolитного комплекса без участия дополнительных сшивающих агентов. Полученные аэрогели на основе полиэлектrolитного комплекса «альгинат натрия – хитозан» обладают пористостью более 95 %. Установлено, что увеличение концентрации хитозана приводит к уменьшению удельной площади поверхности с 238 до 108 м²/г, удельного объема мезопор с 1,23 до 0,37 см³/г при соотношении альгинат натрия : хитозан с 1 : 0,25 и 1 : 1 соответственно.

Введение

В настоящий момент все большее внимание привлекают материалы, которые обладают специфичными, строго заданными свойствами. Среди всего разнообразия таких материалов аэрогели являются одними из наиболее перспективных для решения широкого спектра задач [1]. Распространение аэрогелей в различных областях применения обусловлено их уникальными свойствами, а именно высокой удельной площадью поверхности, высокой пористостью, высокой сорбционной емкостью, низкой плотностью [2, 3].

Аэрогели на основе биополимеров, таких как альгинат натрия и хитозан, нетоксичны, биосовместимы и биodeградируемы, что позволяет использовать их в медицине [4, 5] и фармацевтической промышленности [6]. В настоящий момент аэрогели на основе биополимеров уже нашли свое применение в качестве кровоостанавливающих средств [7, 8], высокоэффективных систем доставки лекарственных препаратов [9], в тканевой инженерии в целях получения матриц для роста клеток тканей и органов [10, 11].

Альгинат – природный водорастворимый полисахарид, состоящий из связанных 1,4-гликозидной связью остатков α -L-гулуруновой кислоты (Г) и остатков β -D-маннуруновой кислоты (М) в различном соотношении (рис. 1) [12].

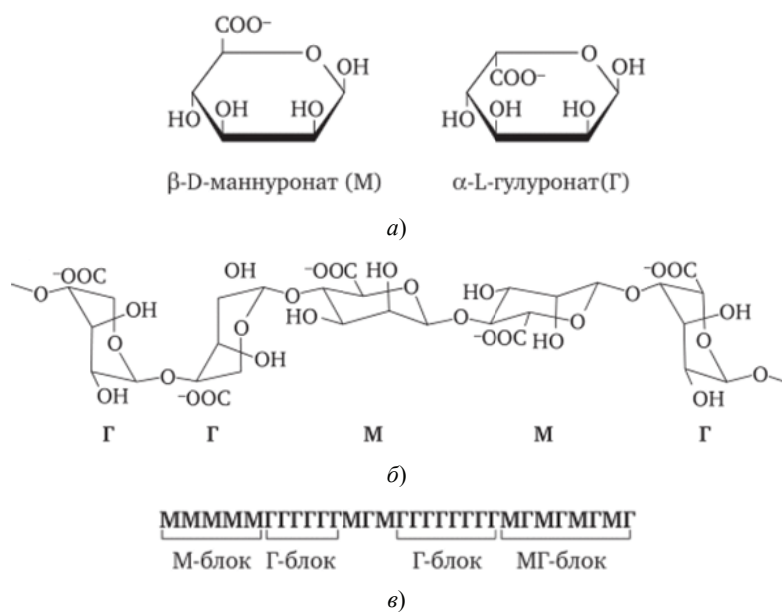


Рис. 1. Структурная формула альгинатов:

a – мономеры альгината натрия; *б* – конформация цепи; *в* – блочное распределение

Аэрогели на основе альгината натрия являются одними из наиболее распространенных для решения задач медицины и фармацевтической промышленности [13, 14]. Один из недостатков материалов на основе альгината – низкая механическая прочность, ограничивающая сферы применения конечных изделий в области тканевой инженерии [15].

Хитозан представляет собой природный полисахарид, который состоит из звеньев N-ацетилглюкозамина (2-ацетидамо-2-дезоксид-β-d-глюкопиранозы) и глюкозамина (2-амино-2-дезоксид-β-глюкопиранозы) (рис. 2) [16].

Хитозан получают щелочным деацетилированием из хитина – продукта переработки панцирей ракообразных. Благодаря таким свойствам, как биосовместимость, биodeградируемость, нетоксичность, хитозан нашел широкое применение в пищевой, медицинской и фармацевтической промышленности [17]. Существенный недостаток хитозана – необходимость использования токсичных сшивающих агентов (глутарового альдегида или гидроксида натрия) для формирования устойчивых гелей [18, 19].

Особый интерес представляет гибридный гель на основе альгината натрия и хитозана [20]. Образование гибридной структуры происходит за счет протекания химической реакции между полианионом альгината натрия и поликатионом хитозана, которая приводит к образованию соответствующего полиэлектролитного комплекса [21]. Формирование устойчивого геля на основе полиэлектролитного

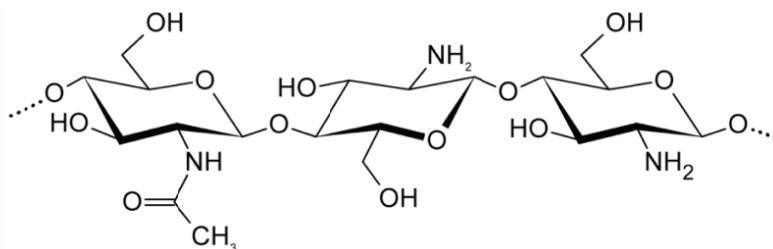


Рис. 2. Структурная формула хитозана

комплекса «альгинат натрия – хитозан» позволяет получить принципиально новые материалы, исключить использование агрессивных сшивающих агентов, улучшить термические, химические, механические свойства и повысить стабильность материалов [11, 22].

Полиэлектролитные комплексы привлекают внимание исследователей ввиду уникальности их свойств и простоты получения. Способность полиэлектролитных комплексов менять фазовое состояние при незначительном изменении внешних условий (рН, температуры и т.д.) позволяет отнести их к так называемым «умным» (smart, intelligent) полимерным системам.

В данной работе разработана методика получения гибридного аэрогеля на основе полиэлектролитного комплекса «альгинат натрия – хитозан», исследованы структура и свойства полученных материалов. Проведено варьирование концентрации компонентов и оценено влияние параметров на характеристики полученных аэрогелей.

Методика эксперимента

Процесс получения аэрогелей на основе полиэлектролитного комплекса «альгинат натрия – хитозан» включает следующие этапы: растворение альгината натрия в воде, диспергирование хитозана в растворе альгината натрия, заморозка полученной дисперсии, выдерживание образцов в растворе соляной кислоты, ступенчатая замена растворителя, сверхкритическая сушка.

На *первом* этапе альгинат натрия диспергировался в дистиллированной воде. Процесс получения раствора осуществлялся с использованием ротор-статорного гомогенизатора (IKA Ultra-Turrax T 25 digital) при скорости вращения ротора 9 000 об/мин в течение 2 минут.

В полученном растворе диспергировался хитозан (концентрация 0,5; 1; 1,5; 2 масс. %) с использованием ротор-статорного гомогенизатора при скорости вращения ротора 12 000 об/мин в течение 5 минут. Выбранная скорость диспергирования хитозана обусловлена необходимостью достижения равномерного распределения частиц по всему объему раствора альгината натрия. Полученный раствор альгината натрия с диспергированными частицами хитозана помещался в цилиндрические формы и замораживался.

Полученные монолиты цилиндрической формы выдерживались в 0,5М растворе соляной кислоты при комнатной температуре в течение 24 часов. Данный этап необходим для растворения частиц хитозана. В процессе растворения образуется полиэлектролитный комплекс «альгинат натрия – хитозан» за счет протекания химической реакции, в результате которой происходит связывание групп – COO^- альгината и $-\text{NH}_3^+$ хитозана (рис. 3). В ходе данного этапа формируется устойчивый гель цилиндрической формы.

Далее для подготовки гелей к проведению сверхкритической сушки проводилась ступенчатая замена растворителя на изопропиловый спирт по схеме 20-40-60-80-100-100-100 масс. %. Процесс сушки осуществлялся с использованием установки, представленной в работе [23].

Технологическая схема установки для проведения сверхкритической сушки приведена на рис. 4. Сверхкритическая сушка проводилась при следующих параметрах: температура 40 °С, давление 120...140 бар, расход диоксида углерода 1000 г/ч, время процесса 4...5 ч. После завершения процесса сушки осуществлялся сброс давления со скоростью 4 бар/мин.

Диоксид углерода, находящийся в жидком состоянии при 60 бар в баллоне 1, подавался в конденсатор 2 для охлаждения и предотвращения перехода в газообразное состояние. В сосуд высокого давления 5 предварительно нагретый

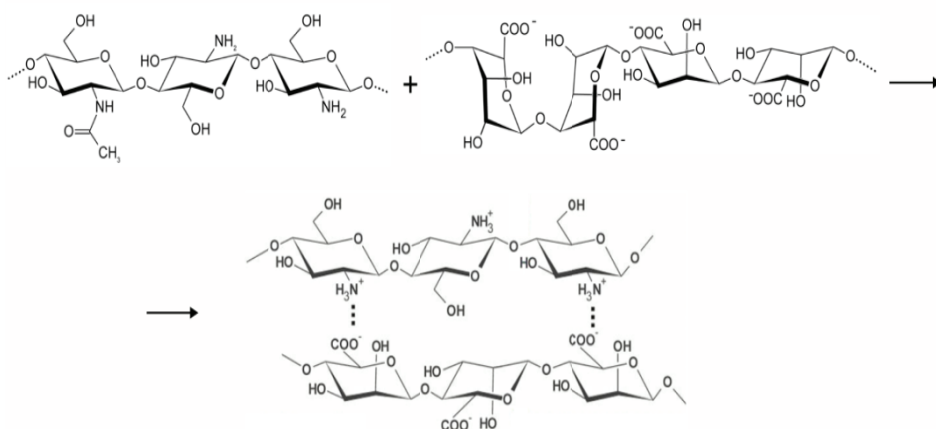


Рис. 3. Механизм образования полиэлектролитного комплекса «альгинат – хитозан»

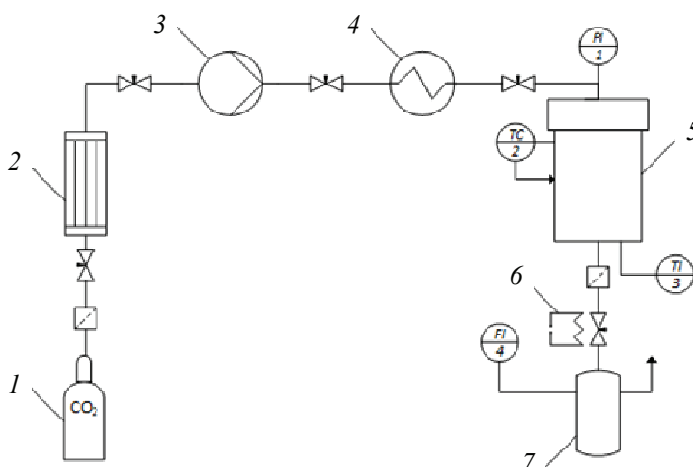


Рис. 4. Схема установки для проведения сверхкритической сушки:

1 – баллон с жидким диоксидом углерода (60 бар); 2 – конденсатор; 3 – насос; 4 – теплообменник; 5 – сосуд высокого давления объемом 2 л; 6 – нагревательный элемент; 7 – сепаратор

в теплообменнике 4 диоксид углерода подавался с помощью насоса 3 при определенном давлении. Внутри аппарата установлены датчик температуры ТПЗ и манометр РИ1. Регулировка температуры осуществлялась терморегулятором ТС2. Расход выходящего потока регулировался системой вентилей на выходе из аппарата. Для измерения расхода газообразного диоксида углерода использовался расходомер FI4.

Методы исследования

Для изучения морфологии материалов проведены исследования с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на оборудовании JEOL 1610LV (JEOL, Япония).

ИК-спектры поглощения получены с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 380 (Thermo Fisher Scientific Inc., США). Спектры образцов аэрогелей на основе полиэлектролитного комплекса «альгинат натрия – хитозан» сняты на интервале от 4000 до 500 см⁻¹.



Рис. 5. Внешний вид гибридного аэрогеля на основе полиэлектролитного комплекса, соотношение альгинат натрия : хитозан – 1 : 1

Измерения истинной плотности выполнены на автоматическом гелиевом пикнометре Anton Paar Ultrapyc 5000.

Пористая структура образцов исследовалась методом низкотемпературной адсорбции азота (77 К) на анализаторе удельной поверхности NOVA 2200E (Quantachrome Instruments Corp., США). Перед анализом проводилась пробоподготовка образцов при давлении 0,5 мм рт. ст. и температуре 353 К в течение 12 ч для удаления всей адсорбированной влаги с поверхности образцов. Удельная площадь поверхности определялась по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), распределение пор по размерам и объем мезопор по методу Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ).

Результаты и их обсуждение

Получена серия образцов гибридных аэрогелей на основе полиэлектролитного комплекса «альгинат натрия – хитозан» с варьированием концентрации хитозана (рис. 5).

На рисунке 6 представлены изображения аэрогелей на основе полиэлектролитного комплекса «альгинат – хитозан», полученные с использованием СЭМ.

Изображения СЭМ демонстрируют, что при увеличении концентрации хитозана наблюдается формирование более неоднородной структуры. Для образца с соотношением альгинат натрия : хитозан – 1 : 1 выделены участки, которые, предположительно, представляют собой частицы хитозана, покрытые полиэлектролитной оболочкой. Формирование неоднородной структуры связано с особенностями процесса получения полиэлектролитного комплекса. Растворение частиц хитозана происходит при контакте с раствором соляной кислоты.

На рисунке 7 представлены ИК-спектры для исходных порошков альгината натрия и хитозана. На спектре хитозана показана широкая полоса $\sim 3000 \dots 3600 \text{ см}^{-1}$, характерная для валентных колебаний О–Н и N–H связей. Пик при волновых числах $\sim 2860 \text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям С–Н связей всех углеводородных составляющих. Пик на 1590 см^{-1} обусловлен перекрытием пиков групп С–О и N–H. Спектр альгината натрия представлен широкой полосой с пиком на $\sim 3220 \text{ см}^{-1}$, который соответствует валентных колебаний О–Н. Карбоксильная группа обуславливает наличие двух пиков ~ 1590 и $\sim 1400 \text{ см}^{-1}$. При $\sim 1020 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются колебания С–О–С [24].

На рисунке 8 представлены ИК-спектры полученных гибридных аэрогелей на основе полиэлектролитного комплекса «альгинат натрия – хитозан». Полиэлектролитный комплекс имеет более интенсивную полосу $\sim 3300 \text{ см}^{-1}$, что связано с образованием новых водородных связей между группами –ОН и –NH₂ в хитозане и группами –С=О и –ОН альгината натрия [25]. Новые пики около 1610 и 1730 см^{-1} наблюдались для всех четырех соотношений альгинат : хитозан. Пик при 1610 см^{-1} имеет примерно одинаковую интенсивность во всех четырех образцах. Пик при 1730 см^{-1} , предположительно, соответствует асимметричному растяжению групп –СОО, что подтверждает образование полиэлектролитного комплекса [20].

С использованием метода азотной порометрии получены изотермы адсорбции–десорбции для аэрогелей на основе полиэлектролитного комплекса «альгинат натрия – хитозан» (рис. 9, а). Распределения пор по размерам для аэрогелей на основе полиэлектролитного комплекса «альгинат натрия – хитозан» представлены на рис. 9, б.

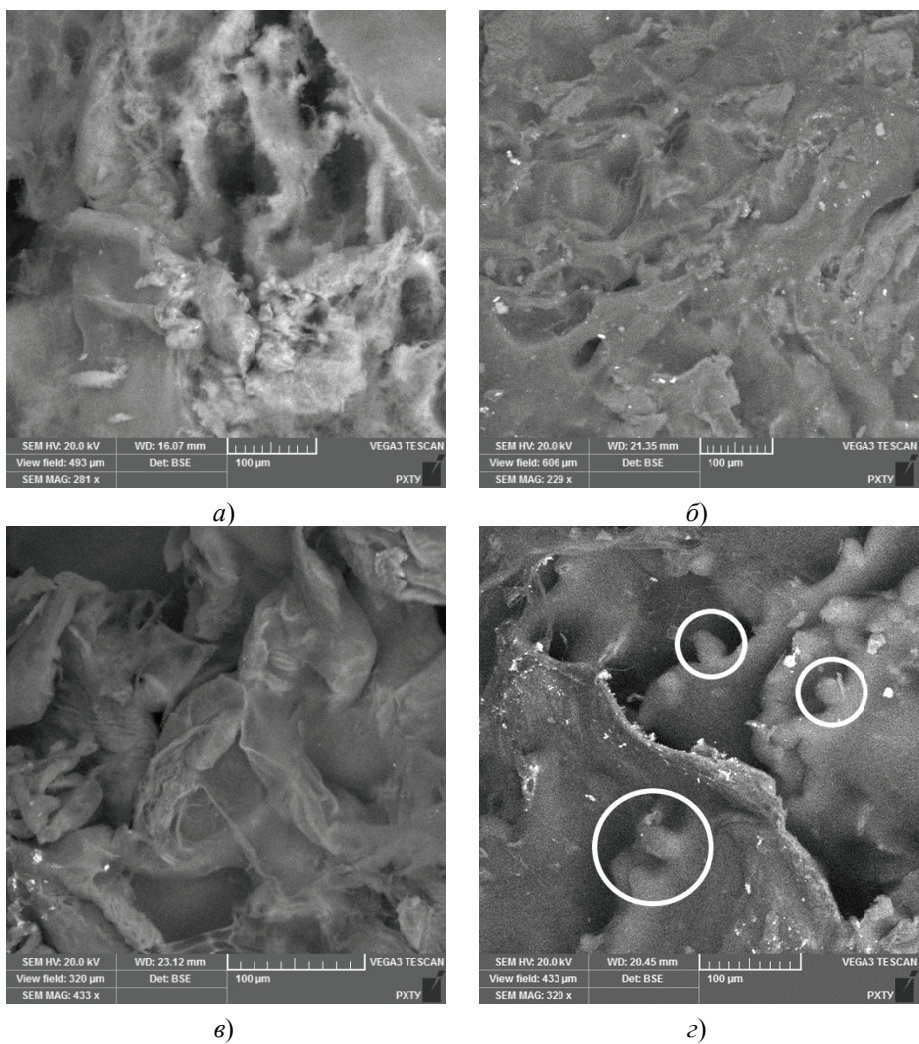


Рис. 6. Изображения внутренней структуры аэрогелей на основе полиэлектролитного комплекса с варьированием соотношений альгинат натрия : хитозан:
а – 1 : 0,25; *б* – 1 : 0,5; *в* – 1 : 0,75; *г* – 1 : 1

