

На правах рукописи

ТРЫНКИНА Любовь Владимировна

**АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ SALS-СИСТЕМЫ
ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА
ПРОИЗВОДСТВА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ
И ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ**

**05.13.06 – Автоматизация и управление технологическими
процессами и производствами**

(химическая технология; нефтехимия и нефтепереработка; биотехнология)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой
степени кандидата технических наук

Москва – 2019

Работа выполнена в АО Научный центр «Малотоннажная химия»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Бессарабов Аркадий Маркович
АО Научный центр «Малотоннажная химия»,
заместитель директора по науке

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Софиев Александр Эльхананович
Московский политехнический университет,
профессор кафедры «Аппаратурное оформление и
автоматизация технологических производств»

доктор технических наук
Благовещенский Иван Германович
Московский государственный университет пищевых
производств, директор института информационных
технологий, автоматизации и робототехники

Ведущая организация: **ФГБОУ ВО Российский государственный
университет им. А.Н. Косыгина**

Защита состоится « 29 » августа 2019 года в 11.00 на заседании диссертационного
совета Д 212.204.03 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская
пл., д. 9), в конференц-зале университета (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре
РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте <https://diss.muctr.ru/author/265/>.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.03

А.В. Женса

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В настоящее время промышленное производство химических реактивов и особо чистых веществ (ХР и ОСЧВ) характеризуется существенным ростом требований потребителей к качеству продукции. При этом увеличилось число параметров, определяющих качество продукта, и возросли требования к методам аналитического контроля. Для решения этих проблем необходимо применение современных автоматизированных систем компьютерного менеджмента качества (КМК-системы).

КМК-система (так же как и LIMS - Laboratory Information Management System) является составной частью АСУ предприятия и предназначена для автоматизации управления, обработки и хранения информации о работе аналитической лаборатории. Она позволяет: улучшить аналитический контроль качества продукции; гарантирует оперативное предоставление корректной лабораторной информации и интегрированных данных в диспетчерские системы; повышает эффективность использования ресурсов лаборатории (персонала, приборов, и реагентов); сокращает время выполнения аналитических исследований. Наиболее перспективной автоматизированной системой компьютерной поддержки аналитического мониторинга ХР и ОСЧВ является CALS-технология (Continuous Acquisition and Life cycle Support – непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта).

Основные разделы диссертации выполнялись в рамках: гранта РФФИ № 16-07-00823 «Теоретические основы разработки и внедрения автоматизированных CALS-систем управления жизненным циклом научных исследований в химической промышленности»; договора Евразийской экономической комиссии № Н-16/98; государственных контрактов Госкорпорации «Роскосмос» по федеральной целевой программе «Развитие оборонно-промышленного комплекса Российской Федерации на 2011-2020 гг.» № 177-К239/15/174 и № 187-Л1106/16/286; конкурсных проектов Минобрнауки России № 02.513.12.3072, № 02.513.12.3073; Минпромторга России № 16.1СА.12.8003, № 14411.9990019.13.075 «Разработка рекомендаций по развитию малотоннажной химии для обеспечения высокотехнологичных отраслей промышленности особо чистыми веществами и химреактивами».

Цель работы состоит в разработке на основе информационных CALS-технологий автоматизированных систем компьютерного менеджмента качества для промышленного производства ассортимента органических растворителей и неорганических кислот реактивной квалификации и особой чистоты. При выполнении работы решаются следующие **задачи**:

1. Разработка методологии управления промышленным производством по результатам аналитического мониторинга исходного сырья и анализа лимитирующих примесей полупродуктов.

2. Разработка структуры, алгоритмического и программного обеспечения автоматизированных систем аналитического мониторинга для прикладного протокола применения «Технические условия» (ТУ) на ХР и ОСЧВ.

3. Разработка автоматизированной базы данных (БД) современных методов анализа и приборов для определения показателей качества ХР и ОСЧВ.

4. Разработка автоматизированных КМК-систем ХР и ОСЧВ:

- аналитического мониторинга ассортимента органических растворителей, выпускаемых на промышленном комплексе АО «ЭКОС-1» (427 марок);
- аналитического и экологического мониторинга ассортимента четыреххлористого углерода (ЧХУ) различных квалификаций (9 марок);
- аналитического мониторинга ассортимента неорганических кислот (49 марок).

Научная новизна.

На примере научно-производственного комплекса (Научный центр «Малотоннажная химия», завод АО «ЭКОС-1») предложены основные цели и задачи аналитического мониторинга в предметной области «ХР и ОСЧВ».