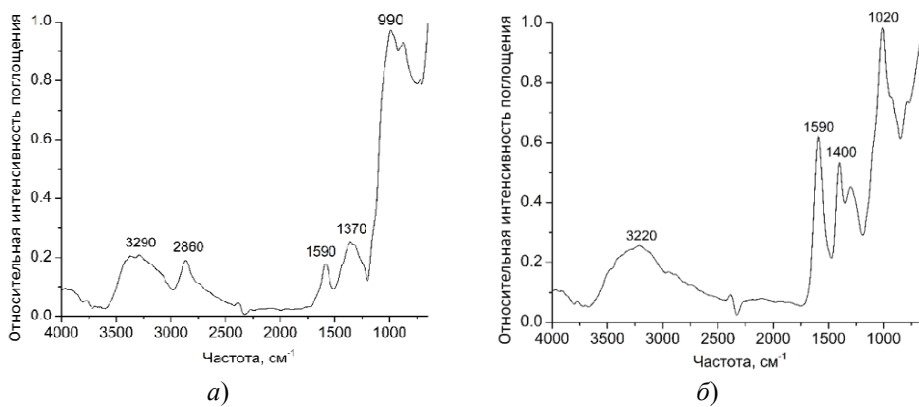


Рис. 7. ИК-спектры исходных порошков:
а – хитозан; *б* – альгинат натрия

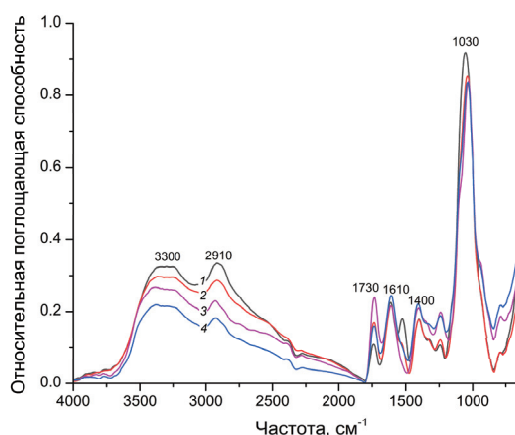


Рис. 8. ИК-спектры аэрогелей на основе полиэлектролитного комплекса «альгинат натрия – хитозан» при соотношениях: 1 – 1:1, 2 – 1:0,75; 3 – 1:0,5; 4 – 1:0,25

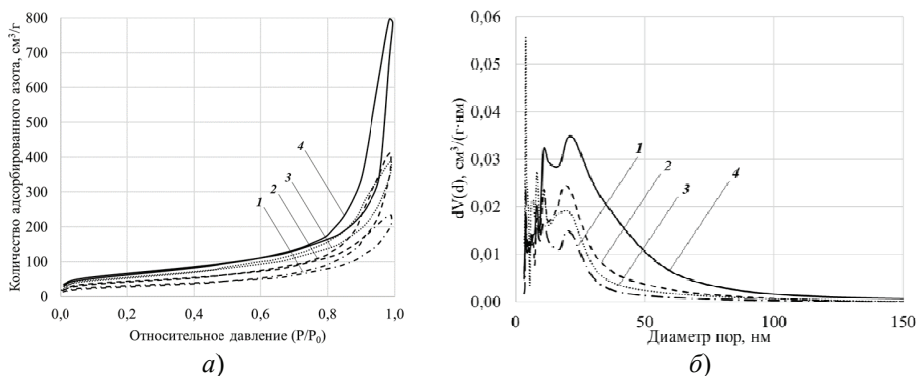


Рис. 9. Результаты исследования аэрогелей на основе полиэлектролитного комплекса «альгинат натрия – хитозан» методом азотной порометрии при соотношениях:

1 – 1:1, 2 – 1: 0,75; 3 – 1:0,5; 4 – 1:0,25

a – изотермы адсорбции–десорбции; *б* – распределение пор по размерам

Представленные изотермы адсорбции–десорбции относятся к IV типу по классификации International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Данный тип характерен для мезопористых материалов, а наличие петли гистерезиса свидетельствует о возникновении капиллярной конденсации. Для образцов, при увеличении концентрации хитозана, количество адсорбированного азота уменьшается, что говорит о более низком общем объеме пор. Для всех рассматриваемых образцов преобладают поры размером 3...50 нм. С повышением концентрации хитозана уменьшается объем мезопор.

В таблице 1 представлены характеристика аэрогелей на основе полиэлектролитного комплекса «альгинат – хитозан»: истинная плотность $\rho_{ист}$, кажущаяся плотность $\rho_{каж}$, пористость Π , удельная площадь поверхности по методу БЭТ $S_{БЭТ}$, объем пор по методу БДХ $V_{БДХ}$.

Увеличение концентрации хитозана приводит к увеличению истинной плотности, что в свою очередь обеспечивает армирующий эффект и уменьшение кажущейся плотности образцов. При увеличении концентрации хитозана наблюдается уменьшение удельной площади поверхности и объема мезопор, что связано с формированием неоднородной структуры и неполным растворением хитозана.

Таблица 1

**Характеристика аэрогелей на основе полиэлектролитного
комплекса «альгинат натрия – хитозан»**

Соотношение алгинат : хитозан	$\rho_{\text{ист}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{каж}}, \text{г/см}^3$	П, %	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{БДХ}}, \text{см}^3/\text{г}$
1 : 0,25	1,684	0,090	95	238	1,23
1 : 0,50	1,853	0,099		199	0,59
1 : 0,75	1,884	0,076	96	153	0,64
1 : 1,00	1,982	0,062	97	108	0,37

Заключение

В работе предложена методика получения гибридных аэрогелей на основе полиэлектролитного комплекса «альгинат натрия – хитозан». Разработанная методика позволяет получать устойчивые гибридные аэрогели без использования дополнительных токсичных сшивающих агентов. Показано, что свойства полученных гибридных аэрогелей зависят от соотношения альгинат натрия : хитозан. Так, при соотношении 1 : 0,25 формируется пористая волокнистая структура. При увеличении концентрации хитозана наблюдается формирование неоднородной структуры с агломератами сферической формы. Полученные гибридные аэрогели на основе полиэлектролитного комплекса «альгинат – хитозан» во всех случаях обладают высокой удельной площадью поверхности (108...238 м²/г), высокой пористостью (более 95 %), высоким объемом мезопор (0,37...1,23 см³/г).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда №23-73-01216.

Список литературы

1. Idumah, C. I. Emerging Trends in Polymer Aerogel Nanoarchitectures, Surfaces, Interfaces and Applications / C. I. Idumah, A. C. Ezika, V. U. Okpechi // Surfaces and Interfaces. – 2021. – Vol. 25, No. 4. – P. 101258. doi : 10.1016/j.surfin.2021.101258
2. Smirnova, I. Aerogel Production: Current Status, Research Directions, and Future Opportunities / I. Smirnova, P. Gurikov // The Journal of Supercritical Fluids. – 2017. – Vol. 134. – P. 228 – 233. doi : 10.1016/j.supflu.2017.12.037
3. Mazrouei-Sebdani, Z. A Review on Silica Aerogel-Based Materials for Acoustic Applications / Z. Mazrouei-Sebdani, H. Begum, S. Schoenwald, K. V. Horoshenkov, W. J. Malfait // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2021. – Vol. 562, No. 3211. – P. 120770. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.120770
4. Muñoz-Ruíz, A. Synthesis and Characterization of a New Collagen-Alginate Aerogel for Tissue Engineering / A. Muñoz-Ruíz, D. M. Escobar-García, M. Quintana, A. Pozos-Guillén, H. Flores // Journal of Nanomaterials. – 2019. – Vol. 2019, No. 6. – P. 1 – 10. doi: 10.1155/2019/2875375
5. Obaidat, R. M. Drying Using Supercritical Fluid Technology as a Potential Method for Preparation of Chitosan Aerogel Microparticles / R. M. Obaidat, B. M. Tashtoush, M. F. Bayan, T. R. Al Bustami, M. Alnaief // AAPS PharmSciTech. – 2015. – Vol. 16, No. 6. – P. 1235 – 1244. doi : 10.1208/s12249-015-0312-2
6. Santos-López, G. Aerogels from Chitosan Solutions in Ionic Liquids / G. Santos-López, W. Argüelles-Monal, E. Carvajal-Millan, Y. L. López-Franco,

M. T. Recillas-Mota, J. Lizardi-Mendoza // *Polymers*. – 2017. – Vol. 9, No. 12. – P. 722. doi : 10.3390/polym9120722

7. Mecwan, M. Recent Advances in Biopolymer-Based Hemostatic Materials / Mecwan M., Li J., Falcone N., Ermis M., Torres E[и др.] // *Regenerative Biomaterials*. – 2022. – Vol. 9. doi : 10.1093/rb/rbac063

8. Kushwaha, R. Biopolymers as Topical Haemostatic Agents: Current Trends and Technologies / R. Kushwaha, S. Sharma, S. Kumar, A. Kumar // *Materials Chemistry Horizons*. – 2023. – Vol. 2, No. 1. – P. 11 – 39. doi : 10.22128/MCH.2022.612.1029

9. Lovskaya, D. D. Aerogels as Drug Delivery Systems: In Vitro and in Vivo Evaluations / D. D. Lovskaya, A. E. Lebedev, N. V. Menshutina // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2015. – Vol. 106. – P. 115 – 121. doi : 10.1016/j.supflu.2015.07.011

10. Okutucu, B. The Medical Applications of Biobased Aerogels: ‘Natural Aerogels for Medical Usage’ / B. Okutucu // *Medical Devices & Sensors*. – 2021. – Vol. 4, No. 1. – P. e10168. doi : 10.1002/mds3.10168

11. Singh, A. K. Fabrication and Investigation of Physicochemical and Biological Properties of 3D Printed Sodium Alginate-Chitosan Blend Polyelectrolyte Complex Scaffold for Bone Tissue Engineering Application / A. K. Singh, K. Pramanik // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2023. – Vol. 140, No. 12. – P. e53642. doi : 10.1002/app.53642

12. Donati, I. New Hypothesis on the Role of Alternating Sequences in Calcium-Alginate Gels / I. Donati, S. Holtan, Y. A. Mørch [et al.] // *Biomacromolecules*. – 2005. – Vol. 6, No. 2. – P. 1031 – 1040.

13. Varaprasad, K. The Significance of Biomacromolecule Alginate for the 3D Printing of Hydrogels for Biomedical Applications / K. Varaprasad, C. Karthikeyan, M. M. Yallapu, R. Sadiku // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2022. – Vol. 212. – P. 561 – 578. doi : 10.1016/j.ijbiomac.2022.05.157

14. Wei, Q. Modification, 3D Printing Process and Application of Sodium Alginate Based Hydrogels in Soft Tissue Engineering: A Review / Q. Wei, J. Zhou, Y. An, M. Li, J. Zhang, S. Yang // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2023. – Vol. 232. – P. 123450. doi : 10.1016/j.ijbiomac.2023.123450

15. Ramdhan, T. Physical and Mechanical Properties of Alginate Based Composite Gels / T. Ramdhan, S. H. Ching, S. Prakash, B. Bhandari // *Trends in Food Science & Technology*. – 2020. – Vol. 106. – P. 150 – 159. doi : 10.1016/j.tifs.2020.10.002

16. Kou, S. (Gabriel). Chitosan: A review of sources and preparation methods / S. Kou (Gabriel), L. M. Peters, M. R. Mucalo // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2021. – Vol. 169. – P. 85 – 94. doi : 10.1016/j.ijbiomac.2020.12.005

17. Rinaudo, M. Chitin and Chitosan: Properties and Applications / M. Rinaudo // *Progress in Polymer Science*. – 2006. – Vol. 31, No. 7. – P. 603 – 632. doi : 10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001

18. Wegrzynowska-Drzymalska, K. Crosslinking of Chitosan with Dialdehyde Chitosan as a New Approach for Biomedical Applications / K. Wegrzynowska-Drzymalska, P. Grebicka, D. T. Mlynarczyk [et al.] // *Materials*. – 2020. – Vol. 13, No. 15. – P. 3413. doi : 10.3390/ma13153413

19. Gabriele, F. Ionic and Covalent Crosslinking in Chitosan-Succinic Acid Membranes: Effect on Physicochemical Properties / F. Gabriele, A. Donnadio, M. Casciola, R. Germani, N. Spreti // *Carbohydrate Polymers*. – 2021. – Vol. 251. – P. 117106. doi : 10.1016/j.carbpol.2020.117106

20. Kulig, D. Study on Alginate – Chitosan Complex Formed with Different Polymers Ratio / D. Kulig, A. Zimoch-Korzycka, A. Jarmoluk, K. Marycz // *Polymers*. – 2016. – Vol. 8, No. 5. – P. 167. doi : 10.3390/polym8050167

21. Gierszewska, M. pH-Responsive Chitosan/Alginate Polyelectrolyte Complex Membranes Reinforced by Tripolyphosphate / M. Gierszewska, J. Ostrowska-

Czubenko, E. Chrzanowska // *European Polymer Journal*. – 2018. – Vol. 101. – P. 282 – 290. doi : 10.1016/j.eurpolymj.2018.02.031

22. Li, Z. Chitosan–Alginate Hybrid Scaffolds for Bone Tissue Engineering / Z. Li, H. R. Ramay, K. D. Hauch, D. Xiao, M. Zhang // *Biomaterials*. – 2005. – Vol. 26, No. 18. – P. 3919 – 3928. doi : 10.1016/j.biomaterials.2004.09.062

23. Menshutina, N. V. The Effect of the Water–Precursor Ratio on the Structural Characteristics of Alumina Aerogels / N. V. Menshutina, A. E. Lebedev, I. I. Khudeev // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. – 2020. – Vol. 14, No. 7. – P. 1229 – 1235. doi : 10.1134/S1990793120070222

24. Lawrie, G. Interactions between Alginate and Chitosan Biopolymers Characterized Using FTIR and XPS / G. Lawrie, I. Keen, B. Drew [et al.] // *Biomacromolecules*. – 2007. – Vol. 8, No. 8. – P. 2533 – 2541. doi: 10.1021/bm070014y

25. Sankalia, M. G. Reversed Chitosan–Alginate Polyelectrolyte Complex for Stability Improvement of Alpha-Amylase: Optimization and Physicochemical Characterization / M. G. Sankalia, R. C. Mashru, J. M. Sankalia, V. B. Sutariya // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. – 2007. – Vol. 65, No. 2. – P. 215 – 232. doi : 10.1016/j.ejpb.2006.07.014

The Structure and Properties of Hybrid Aerogels Based on the Polyelectrolyte Complex “Alginate – Chitosan”

P. Yu. Tsygankov, E. A. Pashkin, A. A. Abramov

*Department of Chemical and Pharmaceutical Engineering,
pavel.yur.tsygankov@gmail.com; D.I. Mendeleev Russian University
of Chemical Technology, Moscow, Russia*

Keywords: sodium alginate; aerogel; polyelectrolyte complex; supercritical drying; chitosan.

Abstract: Currently, there is a need for new materials for tissue engineering, medicine and pharmaceuticals. Promising materials for these areas are highly porous materials – aerogels based on biopolymers, such as sodium alginate and chitosan. The production of a “alginate – chitosan” polyelectrolyte complex allows one to improve the mechanical, thermal and chemical properties of individual biopolymers. This work presents a method for producing an aerogel based on the “alginate – chitosan” polyelectrolyte complex. Comprehensive analytical studies of the obtained materials were carried out. A comparative analysis of the IR spectra of the original biopolymers (chitosan, alginate) and hybrids based on them showed the formation of a polyelectrolyte complex without the participation of additional cross-linking agents. The resulting aerogels based on the polyelectrolyte complex “alginate – chitosan” have a porosity of 95 %. It was found that an increase in the concentration of chitosan leads to a decrease in the specific surface area from 238 to 108 m²/g, the specific volume of mesopores from 1.23 to 0.37 cm³/g at a sodium alginate : chitosan ratio from 1 : 0.25 to 1 : 1, respectively.

References

1. Idumah C.I., Ezika A.C., Okpechi V.U. Emerging trends in polymer aerogel nanoarchitectures, surfaces, interfaces and applications, *Surfaces and Interfaces*, 2021, vol. 25, no. 4, pp. 101258. doi: 10.1016/j.surfin.2021.101258

2. Smirnova I., Gurikov P. Aerogel production: Current status, research directions, and future opportunities, *The Journal of Supercritical Fluids*, 2017, vol. 134, pp. 228-233. doi: 10.1016/j.supflu.2017.12.037

3. Mazrouei-Sebdani Z., Begum H., Schoenwald S., Horoshenkov K.V., Malfait W.J. A review on silica aerogel-based materials for acoustic applications, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2021, vol. 562, no. 3211, pp. 120770. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.120770
4. Muñoz-Ruiz A., Escobar-García D.M., Quintana M., Pozos-Guillén A., Flores H. Synthesis and Characterization of a New Collagen-Alginate Aerogel for Tissue Engineering, *Journal of Nanomaterials*, 2019, vol. 2019, no. 6, pp. 1-10. doi: 10.1155/2019/2875375
5. Obaidat R.M., Tashoutsh B.M., Bayan M.F., T. Al Bustami R., Alnaief M. Drying Using Supercritical Fluid Technology as a Potential Method for Preparation of Chitosan Aerogel Microparticles, *AAPS PharmSciTech*, 2015, vol. 16, no. 6, pp. 1235-1244. doi: 10.1208/s12249-015-0312-2
6. Santos-López G., Argüelles-Monal W., Carvajal-Millan E., López-Franco Y.L., Recillas-Mota M.T., Lizardi-Mendoza J. Aerogels from Chitosan Solutions in Ionic Liquids, *Polymers*, 2017, vol. 9, no. 12, pp. 722. doi: 10.3390/polym9120722
7. Mecwan M., Li J., Falcone N., Ermis M., Torres E., Morales R., Hassani A., Haghniaz R., Mandal K., Sharma S., Maity S., Zehtabi F., Zamanian B., Herculano R., Akbari M., John J.V., Khademhosseini A. Recent advances in biopolymer-based hemostatic materials, *Regenerative Biomaterials*, 2022, vol. 9. doi: 10.1093/rb/rbac063
8. Kushwaha R., Sharma S., Kumar S., Kumar A. Biopolymers as Topical Haemostatic Agents: Current Trends and Technologies, *Materials Chemistry Horizons*, 2023, vol. 2, no. 1, pp. 11-39. doi: 10.22128/MCH.2022.612.1029
9. Lovskaya D.D., Lebedev A.E., Menshutina N. V. Aerogels as drug delivery systems: In vitro and in vivo evaluations, *The Journal of Supercritical Fluids*, 2015, vol. 106, pp. 115-121. doi: 10.1016/j.supflu.2015.07.011
10. Okutucu B. The medical applications of biobased aerogels: 'Natural aerogels for medical usage', *Medical Devices & Sensors*, 2021, vol. 4, no. 1, pp. e10168. doi: 10.1002/mds3.10168
11. Singh A.K., Pramanik K. Fabrication and investigation of physicochemical and biological properties of 3D printed sodium alginate-chitosan blend polyelectrolyte complex scaffold for bone tissue engineering application, *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, vol. 140, no. 12, pp. e53642. doi: 10.1002/app.53642
12. Donati I., Holtan S., Mørch Y.A., Borgogna M., Dentini M., Skjåk-Bræk G. New hypothesis on the role of alternating sequences in calcium-alginate gels, *Biomacromolecules*, 2005, vol. 6, no. 2, pp. 1031-1040. doi: 10.1021/bm049306e
13. Varaprasad K., Karthikeyan C., Yallapu M.M., Sadiku R. The significance of biomacromolecule alginate for the 3D printing of hydrogels for biomedical applications, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, vol. 212, pp. 561-578. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.05.157
14. Wei Q., Zhou J., An Y., Li M., Zhang J., Yang S. Modification, 3D printing process and application of sodium alginate based hydrogels in soft tissue engineering: A review, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, vol. 232, pp. 123450. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.123450
15. Ramdhan T., Ching S.H., Prakash S., Bhandari B. Physical and mechanical properties of alginate based composite gels, *Trends in Food Science & Technology*, 2020, vol. 106, pp. 150-159. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.123450
16. Kou S. (Gabriel), Peters L.M., Mucalo M.R. Chitosan: A review of sources and preparation methods, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, vol. 169, pp. 85-94. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.12.005
17. Rinaudo M. Chitin and chitosan: Properties and applications, *Progress in Polymer Science*, 2006, vol. 31, no. 7, pp. 603-632. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001

18. Wegrzynowska-Drzymalska K., Grebicka P., Mlynarczyk D.T., Chelminiak-Dudkiewicz D., Kaczmarek H., Goslinski T., Ziegler-Borowska M. Crosslinking of Chitosan with Dialdehyde Chitosan as a New Approach for Biomedical Applications, *Materials*, 2020, vol. 13, no. 15, pp. 3413. doi: 10.3390/ma13153413
19. Gabriele F., Donnadio A., Casciola M., Germani R., Spreti N. Ionic and covalent crosslinking in chitosan-succinic acid membranes: Effect on physicochemical properties, *Carbohydrate Polymers*, 2021, vol. 251, pp. 117106. doi: 10.1016/j.carbpol.2020.117106
20. Kulig D., Zimoch-Korzycka A., Jarmoluk A., Marycz K. Study on Alginate–Chitosan Complex Formed with Different Polymers Ratio, *Polymers*, 2016, vol. 8, no. 5, pp. 167. doi: 10.3390/polym8050167
21. Gierszewska M., Ostrowska-Czubenko J., Chrzanowska E. pH-responsive chitosan/alginate polyelectrolyte complex membranes reinforced by tripolyphosphate, *European Polymer Journal*, 2018, vol. 101, pp. 282-290. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2018.02.031
22. Li Z., Ramay H.R., Hauch K.D., Xiao D., Zhang M. Chitosan–alginate hybrid scaffolds for bone tissue engineering, *Biomaterials*, 2005, vol. 26, no. 18, pp. 3919-3928. doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.09.062
23. Menshutina N. V., Lebedev A.E., Khudeev I.I. The Effect of the Water–Precursor Ratio on the Structural Characteristics of Alumina Aerogels, *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2020, vol. 14, no. 7, pp. 1229-1235. doi: 10.1134/S1990793120070222
24. Lawrie G., Keen I., Drew B., Chandler-Temple A., Rintoul L., Fredericks P., Grøndahl L. Interactions between alginate and chitosan biopolymers characterized using FTIR and XPS, *Biomacromolecules*, 2007, vol. 8, no. 8, pp. 2533-2541. doi: 10.1021/bm070014y
25. Sankalia M.G., Mashru R.C., Sankalia J.M., Sutariya V.B. Reversed chitosan–alginate polyelectrolyte complex for stability improvement of alpha-amylase: Optimization and physicochemical characterization, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2007, vol. 65, no. 2, pp. 215-232. doi: 10.1016/j.ejpb.2006.07.014

Struktur und Eigenschaften von Hybrid-Aerogelen auf der Grundlage des Polyelektrolytkomplexes „Natriumalginat – Chitosan“

Zusammenfassung: Derzeit besteht ein Bedarf an neuen Materialien für Tissue Engineering, Medizin und Pharmazie. Für diese Bereiche sind hochporöse Materialien – Aerogele auf Basis von Biopolymeren wie Natriumalginat und Chitosan – vielversprechend. Durch die Herstellung eines Polyelektrolytkomplexes „Natriumalginat – Chitosan“ ist es möglich, die mechanischen, thermischen und chemischen Eigenschaften einzelner Biopolymere zu verbessern. Es ist ein Verfahren zur Herstellung des Aerogels auf Basis des Polyelektrolytkomplexes „Natriumalginat – Chitosan“ vorgestellt. Es sind umfassende analytische Untersuchungen der gewonnenen Materialien durchgeführt. Eine vergleichende Analyse der IR-Spektren der ursprünglichen Biopolymere (Chitosan, Alginat) und darauf basierender Hybride zeigte die Bildung des Polyelektrolytkomplexes ohne Beteiligung zusätzlicher Vernetzungsmittel. Die resultierenden Aerogele auf Basis des Polyelektrolytkomplexes „Natriumalginat – Chitosan“ weisen die Porosität von über 95 % auf. Es war festgestellt, dass eine Erhöhung der Chitosan-Konzentration zu einer Verringerung der spezifischen Oberfläche von 238 auf 108 m²/g und des spezifischen Volumens der Mesoporen von 1,23 auf 0,37 cm³/g bei Natriumalginat:Chitosan-Verhältnissen von 1 : 0,25 bzw. 1 : 1 führt.

Structure et propriétés des aérogels hybrides à base de complexe polyélectrolytique «alginate de sodium – chitosane»

Résumé: Il existe actuellement un besoin dans de nouveaux matériaux pour l'ingénierie tissulaire, la médecine et les produits pharmaceutiques. Les matériaux hautement poreux – des aérogels à base de biopolymères tels que l'alginate de sodium et le chitosane sont prometteurs pour ces domaines. La préparation du complexe polyélectrolytique "alginate de sodium-chitosane" permet d'améliorer les propriétés mécaniques, thermiques et chimiques des biopolymères individuels. Est proposée la méthode d'obtention d'un aérogel à base de polyélectrolyte "alginate de sodium – chitosane". Sont réalisées des études analytiques complètes sur les matériaux reçus. Est effectuée une analyse comparative des spectres des biopolymères d'origine (chitosane, alginate) et des hybrides pour former un complexe polyélectrolytique sans la participation d'agents de réticulation supplémentaires. Les aérogels obtenus à base de complexe polyélectrolytique «alginate de sodium – chitosane» ont une porosité de plus de 95 %. Est établi que l'augmentation de la concentration de chitosane entraîne une diminution de la surface spécifique de 238 à 108 m²/g, le volume spécifique de mésopore de 1,23 à 0,37 cm³/g avec des rapports d'alginate de sodium : chitosane avec 1 : 0,25 et 1 : 1, respectivement.

Авторы: *Цыганков Павел Юрьевич* – кандидат технических наук, доцент кафедры химического и фармацевтического инжиниринга; *Пашкин Евгений Алексеевич* – лаборант химического анализа кафедры химического и фармацевтического инжиниринга; *Абрамов Андрей Александрович* – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры химического и фармацевтического инжиниринга, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХЛОРАТА И ПЕРХЛОРАТА НАТРИЯ

Н. Ю. Ящишин^{1,2}, Е. В. Соломоненко², С. В. Матвеев²

*Кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов» (1),
ФГБОУ ВО «ТГТУ»; АО «Росхимзащита» (2), mail@rhz.ru; Тамбов, Россия*

Ключевые слова: перхлорат натрия; рентгенофазовый анализ; СЭМ-изображение; термическое разложение; хлорат натрия.

Аннотация: Проведены исследования морфологии образцов хлората натрия разных производителей и особенности термического разложения хлората и перхлората натрия с разным размером частиц для разработки технологии производства термохимического генератора кислорода. Показано, что фракционный состав и морфология кристаллов хлората натрия разных производителей имеют отличия. Выявлено, что в исследуемых условиях фракционный состав и морфология кристаллов хлората натрия не влияют на процесс разложения. Отмечено, что фракционный состав перхлората натрия также не влияет на процесс разложения, поэтому стадию отсева данных компонентов при подготовке сырья для термохимических генераторов кислорода можно исключить.

Введение

В различных системах жизнеобеспечения основным элементом искусственной атмосферы является кислород, необходимый для дыхания [1, 2]. Кислород может храниться и подаваться из баллона или «производиться» непосредственно в системе. Кислород в химически связанном состоянии позволяет обеспечить отсутствие потерь при хранении и малые габаритные размеры системы. При этом химические источники кислорода должны удовлетворять ряду требований: легкость получения кислорода, устойчивость при хранении, высокая чистота получаемого кислорода, безопасность и надежность в эксплуатации, выделение большого количества кислорода из единицы объема химического источника кислорода. Этим требованиям удовлетворяют две группы веществ: хлораты и перхлораты щелочных и щелочноземельных металлов, пероксиды, супероксиды и озониды металлов [3].

Из этих групп в основном используют хлорат натрия NaClO_3 и перхлорат натрия NaClO_4 , содержащие соответственно 45 и 52 % кислорода. Преимущественно используют хлорат натрия как более безопасный при разложении. Из хлората или перхлората изготавливаются шашки или свечи, при нагревании которых происходит выделение кислорода. Для обеспечения горения свечи, связывания образующегося хлора в свечу добавляются различные компоненты. Все компоненты тщательно перемешиваются, и из полученной смеси либо прессуют, либо отливают шашку или свечу.

Хлорат натрия разных производителей (хлорат натрия производства А и хлорат натрия производства Б) по технической документации и химическому анализу соответствует предъявляемым к нему требованиям по химическому со-

ставу, однако отличается по внешнему виду, один более однородный по фракционному составу, без крупных кристаллов и мелкой пыли, второй – мелкая пыль с крупными кристаллами. Перхлорат натрия более однородный по фракционному составу.

Проведены исследования термохимических свойств перхлората натрия и хлората натрия двух производителей для определения влияния отличий фракционного состава хлората натрия на качество конечной продукции и разработки технологии производства брикетов термохимических генераторов кислорода [4].

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Исследовали морфологию образцов хлората натрия двух производителей на сканирующем электронном микроскопе JSM-7000 (Jeol, Япония), снабженном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (рис. 1). Сканирование проводилось на разгоняющем напряжении 15 кВ в режиме сканирования вторичных и обратно рассеянных электронов. Области сканирования выбирались случайным образом (не менее 6). В каждой области проводили серию снимков для изучения морфологии и топологии, а также рельефа образцов.

Распределение элементного состава от контраста (в режиме обратно рассеянных электронов) показано на рис. 1, а, б. Образцы хлоратов натрия представляют собой частицы неправильной формы различного размера от 100 до 1000 мкм.

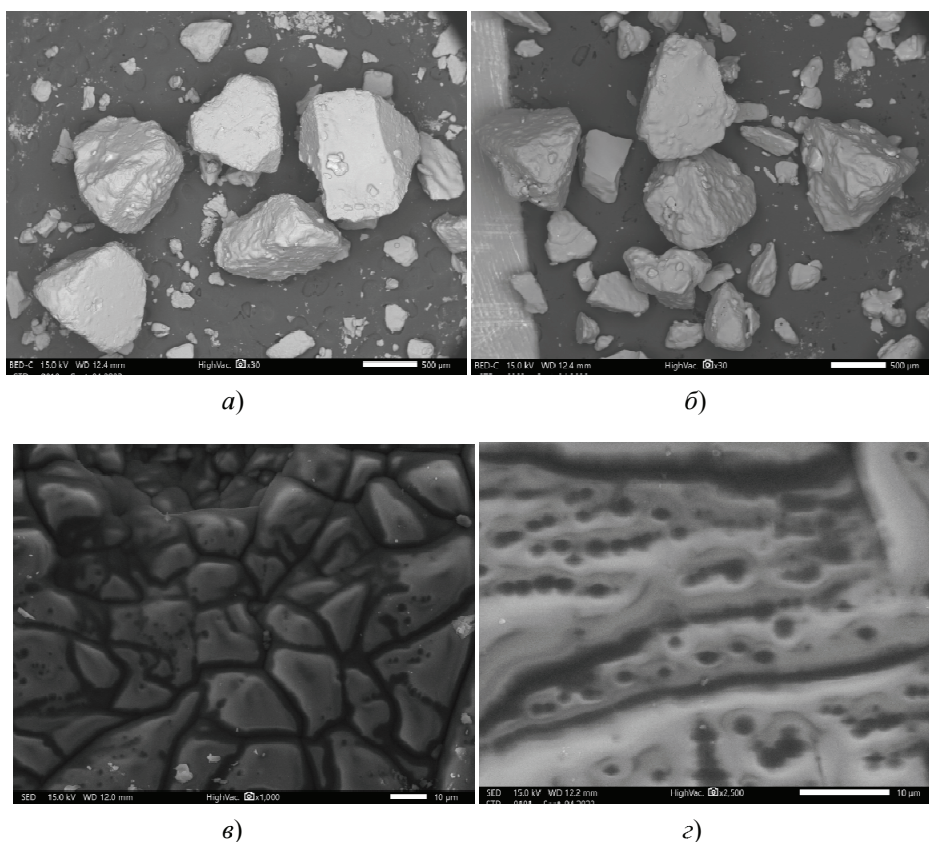


Рис. 1. СЭМ-изображения хлората натрия (а, б) и поверхности его кристалла (в, г) производств А (а, в) и Б (б, г)

В хлорате натрия производства А отсутствуют очаги скопления элементов и распределение равномерное (см. рис. 1, а). Образец характеризуется выраженным рельефом частиц (см. рис. 1, в). На краях образца присутствуют вкрапления зернистой структуры. На рисунке 1, б, СЭМ также демонстрирует отсутствие в хлорате натрия производства Б очагов скопления элементов и равномерное распределение. Однако разброс по размеру частиц больше, по сравнению с хлоратом натрия производства А. Образец можно характеризовать гладким рельефом без резко выраженных перепадов с микропорами на поверхности частиц (см. рис. 1, з).

Исследование особенностей термического разложения хлората и перхлората натрия с разным размером частиц проводили в муфельной печи параллельно на трех образцах каждой фракции одинаковой массы.

Хлорат и перхлорат натрия рассеивали на ситах с отверстиями диаметром 1,0; 0,5; 0,25 (сетка), 0,1 мм (сетка).

Подъем температуры в муфельной печи вели поэтапно:

– нагрев от комнатной до температуры 120 °С и выдержка при этой температуре 10 мин;

– 120...200 °С, выдержка – 10 мин;

– 200...300 °С, выдержка – 25 мин;

– 300...420 °С, выдержка – 3,5 часа.

При температуре 300 °С в бюксах с хлоратом натрия наблюдали расплав, прозрачную жидкость, в бюксах с перхлоратом натрия – белый порошок, визуальных изменений не было.

После выдержки образцов в течение 3,5 часов при температуре 420 °С образцы охладили в эксикаторе, взвесили и отобрали по одному образцу на анализ состава. Остальные образцы вернули в муфельную печь и нагрели от комнатной температуры до 500 °С (поэтапно как описано выше, выдержка при 420 °С – 10 мин) и выдержали при ней 1,5 часа. После чего образцы охладили, взвесили и по одному образцу отобрали на анализ состава. Во всех бюксах при температуре 500 °С наблюдали белый сухой твердый плав.

На рисунке 2 представлены усредненные значения убыли массы образцов хлората натрия каждого производителя. Исследования показали, что потеря массы у хлората натрия производства А при температуре 420 °С для всех фракций составила около 3 %, при температуре 500 °С – 45 %; у хлората натрия производства Б

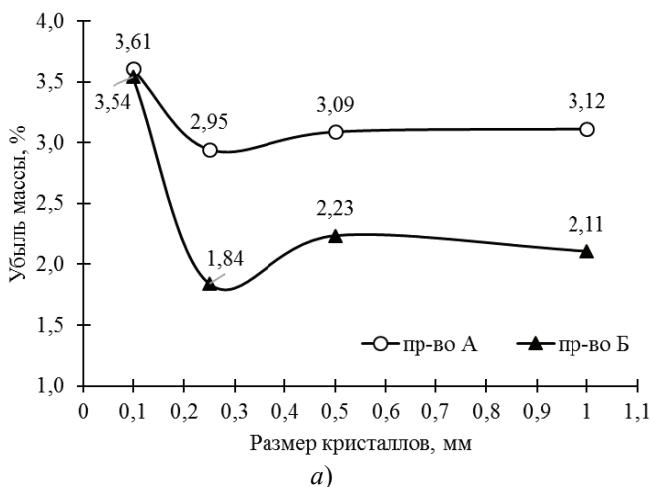


Рис. 2. Убыль массы, %, образцов хлората натрия разного фракционного состава при нагревании и выдержке при температуре 420 °С в течение 3,5 ч (а) и температуре 500 °С в течение 1,5 ч (б) (начало)

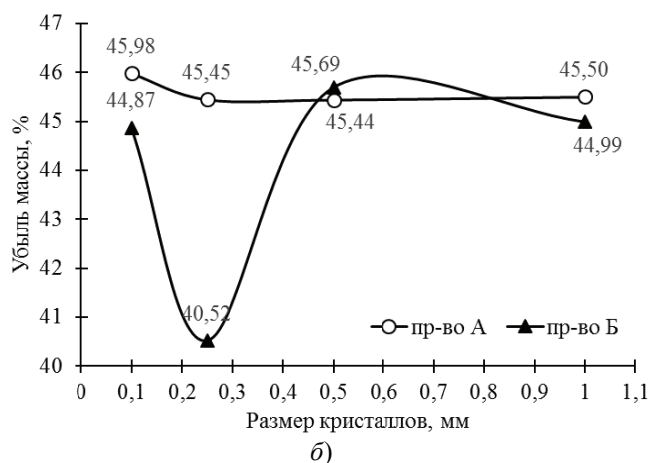


Рис. 2. Окончание

при 420 °С для всех фракций составила около 2 %, при температуре 500 °С для фракций с размером кристаллов до 0,25 мм и больше 0,5 мм – около 45 %, для фракции от 0,15 до 0,45 мм – около 40 %.

На рисунке 3, а, представлены усредненные данные убыли массы образцов перхлората натрия каждой фракции при нагревании и выдержке в течение 1,5 ч при

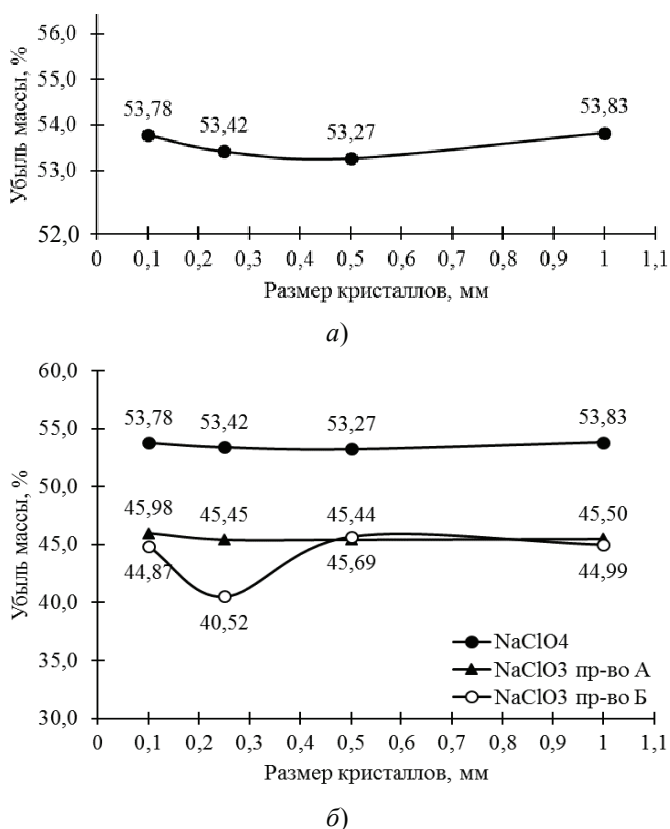


Рис. 3. Убыль массы, %, образцов перхлората натрия (а) и хлоратов и перхлората натрия (б) разного фракционного состава при нагревании и выдержке при температуре 500 °С в течение 1,5 ч

температуре 500 °С. На рисунке 3, б, для наглядности представлены результаты разложения хлората и перхлората натрия разных фракций при нагревании и выдержке при 500 °С в течение 1,5 ч.