Разработана методология управления промышленным производством ХР и ОСЧВ по результатам аналитического мониторинга исходного сырья и полупродуктов. Разработаны математические модели для расчета основных режимных характеристик ректификационной очистки (флегмовое число, процент предгона от объема загрузки) в зависимости от концентрации лимитирующей примеси в исходном сырье.

В рамках типовой структуры «Технические условия» разработана архитектура автоматизированной системы компьютерного менеджмента качества ХР и ОСЧВ в следующих информационных сечениях: анализируемое вещество; показатели качества; методы анализа; аналитическое оборудование. Показатели качества структурированы по 4-м информационным кластерам: основное вещество, катионы металлов, анионы, взвешенные частицы.

Разработаны структура и алгоритмическое обеспечение автоматизированной БД по методам анализа и приборам, используемым в технологии ХР и ОСЧВ. Структура информации по каждому прибору включает в себя описание важнейших узлов и характеристик, необходимых пользователю (химику-аналитику) для выбора аналитического оборудования.

Для компьютерного менеджмента качества органических растворителей (427 марок) разработана архитектура автоматизированной КМК-системы. Проанализирована взаимосвязь показателей качества с областями применения.

Разработана архитектура КМК-системы ассортимента четыреххлористого углерода (9 марок). В рамках КМК-системы показана возможность определения с помощью ЧХУ «хч для ЭВС» нефтепродуктов в сточных и природных водах. Для автоматизированного экологического мониторинга нефтепродуктов в рамках КМК-системы проведены экспериментальные исследования методами ГЖХ, ИК и ЯМР. Выявлена и применена в КМК-системе линейная зависимость лимитирующей в ЧХУ примеси 1,2-дихлорэтана от концентрации нефтепродуктов.

На основе карт технического уровня предложена структура баз данных по выпускаемым на АО «ЭКОС-1» неорганическим кислотам (49 марок). Разработана архитектура автоматизированной КМК-системы неорганических кислот с использованием современных методов анализа и приборов.

Теоретическая значимость.

Результаты работы являются составным элементом дальнейшего развития теории и практики применения автоматизированных CALS-систем компьютерного менеджмента качества в наиболее перспективных секторах науки и техники.

Заложенные в ходе разработки методологические основы позволят создать автоматизированные КМК-системы аналитического мониторинга для других классов материалов (фармацевтические, пищевые и др.).

Теоретические подходы автоматизации компьютерного менеджмента качества ХР и ОСЧВ могут быть использованы при обучении студентов в области аналитической химии, химии особо чистых веществ, автоматизации производства, информационных технологий, экологического мониторинга и др.

Практическая значимость. Разработан типовой автоматизированный CALS-проект на технические условия в предметной области «ХР и ОСЧВ».

Разработан программный комплекс и заполнена автоматизированная БД по современным методам анализа и приборам, используемым в технологии ХР и ОСЧВ.

На базе информационных CALS-технологий разработаны 3 программных комплекса компьютерного менеджмента качества для автоматизированного аналитического мониторинга органических растворителей, неорганических кислот и ассортимента марок ЧХУ реактивной квалификации и особой чистоты.

По результатам автоматизированного аналитического мониторинга на АО «ЭКОС-1» реализуется производство широкого ассортимента органических растворителей (89 наименований, 427 марок) и неорганических кислот (5 наименований, 49 марок) реактивной квалификации и особой чистоты.

По результатам автоматизированного экологического мониторинга ЧХУ компания «Нефтехимавтоматика-СПб» (С.-Петербург) в паспортах на концентратомеры серии «АН» указывает выпускаемый нами ЧХУ «хч для ЭВС», как экстрагент для определения нефтепродуктов в сточных и природных водах.

С помощью созданных автоматизированных КМК-систем разработано более 100 методик и ТУ на органические растворители и неорганические кислоты реактивной квалификации и особой чистоты для нужд промышленного комплекса АО «ЭКОС-1» и АО Научный центр «Малотоннажная химия».

Результаты автоматизированного аналитического мониторинга вошли в отчетную документацию по Государственным контрактам РФФИ, Евразийской экономической комиссии, Минобрнауки России, Минпромторга России и Государственной корпорации «Роскосмос».

Методология и методы исследования.