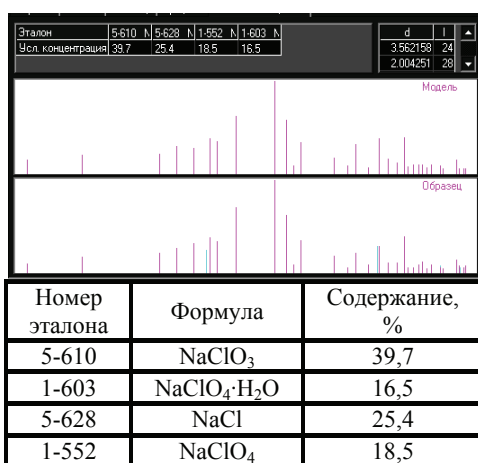
Разложение (диспропорционирование) хлората натрия при нагревании в температурном интервале 390...420 °С идет по следующей реакции:



разложение перхлората натрия в температурном интервале 420...500 °С по реакции



Рентгенофазовый анализ (использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-6) образцов хлората натрия фракционного состава от 0,25 до 0,5 мм, после нагревания и выдержки при температуре 420 °С в течение 3,5 ч (рис. 4), показал наличие кристаллогидрата перхлората натрия в равном количестве с образовавшимся перхлоратом натрия.



а)



б)

Рис. 4. Условный состав образцов хлората натрия производств А (а) и Б (б) после нагревания и выдержки при температуре 420 °С в течение 3,5 ч



a)



б)

Рис. 5. Условный состав образцов хлората натрия, исследованного при 420 °С (a) и вновь взятого из упаковки (б), после нагревания и выдержки при температуре 500 °С в течение 1,5 ч

После нагревания и выдержки в течение 1,5 ч при температуре 500 °С образцов хлората натрия, взятых после исследования при 420 °С, и образца хлората натрия, взятого из упаковки, рентгенофазовый анализ показал наличие только хлорида натрия (рис. 5).

Заключение

Показано, что фракционный состав и морфология кристаллов хлората натрия разных производителей имеют отличия. Влияние фракционного состава и морфологии кристаллов хлората натрия на процесс разложения в исследуемых условиях не выявлено. Разложение разных фракций хлората натрия различных производителей имеет одинаковый характер. Убыль массы составила для всех образцов порядка 45 %. Размер фракции перхлората натрия не влияет на процесс его разложения. Исходя из того, что фракционный состав хлората и перхлората натрия не влияет на процесс их разложения, можно исключить стадию рассева данных компонентов при подготовке сырья для термохимических генераторов кислорода.

Для реализации процесса получения кислорода на разных энергетических уровнях для термохимических генераторов кислорода предпочтительнее использовать смесь хлората и перхлората натрия. Процесс выделения кислорода начина-

ется при более низкой температуре в процессе диспропорционирования хлората натрия, с постепенным нагревом количество выделяемого кислорода увеличивается, достигая максимума при температуре разложения перхлората натрия.

Список литературы

1. Гладышев, Н. Ф. Системы и средства регенерации и очистки воздуха обитаемых герметичных объектов / Н. Ф. Гладышев, Т. В. Гладышева, С. И. Дворецкий. – М. : Спектр, 2016. – 204 с.
2. ГОСТ 5583–78 (ИСО 2046-73). Кислород газообразный технический медицинский. Технические условия. – Введ. 1980-01-01. – М. : Стандартинформ, 2005. – 15 с.
3. Неорганические окислители и перекисные соединения : учеб. пособие / О. Ф. Булатова, Е. В. Ключарева, М. Н. Назаров, Л. Г. Сергеева ; под общ. ред. С. С. Злотского. – Уфа : Изд-во УГНТУ, 2015. – 51 с.
4. Генераторы кислорода. – Текст : электрон. – URL : <http://www.energokomplet.eu/produkcija/tehnologicheskie-sredy/generatory-chistykh-gazov/hidrogenics-belgija/> (дата обращения: 02.10.2023 г.)

A Study of Thermochemical Properties of Sodium Chlorate and Perchlorate

N. Yu. Yashchishin^{1,2}, E. V. Solomonenko², S. V. Matveyev²

*Department of Technology and Methods for the Manufacture of Nanoproducts (1),
mail@rhz.ru; TSTU, Tambov, Russia; AO Roskhimzashchita (2), Tambov, Russia*

Keywords: sodium perchlorate; X-ray phase analysis; SEM image; thermal decomposition; sodium chlorate.

Abstract: In isolated objects, oxygen sources are usually inorganic superoxides, chlorates and metal perchlorates. Chemical oxygen generators are made from them, mainly in the form of chlorate candles, which release oxygen when burning. The morphology of sodium chlorate samples from different manufacturers and the features of thermal decomposition of sodium chlorate and perchlorate with different particle sizes were studied to develop a technology for the production of a thermochemical oxygen generator.

References

1. Gladyshev N.F., Gladysheva T.V., Dvoretzkiy S.I. *Sistemy i sredstva regeneratsii i ochistki vozdukh obitayemykh germetichnykh ob'yektov* [Systems and means of regeneration and purification of air in inhabited sealed objects], Moscow: Spektr, 2016, 204 p. (In Russ.)
2. GOST 5583-78 (ISO 2046-73). *Kislorod gazoobraznyy tekhnicheskiy meditsinskiy. Tekhnicheskiye usloviya* [Gaseous oxygen for industrial use. Specifications], Moscow, Standartinform, 2005, 15 p. (In Russ.)
3. Bulatova O.F., Klyuchareva Ye.V., Nazarov M.N., Sergeyeva L.G.; Zlotskii S.S. (Ed.) *Neorganicheskiye okisliteli i perekisnyye soyedineniya* [Inorganic oxidizers and peroxide compounds: a textbook], Ufa: Izdatel'stvo UGNTU, 2015, 51 p. (In Russ.)
4. Available at: <http://www.energokomplet.eu/produkcija/tehnologicheskie-sredy/generatory-chistykh-gazov/hidrogenics-belgija/> (accessed 02 October 2023).

Untersuchung der thermochemischen Eigenschaften von Natriumchlorat und Natriumperchlorat

Zusammenfassung: Es sind Untersuchungen zur Morphologie von Natriumchloratproben verschiedener Hersteller und zu den Besonderheiten der thermischen Zersetzung von Natriumchlorat und Natriumperchlorat mit unterschiedlichen Partikelgrößen für die Entwicklung der Technologie zur Herstellung des thermochemischen Sauerstoffgenerators durchgeführt. Es ist gezeigt, dass die fraktionelle Zusammensetzung und die Morphologie der Natriumchloratkristalle verschiedener Hersteller Unterschiede aufweisen. Es hat sich gezeigt, dass unter den untersuchten Bedingungen die fraktionelle Zusammensetzung und die Morphologie der Natriumchloratkristalle den Zersetzungsprozess nicht beeinflussen. Es ist festgestellt, dass die fraktionierte Zusammensetzung von Natriumperchlorat ebenfalls keinen Einfluss auf den Zersetzungsprozess hat, so dass die Stufe der Siebung dieser Komponenten bei der Herstellung von Rohstoffen für thermochemische Sauerstoffgeneratoren ausgeschlossen werden kann.

Étude des propriétés thermochimiques du chlorate et du perchlorate de sodium

Résumé: Sont effectuées des études sur la morphologie d'échantillons de chlorate de sodium de différents fabricants et sur les caractéristiques de décomposition thermique du chlorate de sodium et du perchlorate de sodium de différentes tailles de particules pour élaborer la technologie de production d'un générateur d'oxygène thermochimique. Est démontré que la composition fractionnée et la morphologie des cristaux de chlorate de sodium de différents fabricants présentent des différences. Est constaté que dans les conditions étudiées la composition fractionnelle et la morphologie des cristaux de chlorate de sodium n'affectent pas le processus de décomposition. Est noté que la composition fractionnée du perchlorate de sodium n'affecte pas non plus le processus de décomposition, de sorte que l'étape de tamisage de ces composants dans la préparation des matières premières pour les générateurs d'oxygène thermochimiques peut être exclue.

Авторы: *Яцишин Николай Юрьевич* – аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов», ФГБОУ ВО «ТГТУ», ведущий инженер отдела химии и новых химических технологий, АО «Росхимзащита»; *Соломоненко Екатерина Владимировна* – старший научный сотрудник отдела химии и новых химических технологий, АО «Росхимзащита», *Матвеев Сергей Витальевич* – кандидат технических наук, заместитель генерального директора АО «Росхимзащита», Тамбов, Россия.

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ НИКЕЛЯ НА СТРУКТУРНЫЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КАТИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ МК-40

Е. С. Печенкина, М. Н. Бобров, А. Р. Кузнецова

*Кафедра «Технологии электрохимических производств», pachenkina ks@mail.ru;
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический
институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия*

Ключевые слова: влагосодержание; гетерогенная мембрана; гидратированные ионы; микроструктура переходных металлов; перколяционные явления; связанная вода; удельная электропроводность; хлориды.

Аннотация: На основании расчетов, проведенных по микрогетерогенной модели и перколяционной теории, показано, что снижение влагосодержания для мембраны МК-40 в никелевой форме связано со структурными изменениями в фазе мембраны: перераспределением воды, изменением объемных долей пор различного радиуса вследствие снижения набухания полимерной матрицы и ее координационной деформации. Методами атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии исследована морфология поверхности ионообменной мембраны МК-40 в водородной и никелевой формах. Установлены различия в структуре, определены микропрофили и фактор шероховатости поверхности исследуемых образцов.

Введение

Повышенное в последние годы внимание к экологическим проблемам и ужесточение нормативов на сброс загрязнений приводит к росту экологических штрафов для гальванических производств, что является причиной увеличения себестоимости и снижение конкурентоспособности продукции [1].

Сточные воды гальванических производств, содержащие соединения токсичных металлов, представляют собой источник загрязнения окружающей среды, а проблема их утилизации стоит весьма остро. Проблема очистки сточных вод гальванического производства осложняется их большим разнообразием по качественному и количественному составам. Применение локальных методов переработки стоков в местах их образования позволяет уменьшить объем перерабатываемых растворов и сточных вод, имеющих при этом упрощенный состав, что дает возможность применения достаточно тонких и безреагентных технологий, таких как мембранное разделение.

Мембранная переработка растворов позволяет получать легко утилизируемые концентраты и воду, пригодную для повторного применения. Применение электродиализа для локальной очистки промывных вод и регенерации соединений токсичных металлов позволяет снизить материалоемкость и экологическую опасность гальванических производств [2 – 4]. Исследования электродиализа растворов солей переходных металлов расширяются вследствие их практической важности в процессах водоподготовки для промышленности и энергетики, решении экологических проблем и ресурсосбережения в гальванических производствах, обеспечении населения качественной питьевой водой [5, 6].

Изучение влияния многозарядных катионов токсичных металлов на структурные и транспортные свойства ионообменных мембран позволит выбрать оптимальные режимы и установить эффективность применения электродиализной очистки. Для исследований, направленных на изучение влияния двухзарядных катионов никеля на структуру и транспортные характеристики ионообменной мембраны МК-40, выбраны такие свойства, как удельная электропроводность и влагосодержание. Удельная электропроводность – одна из важнейших характеристик, определяющая пригодность ионообменных мембран для электродиализа и мембранного электролиза. Влагосодержание определяет дисперсность фаз и состояние ионов в мембранах. Тесная связь между удельной электропроводностью и влагосодержанием позволяет путем изучения этих свойств получать информацию об изменениях в многофазной структуре ионита.

Один из определяющих факторов в мембранных процессах и технологиях – структура поверхности мембраны, зависящая от природы полимера, размеров и гибкости макромолекул, их взаимного расположения, надмолекулярной структуры и способа получения мембраны [6]. Для описания структуры поверхности мембран применяют атомно-силовую (АСМ) и сканирующую электронную микроскопию (СЭМ). Применение СЭМ позволяет оценить структуру мембраны: поверхность и поперечное сечение. Атомно-силовая микроскопия изучает поверхность материала на нанометровом уровне. Преимущество метода АСМ перед СЭМ заключается в том, что он не требует предварительной специальной подготовки образцов и может давать изображения как на воздухе, так и в жидкости, а также позволяет получить трехмерное изображение [7].

Цель исследования – изучение влияния ионов никеля на структурные и транспортные свойства катионообменной мембраны МК-40.

Экспериментальная часть

Объекты исследования

Объект исследования – отечественная ионообменная мембрана МК-40 производства ООО «Щекиноазот» (Россия). Данный вид мембран широко применяется в процессах электродиализа и мембранного электролиза [8]. Основой мембраны МК-40 является синтетическая ионообменная смола КУ-2, полученная путем сополимеризации стирола и дивинилбензола с последующим сульфированием для введения ионогенных групп (рис. 1). В качестве инертного наполнителя при изготовлении данной мембраны используется полиэтилен, армирующей тканью служит капрон [7].

Мембрану МК-40 изготавливают путем прессования при температуре 120...130 °С и давлении 20 МПа сульфокатионита КУ-2 со средним размером частиц < 50 мкм и тонкодисперсного полиэтилена низкого давления с размером частиц 5 мкм. Объемная доля катионита в смеси составляет 65 % [9, 10].

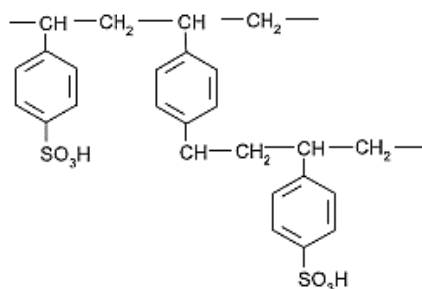


Рис. 1. Химическое строение полимерной матрицы исследуемой мембраны МК-40

Методы исследования

Изучение физико-химических свойств мембраны МК-40 включало несколько стадий: химическое кондиционирование согласно ГОСТ 17553–72 (исследуемый образец находится в Н-форме); уравнивание с рабочими растворами в течение 48 ч (перевод исследуемого образца в Na- и Ni-форму); измерение влагосодержания. Определение содержания воды в мембране осуществляли методом воздушно-тепловой сушки при температурах (25 ± 2) и (80 ± 2) °С. Толщину мембраны определяли с точностью до 4 мкм микрометрическим методом.

Для характеристики электротранспортных свойств мембраны использовали удельную электропроводность. Для измерения удельной электропроводности мембраны применен ртутно-контактный метод, заключающийся в измерении электрического сопротивления с помощью измерителя RLC E7-11 универсального (Республика Беларусь) на переменном токе с частотой 1 кГц.

Для определения транспортно-структурных параметров мембраны МК-40 применяли микрогетерогенную модель и перколяционную теорию [11, 12], позволяющие охарактеризовать структуру ионообменного материала с помощью определенного набора параметров. Согласно микрогетерогенной модели, после набухания в воде или водных растворах электролитов в мембране образуются отдельные микрофазы: активная ионопроводящая фаза, в которой локализованы ионогенные группы (фаза геля или ионита) и непроводящая фаза инертного связующего – полиэтилена. Поровое пространство между этими фазами заполняется равновесным раствором электролита, который образует третью микрофазу [13].

С позиции микрогетерогенной модели удельная электропроводность мембраны, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, может быть выражена через характеристики выделенных фаз [11]

$$\chi_m^* = [f_1\chi_1^\alpha + f_2\chi_2^\alpha]^{\alpha^{-1}}, \quad (1)$$

где χ_1, χ_2 – удельные электропроводности гелевой фазы и межгелевых промежутков, заполненных равновесным электронейтральным раствором, соответственно, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$; f_1, f_2 – объемные доли гелевой и межгелевой фаз соответственно ($f_1 + f_2 = 1$); α – параметр, отражающий характер взаимного расположения фаз в ионообменном материале ($\alpha = 1$ и $\alpha = -1$ соответственно для параллельного и последовательного соединения проводящих фаз).

С учетом перколяционной теории удельная электропроводность для ионообменного материала с различным соотношением проводника и диэлектрика вблизи порога протекания описывается уравнением [12]

$$\chi_m^{**} = \chi_0 [W - W_k]^t, \quad (2)$$

где χ_m^{**} – удельная электропроводность мембраны, соответствующая влагосодержанию W , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$; χ_0 – множитель, который по порядку величины равен удельной электропроводности проводящего материала, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$; W_k – критическое влагосодержание, при котором наблюдается резкое изменение удельной электропроводности; t – критический индекс удельной электропроводности.

Математическая обработка данных и построение линейных зависимостей выполнялись на компьютере с использованием стандартных программ Excel.

Микроскопические исследования проводили двумя методами:

1) методом СЭМ, микроскопом TESCAN VEGA3 (Чехия) с напылением графита на сухие образцы. Сканирующий электронный микроскоп, работающий только в вакууме, позволяет различить детали нанометрового масштаба.

С его помощью можно проводить наблюдения с гораздо большей глубиной резкости, чем при работе со световым микроскопом, и получать объемные микрофотографии поверхностей с весьма развитым рельефом. Микроскоп оснащен энергодисперсионным анализатором элементного состава, что позволило получить информацию о химическом составе на поперечном срезе мембраны;

2) методом АСМ с помощью сканирующего зондового микроскопа SPM-9700 Shimadzu (Япония) в динамическом (полуконтактном) режиме на сухих образцах. Сканирование осуществлялось с резонансной частотой НСНР (карбид-кремний) кантилевера 305...307 кГц на площадках 5×5 мкм со скоростью сканирования 0,5...0,6 Гц на воздухе при температуре (25 ± 1) °С. Изучение поверхности ионообменных мембран проводили в двух режимах: топографии и фазового контраста. В режиме топографии фиксировали рельеф поверхности. Режим фазового контраста позволяет распознать области, отличающиеся по химическому составу, адгезионным и упругим свойствам. Обработка полученных снимков проводилась в программе Gwyddion 2.61.

Рабочие растворы готовились из солей марок «х.ч.» или «ч.д.а.» на дистиллированной воде и во избежание гидролиза хлорида никеля подкислялись до рН 3,5...4,0, удельную электропроводность растворов измеряли на кондуктометре фирмы Mettler Toledo марки SevenCompact S230 (Швейцария). Для анализа рабочих растворов применялись комплексонометрический и фотоколориметрический методы (КФК-2МП, Россия). Все измерения проводились при температуре (25 ± 2) °С в условии термостатирования.

Результаты и их обсуждение

Сравнение основных физико-химических характеристик образцов сульфокатионитовой мембраны МК-40 после кондиционирования (перевода в набухшее состояние) и уравнивания с растворами NaCl и NiCl₂ представлены в табл. 1.

Исследование зависимости удельной электропроводности ионообменных мембран от влагосодержания имеет важное практическое значение, так как сопротивление пакета мембран в электродиализаторе определяет затраты на электроэнергию при проведении процесса разделения.

Из таблицы 1 видно, что обменное взаимодействие мембраны с ионами никеля приводит к снижению набухания, а, следовательно, повышению роли субмикро- и микро неоднородностей (1...5 нм) в процессах транспорта ионов в мембранах [13]. Изучение процесса постепенного обезвоживания мембран позволяет получить информацию о влиянии ионов никеля на структуру и транспортные свойства исследуемых мембран, а также оценить вклад неоднородностей различного масштаба в свойства мембраны МК-40 и мембраны, уравновешенной в растворе хлорида никеля.