В работе используется методология структурного и системного анализа, а также компьютерного менеджмента качества. При создании автоматизированных программных комплексов применялось проблемно-ориентированное программирование на основе CALS-технологий по программе PDM STEP Suite Enterprise Edition (PSS-EE), на которую нами приобретена лицензия (APL-3451631-01). Для заполнения информационных БД используются современные аналитические методы и приборы в предметной области «ХР и ОСЧВ».

Положения выносимые на защиту.

1. Разработанная методология принятия решений и математические модели для управления промышленным производством химических реактивов и особо чистых веществ по результатам аналитического мониторинга исходного сырья и анализа лимитирующих примесей полупродуктов.

2. Разработанные архитектура, алгоритмическое и программное обеспечение автоматизированных систем аналитического мониторинга для прикладного протокола применения «Технические условия» на ХР и ОСЧВ.

3. Разработанная автоматизированная база данных современных методов анализа и приборов для определения показателей качества ХР и ОСЧВ.

4. Разработанные автоматизированные КМК-системы аналитического мониторинга для ассортиментов органических растворителей и неорганических кислот реактивной квалификации и особой чистоты, выпускаемых АО «ЭКОС-1».

5. Разработанная автоматизированная КМК-система аналитического и экологического мониторинга для ассортимента марок четыреххлористого углерода.

Личный вклад автора. Автором, совместно с научным руководителем поставлены цели и задачи, выбраны объекты и методы исследований. Автором: разработана структура и алгоритмическое обеспечение автоматизированных систем компьютерного менеджмента качества; разработана процедура принятия решений для управления технологическим производством по результатам анализа исходного сырья и полупродуктов; освоены самые современные методы анализа и приборы; проведены все необходимые экспериментальные исследования и интерпретация полученных результатов; разработаны более 100 ТУ на ХР и ОСЧВ, выпускаемые АО «ЭКОС-1». Результаты экспериментальных исследований, описание аналитических методов и характеристик аналитических приборов занесены в информационные базы автоматизированных систем компьютерного менеджмента качества. В работе принимали участие к.х.н. Трохин В.Е. (руководство технологическими исследованиями), к.т.н. Степанова Т.И. (CALS-программирование).

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность научных и практических результатов, сформулированных в диссертации, обусловлена использованием высокоточных аналитических методов, современной системы компьютерной поддержки (CALS), методов системного и структурного анализа, а также практической реализацией результатов работы.

Основные положения диссертационной работы опубликованы в журналах «Chemical Engineering Transactions», «Ремонт, восстановление, модернизация», «Вестник технологического университета», «Известия МГТУ «МАМИ», «Нефтепереработка и нефтехимия», «Промышленные АСУ и контроллеры», «Вестник Саратовского государственного технического университета», «Все материалы. Энциклопедический справочник», сборники научных трудов «Успехи в химии и химической технологии», а также докладывались и обсуждались на следующих конференциях: 12th International Chemical and Biological Engineering Conference - CHEMPOR 2014, (Portu, Portugal, 2014); 16 th Conference on Process

Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction, PRES'2013 (Rhodes, Greece, 2013); 20, 23rd International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA (Prague, Czech Republic 2012, 2018); XIX, XX Mendeleev congress on general and applied chemistry (Russia 2011, 2016) и др.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 55 печатных работ, из них 17 рецензируемых статей (10 в журналах, рекомендованных ВАК), 2 публикации в базе Scopus; 38 тезисов докладов на международных конференциях. Общий объем опубликованных работ – 14,2 печатных листа.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы (160 наименований) и приложения, включающего акты внедрения результатов работы. Диссертация изложена на 152 страницах, включая 45 рисунков и 19 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 рассмотрена взаимосвязь результатов аналитического мониторинга с задачами управления технологическими процессами промышленного предприятия в предметной области «ХР и ОСЧВ».

1.1. В качестве промышленного объекта рассматривается наш завод АО «ЭКОС-1» (рис. 1), основной российский производитель химических реактивов и особо чистых веществ. На заводе организован непрерывный лабораторный контроль от поставки сырья до отгрузки готовой продукции. Парк оборудования в аналитических лабораториях используется для автоматизации рутинных операций при различных видах исследований, что позволяет свести к минимуму влияние человеческого фактора и оптимизировать процедуру выполнения анализа.



Рис. 1. Предприятие АО «ЭКОС-1».

Для научной поддержки АО «ЭКОС-1» создан АО Научный центр «Малотоннажная химия». Аналитический отдел центра совместно с аналитической службой «ЭКОС-1» осуществляет: разработку общих подходов к анализу реактивов и высокочистых веществ, выявление методов анализа основных групп примесей и разработку оптимальных алгоритмов анализа.