Таблица 1

Физико-химические характеристики сульфокатионитовой мембраны МК-40

Форма мембраны	Q , ммоль/Г _{н.м}	W , %	d , мкм	n_m , моль _{H₂O} /моль _{-SO₃⁻}
Н-форма	1,52	54,98	560	19,96
Na-форма	1,53	55,50	730	20,15
Ni-форма	1,46	46,00	530	17,50

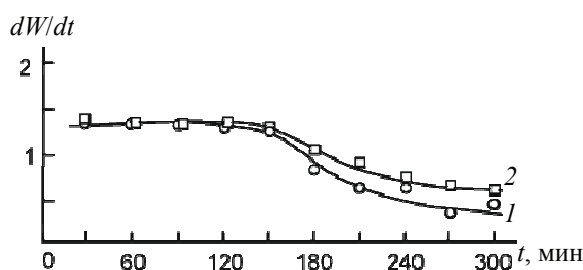


Рис. 2. Дифференциальные кинетические кривые обезвоживания мембраны МК-40, уравновешенной в растворах с концентрацией 0,2 моль-экв/л: 1 – NaCl; 2 – NiCl₂

На рисунке 2 представлены дифференциальные кинетические кривые обезвоживания мембраны МК-40 в эксикаторе над хлоридом кальция при температуре $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$. Скорость обезвоживания мембраны МК-40 меняется во времени, проходя через постоянные значения, что связано с последовательным осушением пор различного размера. При этом природа катиона не влияет на скорость «мягкого» обезвоживания исследуемых мембран.

Однако природа катиона, присутствующего в электролите, оказывает существенное влияние на максимальное влагосодержание катионообменной мембраны: при переходе к ионам никеля ее влагосодержание снижается (рис. 3). Полученные значения максимального влагосодержания исследуемых образцов в разбавленных растворах хлорида натрия хорошо согласуются с литературными данными [13]. Следует отметить, что концентрация внешнего раствора влияет на влагосодержание мембраны МК-40 только в области разбавленных растворов (до 0,2 моль-экв/л). При более высоких концентрациях влагосодержание остается практически постоянным, несмотря на изменение природы противоиона и его содержания в растворе.

Постепенное обезвоживание полимерных мембран согласно микрогетерогенной модели приближает их структуру к структуре гелевой фазы, так как осушение в первую очередь макропор [12] исключает их из транспортных процессов. Поэтому далее проводились измерения удельной электропроводности исследуемых мембран при их постепенном высушивании при температуре $(80 \pm 5)^\circ\text{C}$.

На рисунке 4 представлены зависимости удельной электропроводности мембран МК-40 от влагосодержания в растворах хлорида натрия 1 и хлорида никеля 2 (концентрация 0,2 моль-экв/л). Очевидно, что на кривых имеется некоторое значение влагосодержания W_k , называемое в [12] критическим влагосодержанием, ниже которого ($W < W_k$) удельная электропроводность у образцов мембран практически отсутствует, а при значениях $W > W_k$ она экспоненциально растет.

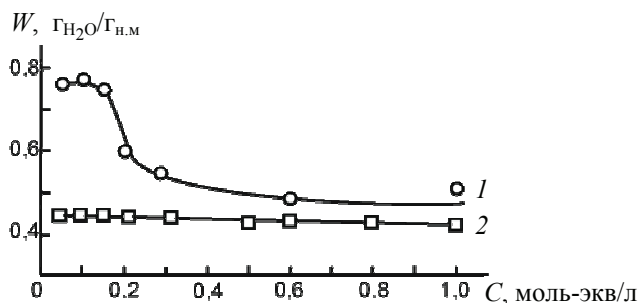


Рис. 3. Концентрационные зависимости максимального влагосодержания мембраны МК-40, уравновешенной в растворах NaCl (1) и NiCl₂ (2)

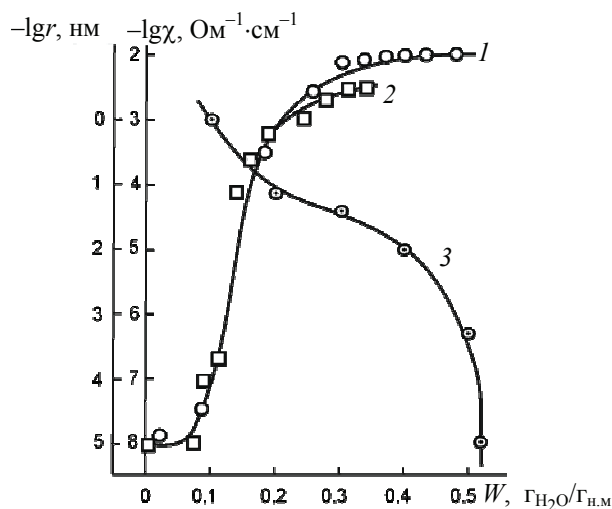


Рис. 4. Перколяционные (1, 2) и порометрическая (3) [14] кривые мембраны МК-40 в растворах NaCl (1, 3) и NiCl₂ (2)

Ход кривых для мембраны МК-40 не зависит от природы противоиона (см. рис. 4). Сопоставление порометрической кривой для мембран МК-40, полученных в [10, 12], с перколяционными кривыми для мембраны МК-40, уравновешенной с растворами хлоридов натрия и никеля, показывает, что обезвоживание пор с радиусами менее 1,5 нм соответствует участку слияния зависимостей. Наблюдаемое при этом значение влагосодержания соответствует ближней гидратации ионной пары, имеющей либо неразделенную гидратную оболочку, либо представляющую собой внутрисферный комплекс [13]. Количество воды в таком ассоциате определяется стерическими факторами и общим влагосодержанием системы, которое составляет около 0,18 $\Gamma_{H_2O}/\Gamma_{H.M}$.

Из значений влагосодержания с привлечением данных по обменной емкости (см. табл. 1) рассчитана гидратная емкость n_m мембран по формуле

$$n_m = \frac{W}{18Q}, \quad (3)$$

где W – влагосодержание, $\Gamma_{H_2O}/\Gamma_{H.M}$; Q – обменная емкость мембраны, ммоль/ $\Gamma_{H.M}$; 18 – молекулярная масса воды, г/моль.

Полученные значения приведены в табл. 2 и хорошо коррелируют с данными, представленными в [10, 12, 14]. Из рассчитанных значений можно заключить, что с участием воды, которую принято считать связанной [13], образуются гидратированные ассоциаты. Их строение практически не зависит от природы ионов.

Обработка зависимостей в области средних влагосодержаний, где топология проводящих путей практически сводится к микропористой системе гелевой фазы, проведена по уравнению перколяционной теории (2). В процессе статистической обработки кривых $\lg \chi_m^{**} - W$ по процедуре регрессионного анализа величина W_k корректировалась так, чтобы коэффициент корреляции R^2 минимально отличался от единицы. В результате из большого количества параллельных определений были получены уточненные значения W_k для исследуемых мембран. Величина показателя степени t в уравнении (2) определялась как тангенс угла наклона билогарифмической зависимости $\lg \chi_m^{**} - \lg(W - W_k)$.

Таблица 2

Значения гидратной емкости мембран МК-40, уравновешенной в 0,2 (моль-экв/л) растворах хлоридов натрия и никеля при различных значениях влагосодержания

NaCl	$W, \Gamma_{H_2O}/\Gamma_{н.м}$	0,56	0,45	0,38	0,34	0,32	0,26	0,20	0,09	0,02
	$n_m,$ МОЛЬ _{H₂O} /МОЛЬ _{-SO₃⁻}	20	16	14	12	12	9	7	3	1
NiCl ₂	$W, \Gamma_{H_2O}/\Gamma_{н.м}$	0,46	0,33	0,29	0,26	0,20	0,18	0,17	0,12	0,10
	$n_m,$ МОЛЬ _{H₂O} /МОЛЬ _{-SO₃⁻}	18	13	11	10	8	7	6	5	4

Таблица 3

Значения параметров перколяционной теории для мембраны МК-40, уравновешенной в 0,2 (моль-экв/л) растворах хлоридов натрия и никеля

Параметр	NaCl	NiCl ₂
$\chi_0, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$2,21 \cdot 10^{-2}$	$2,06 \cdot 10^{-3}$
$W_k, \Gamma_{H_2O}/\Gamma_{н.м}$	0,14	0,11
t	1,85	1,80
R^2	0,9666	0,9888

Полученные значения приведены в табл. 3. Значения коэффициента корреляции (не менее 0,98) свидетельствуют о корректности соответствия перколяционного уравнения экспериментальным данным. Значения параметра t согласуются с теоретическим ($1,6 \pm 0,4$ [12, 14]). Что же касается значений W_k , то, как показано в [10, 12, 14], теоретическое значение данного параметра 0,15 характерно для систем, в которых частицы проводника и изолятора имеют форму сфер и упакованы на регулярной решетке.

Параметр χ_0 определяется особенностями ион-ионного взаимодействия в проводящей фазе. Очевидно, что данный параметр снижается почти на порядок для мембраны в никелевой форме, что может быть связано со снижением скорости переноса противоиона между функциональными группами. Ионам никеля, имеющим более высокое число гидратации, требуется большее количество воды, чем ионам натрия, для образования разделенных ионных пар и они имеют более низкую подвижность в условиях ограниченного влагосодержания.

Результаты исследования концентрационных зависимостей удельной электропроводности, влагосодержания и диффузионной проницаемости мембран в растворах хлоридов натрия и никеля могут быть использованы для расчета транспортно-структурных параметров (ТСП). В результате можно оценить, систематизировать и проанализировать структурные изменения в фазе мембран, вызванные их взаимодействием с ионами никеля (табл. 4).

Значения параметра α в большинстве случаев совпадают с литературными (0,3). Незначительное снижение параметра α при переходе к растворам хлорида никеля может указывать на возможность переориентации фаз по отношению к направлению потоков заряда и массы. Уменьшение экспериментальных значений параметра $\chi_{\text{изо}}$ при переходе к раствору хлорида никеля объясняется снижением подвижности противоиона.

**Транспортно-структурные параметры для мембраны МК-40,
полученные из микрогетерогенной модели**

Параметр	NaCl	NiCl ₂
f_2	0,22	0,20
α	0,28	0,26
$\chi_{\text{изо}}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$5,13 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \cdot 10^{-3}$

Таким образом, полученные из микрогетерогенной модели и перколяционной теории результаты показали, что перевод мембраны МК-40 в Ni-форму приводит к структурным изменениям, поэтому на следующем этапе работы проведены исследования с помощью методов СЭМ и АСМ.

Полученные электронные микрофотографии образцов гетерогенной мембраны МК-40 в H-форме и Ni-форме представлены на рис. 5. Геометрия поверхности мембраны МК-40 даже отдаленно не напоминает плоскость (см. рис. 5, а, в). Большая часть поверхности экранирована связующим – полиэтиленом, а зерна ионита занимают малую долю (см. рис. 5, б, г), что может быть связано с выдавливанием более пластичного полиэтилена из объема гетерогенной мембраны в процессе ее прессования и последующей прокатки [17].

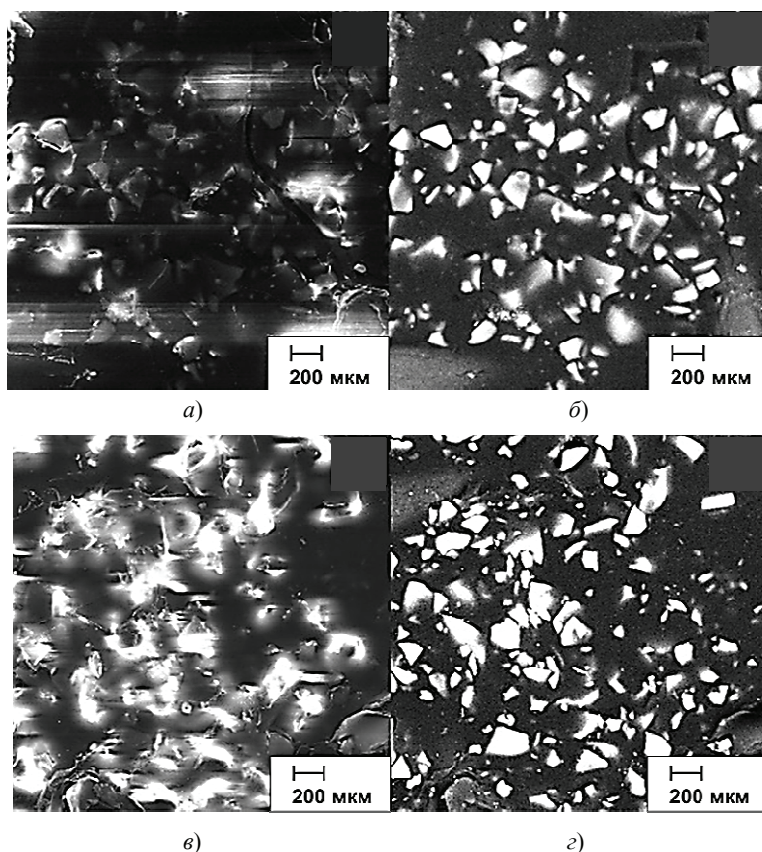


Рис. 5 Электронные микрофотографии поверхности мембраны МК-40 ($\times 1000$):
а, б – в H-форме; в, г – в Ni-форме; а, в – SE-изображение; б, г – BSE-изображение
(поле обзора 254 мкм, напряжение 30,0 кВ)

На SE-изображениях повышенной яркостью характеризуются не только фазы выступающей на поверхности ионообменной смолы, но и полиэтилена в результате его отслоения и отрыва от поверхности в местах выхода зерен ионита на поверхность. Армирующая сетка из капрона также выходит на поверхность в местах пересечения жилок. Степень и масштаб неоднородности поверхности гетерогенной ионообменной мембраны увеличиваются при переводе ее в Ni-форму, четко визуализированы фазы ионита, полиэтилена и армирующей ткани (см. рис. 5, в, г). На BSE-изображении светлые участки можно интерпретировать как участки, обладающие высокой электропроводностью, что свидетельствует об увеличении электропроводящей фазы при переводе мембраны из H-формы в Ni-форму.

В таблице 5 приведены результаты исследования элементного состава среза мембраны МК-40 после кондиционирования и уравнивания в растворе соли никеля (рис. 6).

Присутствие некоторого количества натрия (1,38 ат. %) в образце после кондиционирования по ГОСТ 17553–72 может быть связано с неполным замещением ионов натрия на ионы водорода (поскольку исходный образец мембраны в сухом виде находится в Na-форме). Полученные значения по содержанию серы (24 ат. %) и кислорода (74,7 ат. %), подтверждают их стехиометрическое соотношение в функциональной группе мембраны МК-40 ($-\text{SO}_3^-$). Небольшой разбаланс по кислороду согласуется с наличием связанной воды в воздушно-сухих образцах мембраны. Для мембраны МК-40 в Ni-форме полученные значения содержания атомов никеля (5,38 ат. %) и серы (10,36 ат. %) подтверждают, что двухзарядный ион связан с двумя функциональными группами. Предположительно, уменьшение процентного содержания серы в образце в Ni-форме связано со структурными изменениями в фазе мембраны (см. рис. 5, 7). Достаточно большой разбаланс

Таблица 5

Элементный состав среза мембраны МК-40 после кондиционирования и уравнивания в растворе соли никеля

Форма мембраны	Концентрация элемента, ат. %			
	O	Na	S	Ni
H-форма	74,7	1,38	24	0
Ni-форма	84,1	0	10,6	5,38

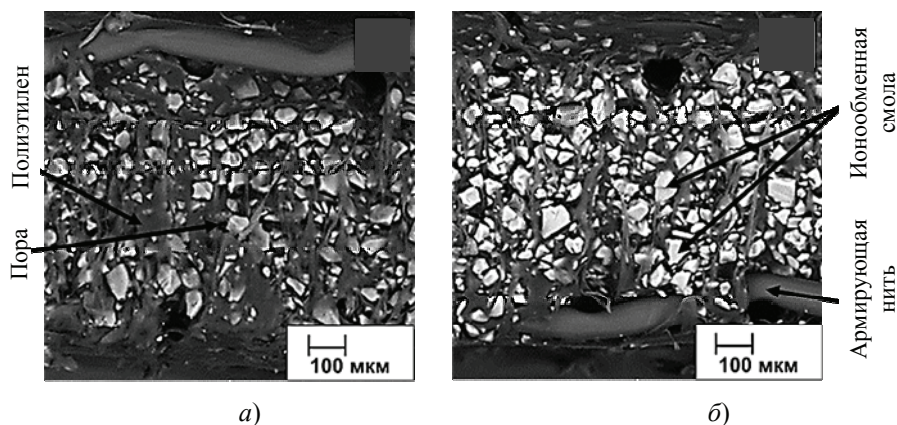


Рис. 6. Электронные микрофотографии среза мембраны МК-40 (BSE-изображение) ($\times 500$):
a – в H-форме; *б* – в Ni-форме (поле обзора 508 мкм, напряжение 30,0 кВ)

по атомам кислорода может быть вызван двумя причинами: *во-первых*, числом молекул воды, приходящихся на одну функциональную группу $-\text{SO}_3^-$, равному 4 (согласно данным табл. 2), *во-вторых*, числом гидратации ионов никеля.

Сравнительный АСМ-анализ проводили на воздушно-сухих образцах мембран после химического кондиционирования и уравнивания в растворе, содержащем ионы никеля. На рисунке 7 представлен рельеф в виде двух- и трехмерных цифровых изображений поверхности [15]. Из 3D-изображений поверхности мембран МК-40 в Н-форме (см. рис. 7, *д*) и Ni-форме (см. рис. 7, *е*) видно, что их поверхности не являются плоскими, имеются неровности различного масштаба. Светлые – самые высокие участки можно интерпретировать как выход смолы на поверхность мембраны, темные – самые низкие по высоте участки – как поры [15]. Для образцов в Н-форме видимые неровности распределены хаотично и не имеют определенной формы, рельеф поверхности более сглаженный, чем для образцов в Ni-форме. Сорбция ионов никеля способствует структурообразованию в системе «ионообменная смола – полимер», что приводит к образованию на поверхности МК-40 игольчатых неоднородностей, расположенных в определенном порядке.

Дополнительную информацию о поверхности исследуемых образцов после кондиционирования и контакта с раствором соли никеля можно получить из анализа изображений, полученных в режиме фазового контраста (см. рис. 7, *б*, *з*). Данный режим позволил выделить различные поверхностные изменения, которые не имеют топографического проявления и обнаруживаются только на изображениях детектирования фазы колебания [15]. В режиме фазового контраста можно зафиксировать неоднородность свойств поверхности исследуемых образцов (химическую гетерогенность). На фазовых изображениях более светлые области соответствуют большим значениям диссипации энергии и большим значениям сдвига фазы колебания зонда в результате взаимодействия с исследуемой поверхностью, что характеризует ее свойства. Такие участки преобладают на образцах мембраны в Ni-форме.

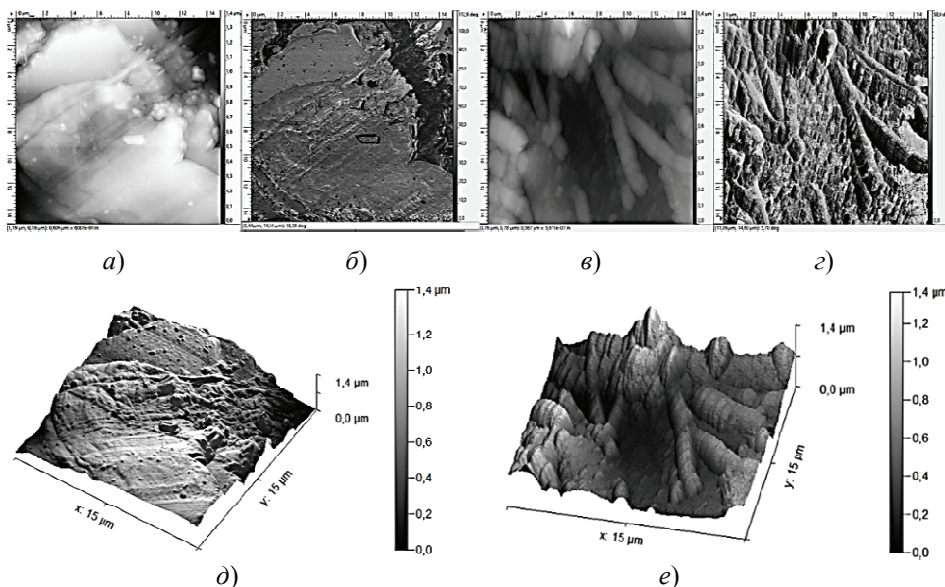


Рис. 7. АСМ-изображения поверхности мембраны МК-40 в Н-форме (*а*, *б*, *д*) и Ni-форме (*в*, *з*, *е*) в режиме топографии (*а*, *в*), фазового контраста (*б*, *з*) и 3D-изображения (*д*, *е*) при площади сканирования 15 × 15 мкм

Параметры шероховатости поверхности катионообменной мембраны МК-40 в воздушно-сухом состоянии при площади сканирования 15 × 15 мкм, нм

Форма мембраны	R_a	R_q	R_z	R_t	R_{sk}	R_{ku}
Н-форма	199,1	254,0	558,1	926,5	-0,43	0,16
Ni-форма	141,1	171,7	394,4	624,9	0,37	0,72

На изображениях, полученных в режиме топографии (см. рис. 7, а и в), проводили сечения, вдоль которых строили профиль поверхности и определяли амплитудные среднестатистические параметры шероховатости поверхности (табл. 6) в соответствии с международными стандартами ISO 21920–2:2021: R_t – размах высот (максимальный перепад высот между самой верхней и нижней точками поверхности профиля); R_a – средняя арифметическая шероховатость; R_q – средняя квадратичная шероховатость; R_z – шероховатость поверхности по выбранным пяти максимальным высотами впадинам, самых глубоких впадин; R_{sk} – асимметрия (характеризует несимметричность распределения, то есть скошенность распределения профиля; асимметрия положительна, если распределение имеет длинный правый «хвост», и отрицательна, если распределение имеет левый «хвост»); R_{ku} – эксцесс (характеризует протяженность распределения) [16].

Полученные параметры шероховатости позволили оценить количественно геометрическую неоднородность поверхностей исследуемых образцов мембраны МК-40. Поверхность кондиционированного образца мембраны МК-40 является развитой хаотичной структурой с шероховатостью в микрометрическом масштабе. Средняя арифметическая шероховатость для мембраны после кондиционирования выше, чем для мембраны после контакта с раствором соли никеля и соответствует 199,1 нм при $R_z = 558,1$ нм. Влияние ионов никеля приводит к уменьшению величин амплитудных параметров поверхности примерно в 1,5 раза по сравнению с мембраной в Н-форме.

После перевода мембраны в Ni-форму поверхность мембраны МК-40 становится относительно однородной: параметр шероховатости поверхности R_z соответствует 394,4 нм, а R_a равен 141,1 нм. Большая протяженность распределения профиля отмечена у образцов мембраны МК-40 в Ni-форме, характеризующихся эксцессом 0,7 нм, по сравнению с величиной 0,16 нм для образца в Н-форме, скошенность распределения была с положительным коэффициентом асимметрии 0,37 нм и отрицательным –0,43 соответственно.

Статистическая обработка в программе Gwyddion 2.61 и сопоставление гистограмм плотности распределения по высотам, определенным из микропрофиля поверхности исследуемых образцов (рис. 8, а, б), показали, что для образца в Ni-форме характерно более узкое распределение высот рельефа.

Можно выделить несколько пиков в диапазоне шероховатости 130...550 нм, самые высокие плотности 6,7 и 5,9 соответствуют среднему значению шероховатостей 130 и 456 мкм соответственно. Для Н-формы наблюдается более широкий диапазон шероховатости 140...800 нм, с самыми высокими плотностями распределения 4,6 (при 800 нм) и 3,8 (при 694 нм). Полученные гистограммы для мембраны в Н-форме показали смещение плотности распределения высот в сторону больших значений шероховатости.

Совокупность неровностей, образующих микрорельеф поверхности, является причиной того, что истинная площадь поверхности выше, чем геометрическая. Истинная площадь S , отнесенная к геометрической площади S_g поверхности,

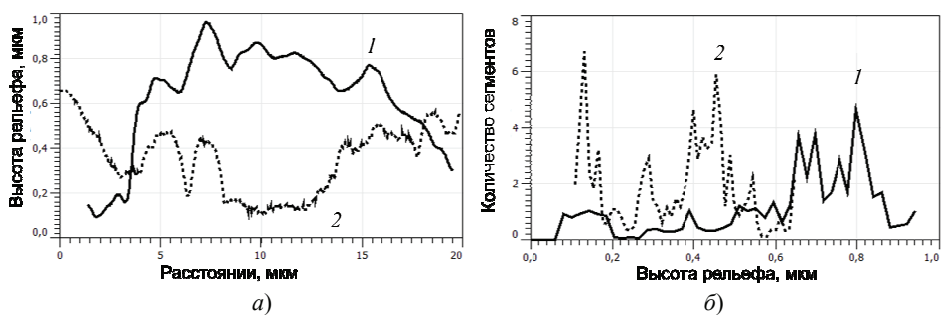


Рис. 8. Микропрофиль поверхности (а), гистограммы плотности распределения высот рельефа (б) мембраны МК-40:

1 – Н-форма, 2 – Ni-форма

называется *фактором шероховатости* $f_r = S/S_g$ [18, 19]. Геометрическая площадь является проекцией истинной площади на плоскость и рассчитывается из известных геометрических параметров площади сканирования образца мембраны.

Небольшие отклонения истинной площади от геометрической, установленной для поверхности образца в Ni-форме – 1,34, в то время как для образца в H-форме это значение равно 1,08.

Заключение

Исследования зависимости влагосодержания мембран в различных солевых формах от природы и концентрации катионов показали, что в основе полученных зависимостей лежат координационные и гидратационные различия исследуемых катионов. Однако с точки зрения микрогетерогенной модели, набухшие гетерогенные мембраны – это фазово-разделенные системы, мезо- и макропоры которых заполнены раствором, по составу аналогичным равновесному. Вышеуказанные различия оказывают влияние на свойства межгелевого раствора и гелевой фазы. Таким образом, ионы никеля приводят к структурным изменениям в фазе мембраны – перераспределению воды, изменению объемных долей пор различного радиуса вследствие снижения набухания и координационной деформации матрицы.

Результаты, полученные с помощью АСМ и СЭМ, позволяют предположить, что на микрорельеф поверхности может влиять технология изготовления гетерогенной мембраны и природа противоиона. Заряд противоиона влияет на набухание ионита и размах высот микропрофиля.

Список литературы

1. О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2022 году. Государственный доклад. – М.: Минприроды России; МГУ им. М. В. Ломоносова, 2023. – 686 с.
2. Тураев, Д. Ю. Технология очистки промывной воды гальванического производства от ионов кадмия методом мембранного и безмембранного электролиза / Д. Ю. Тураев, В. А. Колесников, А. Н. Попов // Теоретические основы химической технологии. – 2020. – Т. 54, № 1. – С. 75 – 82. doi: 10.31857/S0040357120010224
3. Нифталиев, С. И. Применение биполярного электролиза с модифицированными мембранами при очистке хромсодержащих сточных вод гальванического производства / С. И. Нифталиев, О. А. Козадерова, К. Б. Ким // Экология и промышленность России. – 2021. – № 25(10). – С. 4 – 9. doi: 10.18412/18160395-2021-10-4-9

4. Повышение эффективности электромембранных процессов на участке электрохимического камирования / С. С. Кругликов, Е. А. Архипов, Д. А. Жирухин, К. Н. Смирнов, Т. А. Ваграмян, В. А. Колесников, Е. А. Филатова // Теоретические основы химической технологии. – 2021. – Т. 55, № 3. – С. 286 – 290. doi: 10.31857/S0040357121030106
5. Электропроводность как критерий выбора типа ионообменных мембран для электродиализа / С. В. Шишкина, Е. А. Желонкина, Е. А. Гурина, К. И. Степанов // Общество, наука, инновации (НПК-2015) : Всероссийская ежегодная науч.-прак. конф. : сб. тр. (Киров, 13 – 24 апр. 2015). – Киров, 2015. – С. 259 – 262.
6. Влияние исходной концентрации ионов металлов в многокомпонентных растворах на процесс электродиализной очистки / К. В. Шестаков, С. И. Лазарев, А. В. Крылов [и др.] // Вестник Технологического университета. – 2023. – Т. 26, № 3. – С. 21 – 25. doi: 10.55421/1998-7072_2023_26_3_21
7. Мельникова, Г. Б. Современные методы для изучения структуры и свойств поверхности полимерных мембран / Г. Б. Мельникова // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии : сб. докл. XI Междунар. конф. (Минск, 21–24 окт. 2014 г.). – Минск, 2014. – С. 112 – 117.
8. Гатапова, Н. Ц. Исследование диффузионной проницаемости мембраны МК-40 при работе в термодинамических условиях / Н. Ц. Гатапова, М. К. Джубари, Н. В. Алексеева // Вест. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2020. – Т. 26, № 4. – С. 619 – 628. doi: 10.17277/vestnik.2020.04.pp.619-628
9. Черняева, М. А. Влияние природы полимерной матрицы на структуру мембран / М. А. Черняева, Н. А. Кононенко, Н. П. Березина // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2013. – Т. 10, № 2. – С. 101 – 108.
10. Влияние заряда противоиона на электропроводность и вольтамперную характеристику катионообменной мембраны МК-40 / С. В. Шишкина, Е. А. Желонкина, К. И. Степанов [и др.] // Общество. Наука. Инновации (НПК-2017) : Всероссийская ежегодная науч.-практ. конф. : сб. ст. (Киров, 01–29 апреля 2017 г.). – Киров, 2017. – С. 415 – 423.
11. Электрохимические свойства и структура ионообменных мембран при термохимическом воздействии / В. И. Васильева, Э. М. Акберова, В. А. Шапошник, М. Д. Малыгин // Электрохимия. – 2014. – Т. 50, № 8. – С. 875 – 883. doi: 10.7868/S0424857014080167
12. Березина, Н. П. Перколяционные эффекты в ионообменных материалах / Н. П. Березина, Л. В. Карпенко // Коллоидный журнал. – 2000. – Т. 62, № 6. – С. 749 – 757.
13. Заболоцкий, В. И. Перенос ионов в мембранах / В. И. Заболоцкий, В. В. Никоненко. – М. : Наука, 1996. – 392 с.
14. Мембраны и мембранные технологии : монография / А. Б. Ярославцев [и др.] ; отв. ред. А. Б. Ярославцев. – М. : Научный мир, 2013. – 612 с.
15. Голева, Е. А. АСМ-анализ поверхности профилированной сульфокатионообменной мембраны после контакта с фенилаланином / Е. А. Голева, В. И. Васильева, Е. О. Абрамова // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2018. – Т. 20, № 3. – С. 384 – 393. doi: 10.17308/kcmf.2018.20/578
16. ГОСТ 2789–73. Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики. – Введ. 1973-04-23. – М. : Изд-во стандартов, 1973. – 6 с.
17. Неоднородность поверхности ионообменных мембран по данным методов РЭМ и АСМ / В. И. Васильева, Н. А. Кранина, М. Д. Малыгин [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – № 2. – С. 51 – 61. doi: 10.7868/S0207352813020108

18. Козадеров, О. А. Эффект шероховатости поверхности в кинетике гетерогенных процессов. Обзор / О. А. Козадеров // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2017. – Т. 19, № 1. – С. 6 – 21.

19. Анализ микрорельефа и шероховатости поверхности ионообменных мембран методом атомно-силовой микроскопии / Н. А. Зайченко, В. И. Васильева, О. В. Григорчук [и др.] // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2009. – № 1. – С. 5 – 14.

The Effect of Nickel Ions on Structural and Transport Properties of the MK-40 Cation Exchange Membrane

E. S. Pechenkina, M. N. Bobrov, A. R. Kuznetsova

*Department of Electrochemical Technology, pechenkina_ks@mail.ru;
St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia*

Keywords: moisture content; heterogeneous membrane; hydrated ions; microstructure of transition metals; percolation phenomena; bound water; electrical conductivity; chlorides.

Abstract: Based on calculations carried out using a microheterogeneous model and percolation theory, it is shown that a decrease in moisture content for the MK-40 membrane in nickel form is associated with structural changes in the membrane phase: redistribution of water, changes in the volume fractions of pores of different radii due to reduced swelling of the polymer matrix and its coordination deformation. The surface morphology of the MK-40 ion exchange membrane in hydrogen and nickel forms was studied using atomic force and scanning electron microscopy. Differences in structure were established, microprofiles and the surface roughness factor of the studied samples were determined.

References

1. *O sostoyanii i obohrane okruzhayushchej sredy Rossijskoj Federacii v 2022 godu. Gosudarstvennyj doklad* [On the state and environmental protection of the Russian Federation in 2022. State report.], Moscow: Minprirody Rossii; MGU im. M.V. Lomonosova, 2023, 686 p. (In Russ.)

2. Turaev D.Yu., Kolesnikov V.A., Popov A.N. [Technology of purification of galvanic production wash water from cadmium ions by membrane and membrane-free electrolysis], *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii* [Theoretical foundations of chemical technology], 2020, vol. 54. no 1, pp. 75-82, doi: 10.31857/S0040357120010224 (In Russ., abstract in Eng.)

3. Niftaliev S.I., Kozaderova O.A., Kim K.B. [Application of bipolar electro dialysis with modified membranes in the purification of chromium-containing wastewater from galvanic production], *Ecology and industry of Russia* [Ecology and industry of Russia], 2021, no. 25(10), pp. 4-9, doi: 10.18412/18160395-2021-10-4-9 (In Russ., abstract in Eng.)

4. Kruglikov S.S., Arkhipov E.A., Zhirukhin D.A., Smirnov K.N., Vagramyan T.A., Kolesnikov V.A., Filatova E.A. [Increasing the efficiency of electromembrane processes at the electrochemical cadmium plating site], *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii* [Theoretical foundations of chemical technology], 2021, vol. 55, no. 3, pp. 286-290 (In Russ., abstract in Eng.)

5. Shishkina S.V., Zhelonkina E.A., Gurina E.A., Stepanov K.I. *Obshchestvo. nauka. innovatsii (NPK-2015): Vserossiyskaya ezhegodnaya nauchno-prakticheskaya*

konferentsiya: sbornik materialov [Society, science, innovation (NPK-2015). All-Russian annual scientific and practical conference: Collection of materials], Kirov, 2015, pp. 259-262. (In Russ.)

6. Shestakov K.V., Lazarev S.I., Krylov A.V. [et al.] [Influence of the initial concentration of metal ions in multicomponent solutions on the process of electro dialysis purification], *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2023, vol. 26, no. 3, pp. 21-25, doi: 10.55421/1998-7072_2023_26_3_21 (In Russ., abstract in Eng.)

7. Melnikova G.B. *Metodologicheskiye aspekty skaniruyushchey zondovoy mikroskopii: sbornik dokladov XI Mezhdunarodnoy konferentsii (Minsk, 21-24 okt. 2014)* [Methodological aspects of scanning probe microscopy: Collection of reports of the XI International Conference (Minsk, Oct. 21-24, 2014), Minsk, 2014, pp. 112-117. (In Russ.)

8. Gatapova N.Ts., Dzhubari M.K., Alekseeva N.V. [Study of the diffusion permeability of the MK-40 membrane when operating under thermodynamic conditions], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2020, vol. 26, no. 4, pp. 619-628, doi: 10.17277/vestnik.2020.04.pp.619-628 (In Russ., abstract in Eng.)

9. Chernyaeva M.A., Kononenko N.A., Berezina N.P. [Influence of the nature of the polymer matrix on the structure of membranes], *Ekologicheskii vestnik nauchnykh tsentrov Chernomorskogo ekonomicheskogo sotrudnichestva* [Ecological bulletin of scientific centers of the Black Sea Economic Cooperation], 2013, vol. 10, no. 2, pp. 101-108 (In Russ., abstract in Eng.)

10. Shishkina S.V., Zhelonkina E.A., Stepanov K.I. [et al.] *Obshchestvo. Nauka. Innovatsii (NPK-2017): Vserossiyskaya ezhegodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya: sbornik statey (Kirovm 01-29 apr. 2017)* [Society. The science. Innovations (NPK-2017): collection of articles. All-Russian annual scientific and practical conference (Kirov, April 01-29, 2017), Kirov, 2017, pp. 415-423 (In Russ.)

11. Vasilyeva V.I., Akberova E.M., Shaposhnik V.A., Malykhin M.D. [Electrochemical properties and structure of ion-exchange membranes under thermochemical influence], *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 2014, vol. 50, no. 8, pp. 875-883, doi: 10.7868/S0424857014080167 (In Russ., abstract in Eng.)

12. Berezina N.P., Karpenko L.V. [Percolation effects in ion-exchange materials] *Kolloidnyy zhurnal* [Colloid Journal], 2000, vol. 62, no. 6, pp. 749-757 (In Russ., abstract in Eng.)

13. Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V. *Perenos ionov v membranakh* [Transfer of ions in membranes], Moscow: Nauka, 1996, 392 p. (In Russ.)

14. Yaroslavtsev A.B. (Ed.). *Membrany i membrannyye tekhnologii* [Membranes and membrane technologies], Moscow: Nauchnyy mir, 2013, 612 p. (In Russ.)

15. Goleva E.A., Vasilyeva V.I., Abramova E.O. [AFM analysis of the surface of a profiled sulfonic cation exchange membrane after contact with phenylalanine], *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy* [Condensed media and interphase boundaries], 2018, vol. 20, no. 3, pp. 384-393, doi: 10.17308/kcmf.2018.20/578 (In Russ., abstract in Eng.)

16. *GOST 2789-73. Sherokhovatost poverkhnosti. Parametry i kharakteristiki*. [Surface roughness. Parameters and characteristics], Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1973, 6 p. (In Russ.)

17. Vasilyeva V.I., Kranina N.A., Malykhin M.D. [et al.] [Heterogeneity of the surface of ion-exchange membranes according to SEM and AFM methods], *Poverkhnost. Rentgenovskiy sinkhrotronnyy i neytronnyy issledovaniya* [Surface. X-ray, synchrotron and neutron studies], 2013, no. 2, pp. 51-61, doi: 10.7868/S0207352813020108 (In Russ., abstract in Eng.)

18. Kozaderov O.A. [The effect of surface roughness in the kinetics of heterogeneous processes. Review], *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy*

[Condensed matter and interphase boundaries], 2017, vol. 19, no. 1, pp. 6-21 (In Russ., abstract in Eng.)

19. Zaichenko N.A., Vasilyeva V.I., Grigorchuk O.V. [et al.] [Analysis of microrelief and surface roughness of ion-exchange membranes by atomic force microscopy], *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya* [Bulletin of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy], 2009, no. 1, pp. 5-14 (In Russ., abstract in Eng.)