1.2. Показано, что управление производством «ЭКОС-1» базируется на аналитическом мониторинге исходного сырья и полупродуктов основной технологической цепочки. Нами предложены два функциональных блока для управления промышленным производством по результатам лабораторных исследований (рис. 2): управление по результатам анализа сырья согласно паспорту поставщика и действующей нормативной документации «ЭКОС-1»; управление по результатам анализа полупродуктов в процессе производства.

По 1-му варианту управления «по результатам анализа сырья» предложены два условных перехода процедуры принятия решения:

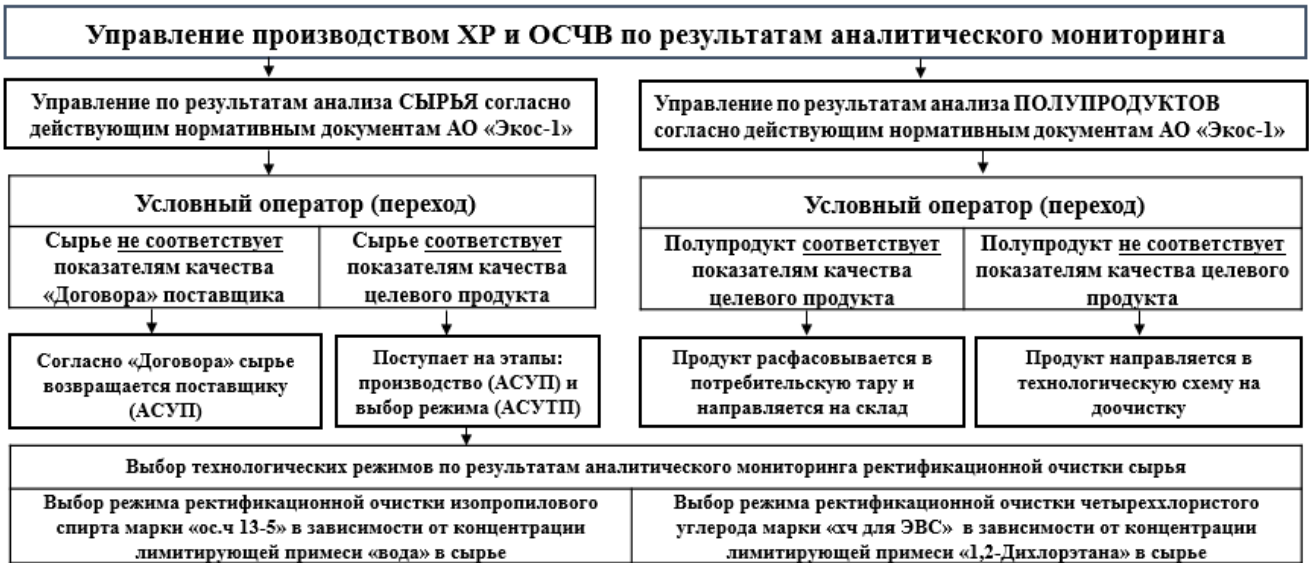
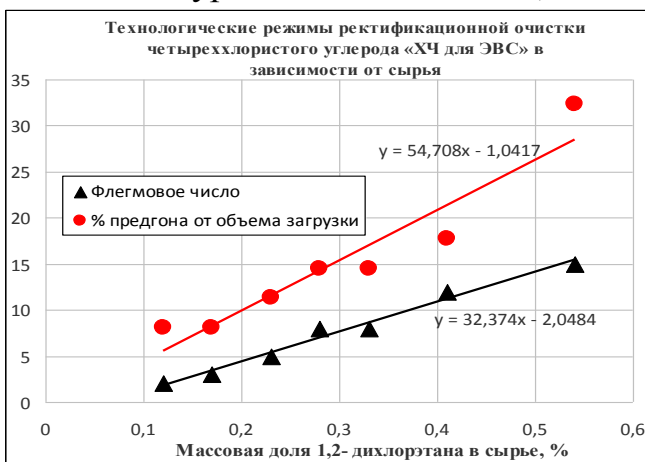


Рис. 2. Процедура управления производством АО «ЭКОС-1».

1. В результате анализа показатели качества не соответствуют «Паспорту поставщика» (сырье возвращается поставщику).

2. В результате лабораторного анализа сырье соответствует нормативам, но изменение показателей качества сырья существенно влияет на режимные характеристики технологических процессов (например, ректификации).