Einfluss von Nickelionen auf die Struktur- und Transporteigenschaften der Kationenaustauschmembran MK-40

Zusammenfassung: Auf der Grundlage von Berechnungen, die nach dem mikroheterogenen Modell und der Perkolationstheorie durchgeführt worden sind, ist gezeigt, dass die Abnahme des Feuchtigkeitsgehalts für die MK-40-Membran in Nickelform mit strukturellen Veränderungen in der Membranphase verbunden ist: Umverteilung von Wasser, Veränderung der Volumenanteile der Poren mit unterschiedlichen Radien aufgrund der Abnahme der Quellung der Polymermatrix und ihrer Koordinationsverformung. Die Oberflächenmorphologie der Ionenaustauschmembran MK-40 in Wasserstoff- und Nickelform ist mittels Rasterkraft- und Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Es sind Unterschiede in der Struktur, den Mikroprofilen und dem Oberflächenrauigkeitsfaktor der untersuchten Proben festgestellt.

Influence des ions de nickel sur les propriétés structurales et celles de transport de la membrane échangeuse de cations mk-40

Résumé: A la base des calculs effectués sur le modèle microhétérogène et la théorie de la percolation, il est démontré que la réduction de la teneur en humidité de la membrane MK-40 sous forme de nickel est associée à des changements structurels dans la phase de la membrane: par la redistribution de l'eau, la modification des lobes volumétriques des pores de rayon différent en raison de la réduction du gonflement de la matrice polymère et sa déformation de coordination. Par les méthodes de microscopie électronique à force atomique et à balayage est examinée la morphologie de la surface de la membrane échangeuse d'ions MK-40 sous forme d'hydrogène et de nickel. Sont établies des différences de structure, des microprofils; est déterminé le facteur de rugosité sur les échantillons étudiés.

Авторы: *Печенкина Екатерина Сергеевна* – кандидат химических наук, доцент кафедры «Технологии электрохимических производств»; *Бобров Михаил Николаевич* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологии электрохимических производств»; Кузнецова Арина Романовна – аспирант кафедры «Технологии электрохимических производств», ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия.

**ВЛИЯНИЕ ЙОДИРОВАНИЯ
НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ
И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МНОГОСЛОЙНЫХ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР**

**Н. А. Чапаксов¹, Т. П. Дьячкова², Р. А. Столяров¹, И. В. Гутник³,
Е. А. Буракова², Е. Н. Туголуков², Г. А. Титов⁴, О. Н. Понаморева⁵**

*Управление фундаментальных и прикладных исследований (1),
кафедры: «Техника и технологии производства нанопродуктов» (2),
dyachkova_tp@mail.ru; «Инжиниринг нанотехнологий» (3),
«Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность» (4),
ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия;
кафедра «Биотехнология» (5),
ФГБОУ ВО «Тульский государственный университет», Тула, Россия*

Ключевые слова: графеновые нанопластины; йодирование; структурные характеристики; углеродные нанотрубки; электропроводность.

Аннотация: посредством обработки в парах и изопропанольных растворах йода при различных соотношениях компонентов получены образцы модифицированных многослойных углеродных нанотрубок (УНТ) и графеновых нанопластинок (ГНП). Методами рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния установлены физико-химические параметры модифицированных УНТ и ГНП. Установлено, что жидкофазная обработка способствует более эффективному введению йода в состав материалов, чем газофазная. При выдержке УНТ в парах I₂ наблюдается удаление аморфной фазы из материала и продуцирование дефектов поверхности, обусловленных образованием связей с йодом. При обработке в изопропанольных растворах I₂ изменения в структуре поверхности нанотрубок менее значительны. Термическая обработка подвергнутых жидкофазному йодированию УНТ при 620 °С способствует удалению большей части йода, однако 0,2...0,3 масс. % допирующего элемента сохраняется в составе материала.

Введение

Функционализация и допирование гетероатомами является одним из способов регулирования электронных свойств углеродных наноструктур, что является важным аспектом их применения в сенсорных устройствах, электронике и в качестве электродных материалов. Чаще всего для модифицирования углеродных нанотрубок (УНТ) и графена используют бор и азот, чьи атомные радиусы наиболее близки к атомному радиусу углерода [1]. Допирование углеродных наноматериалов (УНМ) атомами большего размера (Se, Br, I) приводит к значительному эффекту пространственного искажения и росту электрокаталитических свойств [2].

Согласно [3], допирование влияет на структуру углеродных наноматериалов, увеличивая их электронную проводимость и улучшая подвижность носителей заряда. В работе [4] показано, что модифицирование гетероатомами способствует изменению химических свойств углеродных наноструктур и увеличению реакционной способности. В публикации [5] упоминается о возможности взаимодействия допированных УНМ с бактериальными клетками и их влиянии на биохимию бактериальных ферментов, в [6] сообщается о перспективах применения таких материалов в биосенсорике.

Модифицирование УНМ гетероатомами проводят различными способами, например, химическим допированием [7, 8], в ходе пиролиза или осаждения из паровой фазы [9], электрохимической обработкой [10]. Как правило, они сложны в реализации, требуют применения дорогостоящих и/или токсичных реагентов, осуществляются в жестких условиях, являются многостадийными.

В патентах [11, 12] предложены простые методики модифицирования оксида графена (ОГ) и УНТ посредством обработки спиртовыми растворами I₂. В статье [13] представлены закономерности влияния йодирования на структуру ОГ и его электропроводность. В публикации [14] показано, что для формирования перколяционной сети в композите на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, содержащего смесь УНТ и графеновых нанопластинок (ГНП), требуется в 2 раза меньшая концентрация йодированных УНТ по сравнению с немодифицированными.

Цель работы – исследование влияния обработки йодом многослойных УНТ и ГНП на их физико-химические параметры и установление взаимосвязи структуры модифицированных материалов с их электропроводностью.

Методика эксперимента

Объекты исследования – многослойные УНТ «Таунит-М» и ГНП «Таунит-ГМ» производства ООО «Нанотехцентр» (Тамбов, Россия). Внешний диаметр УНТ варьируется в диапазоне 5...15 нм, длина – более 2 мкм. Графеновые нанопластины состоят из 15 – 25 графеновых слоев, размер пластин в плоскости – 2...10 мкм, содержание кислорода – 9...13 масс. %, серы – менее 1 масс. %.

Модифицирование УНТ и ГНП йодом осуществлялось двумя способами: 1) обработка в парах йода (ГФ), при которой углеродный наноматериал смешивали с кристаллическим йодом в различных массовых соотношениях (от 19 : 1 до 4 : 1) и выдерживали полученную смесь в герметичной емкости при 120 °С в течение 2 ч, а затем еще 2 ч – при этой же температуре в токе аргона; 2) обработка в изопропанольных растворах йода (ЖФ), в которые вносилось рассчитанное количество УНТ или ГНП, после чего полученную суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение часа, затем отделяли избыток жидкости фильтрованием, высушивали модифицированный материал на воздухе. В некоторых случаях высушенный материал дополнительно отжигали в инертной атмосфере при 620 °С в течение 2 ч (ЖФ*).

Содержание йода в полученных образцах определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) на приборе ARL QUANTX (Thermo Fisher Scientific, США) после предварительной калибровки. Спектры комбинационного рассеяния (КР) снимали на спектрометре DXR Raman Microscope (Thermo Fisher Scientific, США) при $\lambda = 532$ нм. Рентгеновские дифрактограммы получали на приборе ARL EQUINOX 1000 (Thermo Fisher Scientific, США).

Для измерения электрического сопротивления R исследуемые образцы помещались в стеклянную трубку с площадью сечения $S = 0,06$ см² и сжимались под давлением 20 МПа при помощи металлических пуансонов, подключенных к тера-

омметру «Е6-13А» («Пунане РЭТ», Эстония). Удельную электропроводность материала σ , См/см, рассчитывали по формуле $\sigma = h/(RS)$, где h – высота столбика материала, см, при давлении 20 МПа.

Результаты и обсуждение

В таблице 1 представлены данные о содержании йода в экспериментальных образцах УНМ, полученных при различных условиях. Наблюдается тенденция к увеличению содержания модифицирующего элемента в продукте с ростом массовой доли I_2 в исходной смеси при обработке в изопропанольных растворах. Часть йода при этом прочно связывается с поверхностью углеродного материала, о чем свидетельствует его неполное удаление при высокотемпературном отжиге. Углеродные нанотрубки, имеющие более развитую поверхность, чем ГНП, при жидкофазной обработке поглощают йод более эффективно.

Содержание йода в образцах УНТ и ГНП после обработки в парах I_2 не столь сильно зависит от его массовой доли в исходной смеси и оно, как правило, ниже, чем после жидкофазной обработки. Кроме того, йодированные данным способом ГНП содержат несколько больше йода, чем УНТ.

На рентгеновских дифрактограммах исходных и йодированных УНМ любого типа (рис. 1) присутствуют пики при 2θ около 26° и 44° , соответствующие плоскостям графита (002) и (100). На дифрактограммах ГНП также присутствуют рефлексы плоскостей (222) и (422) при 2θ , равных 37° и 54° соответственно, что характерно для графитоподобных 3D-материалов (см. рис. 1, б) [15].

При модифицировании УНТ изменения положения пиков на дифрактограммах практически не наблюдается. Отмечается лишь изменение их высоты и ширины, особенно выраженное при высоких содержаниях йода в исходной смеси. Рассчитанные по уравнению Вульфа–Брегга значения межплоскостных расстояний d_{002} и определенные по формуле Селякова–Шеррера размеры областей когерентного рассеяния L_c представлены в табл. 2. При высоком содержании йода в исходной смеси наблюдается небольшое снижение d_{002} для УНТ, вероятно, за счет удаления функциональных групп. Модифицированные материалы, полученные при жидкофазном модифицировании без последующего отжига,

Таблица 1

Содержание йода в экспериментальных образцах УНМ

Исходный УНМ	Состав исходной смеси		Массовая доля йода по данным РФС при различных режимах модифицирования, %		
	Массовое соотношение УНМ : I_2	Массовая доля I_2 , %	ГФ	ЖФ	ЖФ*
УНТ «Таунит-М»	19 : 1	5	0,6	1,2	0,3
	9 : 1	10	0,9	2,6	0,2
	5,7 : 1	15	1,0	3,3	
	4 : 1	20	1,0	5,5	
ГНП «Таунит-ГМ»	9 : 1	10	1,7	1,5	–
	4 : 1	20	1,9	3,0	

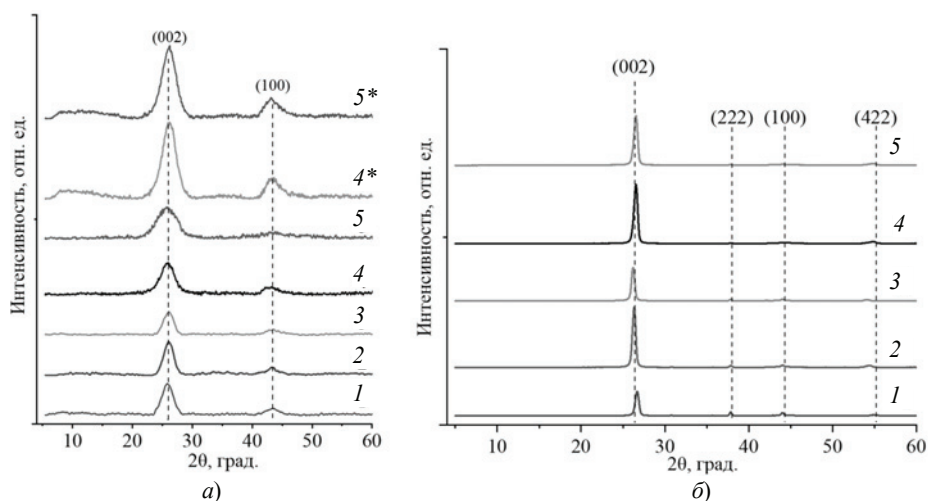


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы УНТ (а) и ГНП (б):
 исходных (1) и обработанных в парах (2, 3) и изопропанольных растворах (4, 5) йода
 при массовых соотношениях УНМ : I₂, равных 9 : 1 (2, 4) и 4 : 1 (3, 5)
 (* образцы после отжига при 620 °С)

Таблица 2

**Структурные характеристики образцов
 по данным рентгенофазового анализа (РФА) и спектроскопии КР**

УНМ	Доля I ₂ в исходной смеси, масс. %	Режим обработки	Данные РФА		Данные спектроскопии КР			
			$d_{002}, \text{Å}$	$L_c, \text{Å}$	Положение $G, \text{см}^{-1}$	D/G	D''/G	D^*/G
УНТ	0	–	3,5	39,6	1577	2,10	0,25	0,05
	5	ГФ	3,5	40,5	1588	1,75	0,12	0,03
		ЖФ	3,5	29,9	1577	1,80	0,25	0,11
	10	ЖФ*	3,5	31,9	1575	1,79	0,12	0,07
		ГФ	3,4	43,6	1589	1,60	0,10	0,02
		ЖФ	3,5	31,6	1577	1,81	0,22	0,11
	15	ЖФ*	3,5	30,9	1574	1,75	0,19	0,09
		ГФ	3,4	37,5	1583	1,83	0,12	0,02
		ЖФ	3,4	32,9	1576	1,75	0,15	0,10
	20	ЖФ*	3,5	31,5	1575	1,73	0,12	0,07
		ГФ	3,4	39,2	1579	1,81	0,11	0,02
		ЖФ	3,4	32,1	1574	1,76	0,27	0,09
ГНП	0	ЖФ*	3,5	32,1	1578	1,76	0,18	0,06
		–	3,3	170,6	1573	–		
	10	ГФ	3,4	189,3	1579			
		ЖФ	3,4	189,6	1583			
20	ГФ	3,4	182,4	1581				
	ЖФ	3,4	177,6	1576				

характеризуются минимальными значениями L_c . Потеря симметрии и снижение пиков (002) на дифрактограммах некоторых образцов указывают на деструктивное влияние йода в высоких концентрациях на структуру УНМ. После термической обработки симметрия этих пиков восстанавливается, а ширина (002) – уменьшается, что указывает на снижение количества дефектов, вероятно, за счет удаления связанного с поверхностью внешнего слоя йода и аморфной фазы. Кроме того, при 620 °С может происходить удаление оставшихся в составе УНТ кислородсодержащих функциональных групп, в результате чего достигается эффект «залечивания» поверхности.

Межплоскостные расстояния в ГНП в результате модифицирования увеличиваются всего на 0,1 Å, что, безусловно, не может быть связано с интеркалированием йода. Некоторое увеличение L_c может происходить за счет агломерации при высушивании материала, причем при жидкофазном способе эти явления менее выражены, что было отмечено и визуально.

На спектрах КР УНТ (рис. 2, а) идентифицируются пики D (~1320 см^{-1}), G (1577...1589 см^{-1}) и $2D$ (~2640 см^{-1}), интерпретация которых приведена в [16]. При обработке линий первого порядка посредством функций Лоренца выделены пики D'' (~1500 см^{-1}) и D^* (1150...1200 см^{-1}). Результаты расчетов соотношений интенсивностей различных пиков спектров КР представлены в табл. 2.

Показатели D/G и D''/G характеризуют общую дефектность и степень аморфизации УНТ за счет присутствия sp^3 -углерода. При увеличении содержания йода в исходной смеси при газофазной обработке данные показатели для УНТ сначала снижаются, а затем начинают расти. Минимальным значением дефектности характеризуются образцы, полученные при газофазной обработке в парах I_2 , значения L_c для которых, по данным РФА, являются наибольшими. Данный характер зависимости дефектности материала от концентрации йода в исходной смеси можно объяснить исходя из того, что йод способен окислять аморфную фазу и вызывать появление новых дефектов на поверхности УНМ. Причем, первый процесс протекает намного легче, в результате чего происходит снижение значений D/G и D''/G . При газофазной обработке также отмечается смещение положения пика G в область более высоких волновых чисел, что подтверждает участие йода в продуцировании новых дефектов поверхностного слоя УНТ.

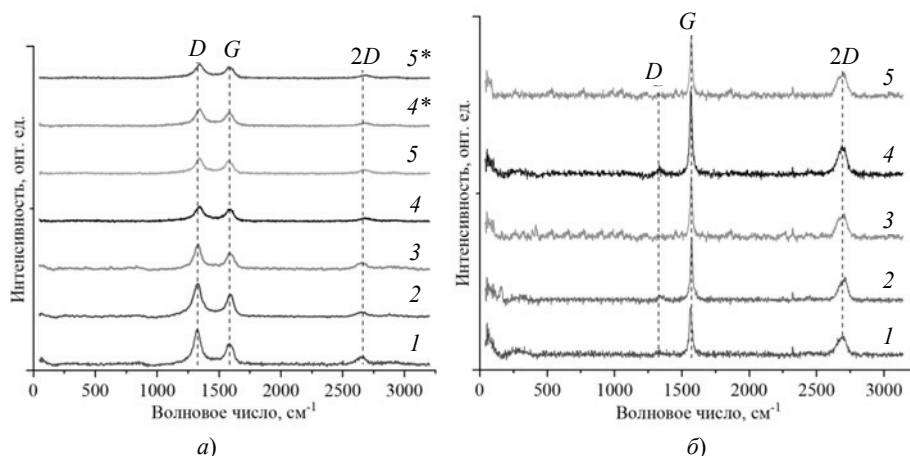


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния УНТ (а) и ГНП (б): исходных (1) и обработанных в парах (2, 3) и изопропанольных растворах (4, 5) йода при массовых соотношениях УНМ : I_2 , равных 9 : 1 (2, 4) и 4 : 1 (3, 5) (* образцы после отжига при 620 °С)

При жидкофазном модифицировании с ростом концентрации йода в исходной смеси показатель D/G сначала снижается, а затем стабилизируется. После отжига его значения практически не изменяются. При этом значения D'/G и D''/G для УНТ, подвергнутых обработке в изопропанольных растворах йода, несколько выше, чем для исходных.

Снижение соотношения D^*/G при жидкофазном и газофазном йодировании нанотрубок указывает на удаление кислородсодержащих функциональных групп, которые в небольшом количестве всегда присутствуют в составе УНТ, извлеченных из реактора CVD-синтеза.

На спектрах КР всех образцов ГНП (см. рис. 2, б) обнаруживаются пики G и $2D$, а на спектре йодированных материалов присутствует также пик D , указывающий на наличие дефектов графеновых слоев.

В целом данные спектроскопии КР и РФА коррелируют между собой и указывают на то, что при любом способе модифицирования многослойных УНМ йодом происходит изменение структуры только поверхностных слоев.

Однако в поведении УНТ и ГНП имеются различия. При газофазной обработке УНТ происходит удаление аморфной фазы, но при этом продуцируются дефекты поверхности, появление которых может быть связано с образованием связей с йодом. При жидкофазной обработке новые дефекты поверхности УНТ, судя по всему, формируются в незначительной степени, однако и удаление аморфной фазы протекает не столь интенсивно, на что указывают тенденции изменения D''/G . При высокотемпературном отжиге йодированных УНТ показатели дефектности снижаются, видимо, за счет удаления связанного с поверхностью йода. При газофазном йодировании ГНП весьма выражены явления агломерации материала. Йодирование способствует продуцированию дефектов поверхности при обоих способах обработки.

На рисунке 3 приведены значения удельной электропроводности исходных и йодированных при различных режимах УНМ. Модифицированные материалы демонстрируют значения σ в 5–20 раз выше исходных. Так, обработка УНТ в изопропанольных растворах йода способствует росту электропроводности с 0,08 до 1 См/см (см. рис. 3, а). После термического отжига, в результате которого в модифицированном материале остается 0,2...0,3 масс. % йода, электропроводящие свойства заметно снижаются. Модифицирование УНТ в парах йода способствует более эффективному росту электропроводности. При данном способе обработки электропроводность материала возрастает при увеличении содержания

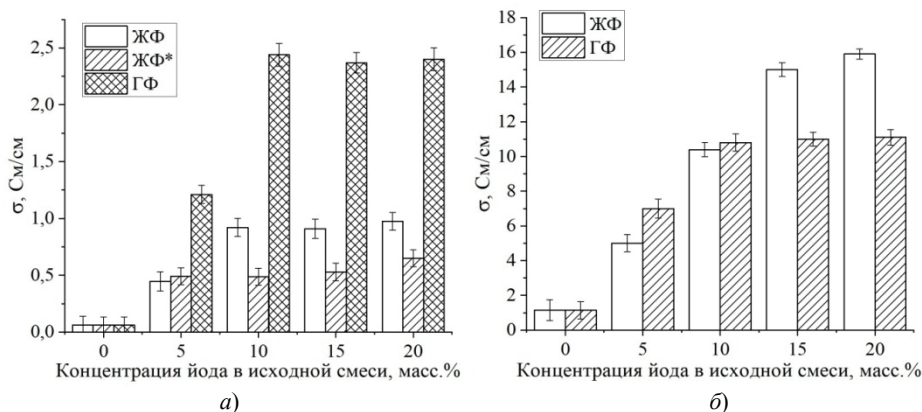


Рис. 3. Удельная электропроводность исходных и йодированных при различных условиях УНТ (а) и ГНП (б)

йода в исходной смеси до 10 масс. %, после чего дальнейшего роста не происходит. Это можно объяснить тем, что по данным РФС в материале, содержащем в исходной смеси более 10 масс. % йода, его концентрация в готовом продукте не увеличивается. Однако следует обратить внимание на то, что в общем случае значение σ не коррелирует с содержанием йода в нанотрубках. В большей степени изменение проводящих свойств данного типа материалов обусловлено характером дефектов поверхности. Наиболее электропроводными являются УНТ, в поверхностных слоях которых имеются дефекты, обусловленные образованием связей с йодом. Атомы йода, обладающие избытком электронов по сравнению с атомами углерода, способствуют более эффективному переносу заряда, в результате чего происходит рост σ .

Зависимости электропроводности ГНП от содержания йода в исходной смеси при газофазном и жидкофазном способах модифицирования представлены на рис. 3, б. В отличие от УНТ здесь лучшими проводящими свойствами обладают материалы, полученные в результате обработки в изопропанольных растворах I_2 . Типы дефектов, формирующиеся при йодировании ГНП, не зависят от условий обработки, поэтому имеется прямая корреляция между значением σ и содержанием йода в модифицированном материале.

Заключение

При обработке многослойных углеродных наноструктур йодом, независимо от условий, происходят изменения только внешних графеновых слоев без интеркалирования. При обработке УНТ в парах йода происходит удаление аморфной фазы и продуцирование дефектов поверхностного слоя, обусловленных образованием связей с йодом. При жидкофазном способе новые дефекты поверхности практически не формируются, а удаление аморфной фазы протекает менее интенсивно. На поверхности ГНП дефекты поверхности формируются при любых условиях йодирования.

Йодирование способствует росту электропроводности многослойных углеродных наноструктур, при этом наиболее эффективное увеличение электропроводности происходит только в случае возникновения связей поверхностных графеновых слоев с йодом.

Представленные в работе подходы могут использоваться при разработке электропроводящих материалов с заданным типом дефектов для применения в сенсорных устройствах различного типа, в том числе, в биосенсорике.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 24-14-20013. Использовано оборудование Центра коллективного пользования «Получение и применение полифункциональных наноматериалов» (ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»).

Список литературы

1. Допирование углеродных нанотрубок и графена / С. Д. Шандаков, А. И. Вершинина, М. В. Ломакин [и др.] // Вестник Кемеровского государственного университета. – 2015. – № 2-5(62). – С. 127 – 131.
2. Carbon-Based Metal-Free Nanomaterials for the Electrosynthesis of Small-Molecule Chemicals: A Review / L. Shi, Y. Z. Li, H. J. Yin, S. L. Zhao // New Carbon Materials. – 2024. – No. 39(1). P. 42 – 63. doi: 10.1016/S1872-5805(24)60836-X
3. Zhang, Y. Substitutional Doping of Carbon Nanotubes with Heteroatoms and their Chemical Applications / Y. Zhang, J. Zhang, D. S. Su // ChemSusChem. – 2014. – Vol. 7, No. 5. – P. 1240 – 1250. doi: 10.1002/cssc.201301166

4. Jeon, I. Y. Nitrogen-Doped Carbon Nanomaterials: Synthesis, Characteristics and Applications / I. Y. Jeon, H. J. Noh, J. B. Baek // *Chemistry – An Asian Journal*. – 2020. – Vol. 15, No. 15. – P. 2282 – 2293. doi: 10.1002/asia.201901318
5. Kumar, A. State-of-the-Art Developments in Surface Functionalized Carbon-Based Bio/Nanocomposites for Theranostic Antibacterials, Advanced Bioimaging, and Molecular Bioelectronics Inspired Biosensing Platforms / A. Kumar, Y. K. Gautam, N. Singh // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2024. doi: 10.1016/j.jiec.2024.05.065
6. Carbon Nanomaterials: Pioneering Innovations in Bioimaging and Biosensing Technologies / S. N. Ravi, S. Rajendran, G. S. Madhumathi [et al.] // *Journal of Molecular Structure*. – 2024. – Vol. 1316. – P. 138987. doi: 10.1016/j.molstruc.2024.138987
7. Fischer, J. E. Chemical Doping of Single-Wall Carbon Nanotubes / J. E. Fischer // *Accounts of Chemical Research*. – 2002. – Vol. 35, No. 12. – P. 1079 – 1086. doi: 10.1021/ar0101638
8. Influence of Carbon Nanotube Characteristics on Macroscopic Fiber Properties / D. E. Tsentlovich, R. J. Headrick, F. Mirri [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2017. – No. 9(41). – P. 36189 – 36198. doi: 10.1038/s43246-024-00460-0
9. Heterodoped Nanotubes: Theory, Synthesis, and Characterization of Phosphorus – Nitrogen Doped Multiwalled Carbon Nanotubes / E. Cruz-Silva, D. A. Cullen, L. Gu [et al.] // *ACS Nano*. – 2008. – No. 2(3). – P. 441 – 448. doi: 10.1021/jz3011833
10. Chattopadhyay, J. Heteroatom-Doped Metal-Free Carbon Nanomaterials as Potential Electrocatalysts / J. Chattopadhyay, T. S. Pathak, D. Pak // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27, No. 3. – P. 670. doi: 10.3390/molecules27030670
11. Пат. 2790835 МПК С01В 32/184 Российская Федерация. Способ восстановления оксида графена йодом / Р. А. Столяров, И. Н. Бурмистров, А. Н. Блохин, Т. В. Пасько, А. Г. Ткачев, Н. А. Чапаксов, В. С. Ягубов, И. А. Зайцев ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «ТГТУ» – № 2021127891 ; заяв. 23.09.2021 ; опубл. 28.02.2023, Бюл. №7. – 19 с.
12. Пат. 2729244 МПК С01В 32/174 Российская Федерация. Способ модификации многослойных углеродных нанотрубок / Р. А. Столяров, И. Н. Бурмистров, А. Н. Блохин, Д. Е. Кобзев, Т. В. Пасько, А. Г. Ткачев, Н. А. Чапаксов ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «ТГТУ» – № 2019141032 ; заяв. 12.12.2019 ; опубл. 05.08.2020; Бюл. № 22. – 14 с.
13. Влияние модифицирования йодом и термической постобработки на структуру и электропроводность оксида графена / Н. А. Чапаксов, Т. П. Дьячкова, Н. Р. Меметов [и др.] // *Перспективные материалы*. – 2024. – №1. – С. 58 – 66. doi: 10.30791/1028-978X-2024-1-58-66
14. Electrical Conductivity of Composites Based on Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Modified with a Mixture of Graphenenanoplates and Iodized Carbon Nanotubes / N. A. Chapaksov, T. P. Dyachkova, R. A. Stolyarov [et al.] // *Journal of Advanced Materials and Technologies*. – 2022. – Vol. 7, No. 4. – P. 246 – 255. doi: 10.17277/jamt.2022.04.pp.246-255
15. Graphene Nanoplatelets (GNPs): a Source to Bring Change in the Properties of Co–Ni–Gd-Ferrite/GNP Nanocomposites / Z. Latif, A. Ur Rehman, N. Amin [et al.] // *RSC Advances*. – 2023. – Vol. 13, No. 49. – P. 34308 – 34321. doi: 10.1039/d3ra02080k
16. Формирование гибридных частиц при взаимодействии углеродных наноструктур различной морфологии / Ю. А. Хан, Т. П. Дьячкова, Е. А. Буракова [и др.] // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. – 2023. – Т. 66, № 10. – С. 59 – 65. doi: 10.6060/ivkkt.20236610.6907.

The Impact of Iodization on Physicochemical Parameters and Electrical Conductivity of Multilayer Carbon Nanostructures

N. A. Chapaksov¹, T. P. Dyachkova², R. A. Stolyarov¹, I. V. Gutnik³,
E. A. Burakova², E. N. Tugolukov², G. A. Titov⁴, O. N. Ponamoreva⁵

Directorate of Fundamental and Applied Research (1), Departments of Engineering and Technology of Nanoproducts Manufacturing (2), dyachkova_tp@mail.ru; Engineering of Nanotechnology (3), Technological Processes, Devices and Technosphere Safety (4) TSTU, Tambov, Russia; Department of Biotechnology (5), Tula State University, Tula, Russia

Keywords: graphene nanoplatelets; iodination; structural characteristics; carbon nanotubes; electrical conductivity.

Abstract: Samples of modified multilayer carbon nanotubes (CNTs) and graphene nanoplatelets (GNPs) were obtained by treatment in vapor and isopropanol solutions of iodine at different ratios of components. The physical and chemical parameters of the modified CNTs and GNPs were determined by X-ray phase analysis and Raman spectroscopy. It was found that liquid-phase processing promotes more efficient iodine incorporation into the materials than gas-phase processing. At exposure of CNTs in iodine vapor, removal of amorphous phase from the material and production of surface defects due to the formation of bonds with iodine are observed. When treated in isopropanol solutions of I₂, changes in the surface structure of nanotubes are less significant. Thermal treatment of liquid-phase iodinated CNTs at 620 °C contributes to the removal of most of the iodine, but 0.2–0.3 wt. % of the doping element is retained in the material composition.

References

1. Shandakov S.D., Vershinina A.I., Lomakin M.V. [et al.] [Doping of carbon nanotubes and graphene], *Vestnik Kemerovskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of the Kemerovo State University], 2015, no. № 2-5(62), pp. 127-131. (In Russ., abstract in Eng.)
2. Shi L., Li Y.Z., Yin H. J., Zhao S.L. Carbon-based metal-free nanomaterials for the electrosynthesis of small-molecule chemicals: A review, *New Carbon Materials*, 2024, no 39(1), pp. 42-63. doi: 10.1016/S1872-5805(24)60836-X
3. Zhang Y., Zhang J., Su D.S. Substitutional doping of carbon nanotubes with heteroatoms and their chemical applications, *ChemSusChem*, 2014, vol. 7, no. 5, pp. 1240-1250. doi: 10.1002/cssc.201301166
4. Jeon I.Y., Noh H.J., Baek J.B. Nitrogen-doped carbon nanomaterials: synthesis, characteristics and applications, *Chemistry – An Asian Journal*, 2020, vol. 15, no. 15, pp. 2282-2293. doi: 10.1002/asia.201901318
5. Kumar A., Gautam Y.K., Singh N. State-of-the-art developments in surface functionalized carbon-based bio/nanocomposites for theranostic antibacterials, advanced bioimaging, and molecular bioelectronics inspired biosensing platforms, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2024. doi: 10.1016/j.jiec.2024.05.065
6. Ravi S.N., Rajendran S., Madhumathi G.S. [et al.] Carbon Nanomaterials: Pioneering Innovations in Bio imaging and Biosensing Technologies, *Journal of Molecular Structure*, 2024, vol. 1316, pp. 138987. doi: 10.1016/j.molstruc.2024.138987
7. Fischer J.E. Chemical doping of single-wall carbon nanotubes, *Accounts of Chemical Research*, 2002, vol. 35, no. 12, pp. 1079-1086. doi: 10.1021/ar0101638

8. Tsentulovich D.E., Headrick R.J., Mirri F. [et al.] Influence of carbon nanotube characteristics on macroscopic fiber properties, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, no. 9(41), pp. 36189-36198. doi: 10.1038/s43246-024-00460-0
9. Cruz-Silva E., Cullen D.A., Gu L. [et al.]. Heterodoped nanotubes: theory, synthesis, and characterization of phosphorus – nitrogen doped multiwalled carbon nanotubes, *ACS Nano*, 2008, no. 2(3), pp. 441-448. doi: 10.1021/jz3011833
10. Chattopadhyay J., Pathak T.S., Pak D. Heteroatom-doped metal-free carbon nanomaterials as potential electrocatalysts, *Molecules*, 2022, vol. 27, no. 3, pp. 670. doi: 10.3390/molecules27030670
11. Stoljarov R.A., Burmistrov I.N., Blohin A.N., Pasko T.V., Tkachev A.G., Chapakov N.A., Jagubov V.S., Zajcev I.A. *Sposob vosstanovlenija oksida grafena jodom* [Method for reducing graphene oxide with iodine], Russian Federation, 2023, Pat. 2790835. (In Russ.)
12. Stoljarov R.A., Burmistrov I.N., Blohin A.N., Kobzev D.E., Pasko T.V., Tkachev A.G., Chapakov N.A. *Sposob modifikacii mnogoslojnyh uglerodnyh nanotrubok* [Method for modifying multi-walled carbon nanotubes], Russian Federation, 2020, Pat. 2729244. (In Russ.)
13. Chapakov N.A., Dyachkova T.P., Memetov N.R., Memetova A.E., Stoljarov R.A., Jagubov V.S., Han Ju.A. [The influence of iodine modification and thermal post-treatment on the structure and electrical conductivity of graphene oxide], *Perspektivnye materialy* [Perspective materials], 2024, no. 1, pp. 58-66. doi: 10.30791/1028-978X-2024-1-58-66 (In Russ., abstract in Eng.)
14. Chapakov N.A., Dyachkova T.P., Stolyarov R.A., Yagubov V.S., Tkachev A.G., Memetova A.E., Memetov N.R., Pasko T.V., Burmistrov I.N. Electrical conductivity of composites based on ultra-high molecular weight polyethylene modified with a mixture of graphenenanoplates and iodized carbon nanotubes, *Journal of Advanced Materials and Technologies*, 2022, vol. 7, no. 4, pp. 246-255. doi: 10.30791/1028-978X-2024-1-58-66
15. Latif Z., Rehman A.Ur., Amin N., Arshad M.I., Marzouki R. Graphene nanoplatelets (GNPs): a source to bring change in the properties of Co–Ni–Gd-ferrite/GNP nanocomposites, *RSC Advances*, 2023, vol. 13, no. 49, pp. 34308-34321. doi: 10.1039/d3ra02080k
16. Khan Yu.A., Dyachkova T.P., Burakova E.A., Suhinin A.A., Titov G.A., Degtyarev A.A. [Formation of hybrid particles by interaction of carbon nanostructures of different morphologies], *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenii. Seriya: Himiya i himicheskaya tekhnologiya* [News of higher educational institutions. Series: Chemistry and chemical technology], 2023, vol. 66, no. 10, pp. 59-65. doi: 10.6060/ivkkt.20236610.6907 (In Russ., abstract in Eng.)

Wirkung der Jodierung auf physikalische und chemische Parameter und die elektrische Leitfähigkeit von mehrschichtigen Kohlenstoff-Nanostrukturen

Zusammenfassung: Durch die Verarbeitung von Jodlösungen in Dampf und Isopropanol in verschiedenen Verhältnissen der Komponenten sind Proben von modifizierten mehrschichtigen Kohlenstoff-Nanoröhren (KNR) und Graphen-Nanoplättchen (GNP) erhalten. Mittels Röntgenphasenanalyse und Raman-Spektroskopie waren die physikalisch-chemischen Parameter modifizierter KNR und GNP ermittelt. Es ist festgestellt, dass die Verarbeitung in flüssiger Phase eine effektivere Einführung von Iod in die Zusammensetzung der Materialien fördert als die Verarbeitung in der Gasphase. Wenn KNR I₂-Dampf ausgesetzt werden, wird die amorphe Phase aus dem Material entfernt und es entstehen Oberflächendefekte

aufgrund der Bildung von Bindungen mit Jod. Bei der Verarbeitung von I₂ in Isopropanol-Lösungen sind Veränderungen in der Oberflächenstruktur der Nanoröhren weniger signifikant. Die thermische Behandlung von KNR, die einer Flüssigphasen-Jodierung bei 620 °C unterzogen werden, trägt dazu bei, den größten Teil des Jods zu entfernen, aber 0,2 bis 0,3 Gew. % des Dotierungselements bleiben im Material erhalten.

Influence de l'iodation sur les paramètres physico-chimiques et la conductivité électrique des nano-structures de carbone multicouches

Résumé: Sont obtenus des échantillons de nanotubes de carbone multicouches modifiés (MCM) et de nano-plaques de graphène (NPG) par traitement en paires et en solutions d'iode isopropanol à différents rapports de composants. Les paramètres physico-chimiques des MCM et des NPG modifiés sont établis par une analyse en phase radiologique et spectroscopie à diffusion combinée. Est établi que le traitement en phase liquide permet une introduction plus efficace de l'iode dans les matériaux de la phase gazeuse. Lors de l'exposition aux MCM dans les paires I₂, est observée l'élimination de la phase amorphe du matériau et la production de défauts de surface dus à la formation de liaisons avec l'iode. Lors du traitement dans des solutions d'isopropanol I₂, les variations de la structure de la surface des nanotubes sont moins importantes. Le traitement thermique des MCM iodés en phase liquide à 620 °C permet d'éliminer la majeure partie de l'iode, mais 0,2...0,3 de masse. % de l'élément dopant est conservé dans la composition du matériau.

Авторы: *Чапаксов Николай Андреевич* – младший научный сотрудник Управления фундаментальных и прикладных исследований; *Дьячкова Татьяна Петровна* – доктор химических наук, профессор кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»; *Столяров Роман Александрович* – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Управления фундаментальных и прикладных исследований; *Гутник Ирина Владимировна* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Инжиниринг нанотехнологий»; *Буракова Елена Анатольевна* – доктор технических наук, доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»; *Туголуков Евгений Николаевич* – доктор технических наук, профессор кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»; *Титов Георгий Анатольевич* – студент, ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия; *Понаморева Ольга Николаевна* – доктор химических наук, заведующий кафедрой «Биотехнология», ФГБОУ ВО «Тульский государственный университет», Тула, Россия.

Для заметок