Управление ректификацией по результатам лабораторного анализа сырья рассматривается на примерах изопропилового спирта ОСЧ и четыреххлористого углерода (ХЧ для ЭВС). Лимитирующей примесью в сырье для изопропилового спирта является массовая доля воды. Показано, что при изменении массовой доли примеси (X_1) от 0,1 % до 0,15 % (диапазон соответствует «Паспорту поставщика») флегмовое число ректификационной очистки (F) меняется от 2 до 8, а процент предгона (P) варьируется от 4,2 % до 7,5 %. Учет этого лабораторного анализа может существенно снизить ресурсо-энергетические затраты и позволяет спрогнозировать оптимальный технологический режим. Зависимости F и P от концентрации примеси воды были аппроксимированы линейными уравнениями: $F = 118,42 \cdot X_1 - 9,605$; $P = 65,26 \cdot X_1 - 2,216$.



В работе рассматривается также пример управления на основе анализа сырья при ректификационной очистке ЧХУ «ХЧ для экстракции из водных сред». Лимитирующей примесью является массовая доля 1,2-дихлорэтана. Показано (рис. 3), что при изменении массовой доли примеси от 0,12 % до 0,54 % «F» меняется от 2 до 15, а «P» варьируется от 8,1 % до 32,3 %.

Рис. 3. Моделирование зависимости F и P от концентрации примеси.

Это говорит о существенном влиянии лабораторного анализа сырья на технологический режим. Зависимости F и P от концентрации лимитирующей примеси были аппроксимированы линейным уравнением: $F = 32,37 \cdot X_2 - 2,048$; $P = 54,71 \cdot X_2 - 1,042$. Анализ показал, что относительная ошибка определения F колеблется от 2,9 до 15,3 %.

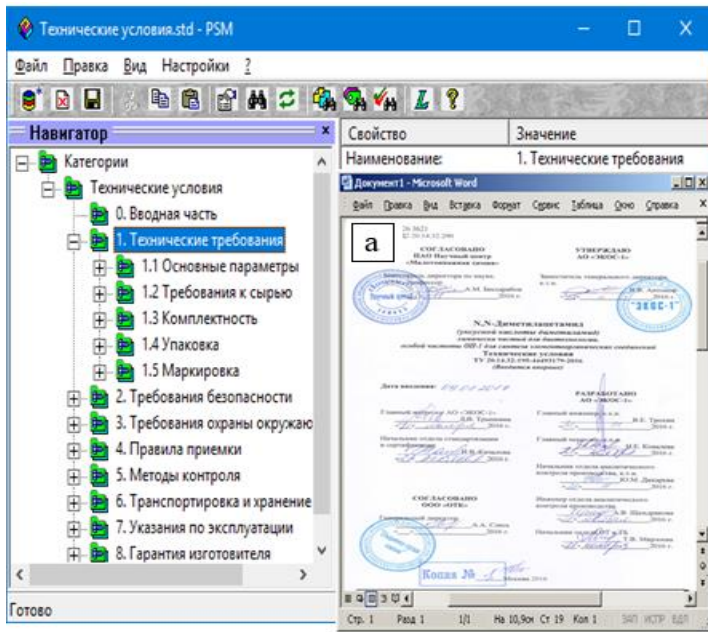
По второму варианту управления «по результатам анализа полупродуктов» нами используются еще один условный переход процедуры принятия решения. Так как многие производства «ЭКОС-1» включают в себя несколько стадий глубокой очистки, то в технологические регламенты нами заложен анализ показателей качества после каждой стадии с последующим управляющим решением: анализируемый полупродукт соответствует показателям качества целевого продукта, расфасовывается в потребительскую тару и направляются на склад; полупродукт не соответствует показателям качества и направляется на доочистку. В качестве примера работы процедуры управления по аналитическому мониторингу полупродуктов на «ЭКОС-1» рассмотрено производство алифатических углеводов реактивной квалификации.

1.3. Проведен анализ литературы и показано, что эффективное управление производством ХР и ОСЧВ на основе аналитического мониторинга возможно только с помощью автоматизированных КМК-систем. Показано, что КМК-система и ее аналог LIMS являются составной частью АСУ производства и предназначены для автоматизации управления и обработки информации о работе аналитической лаборатории. Она позволяет: улучшить аналитический контроль качества продукции; гарантирует оперативное предоставление корректной информации; повышает эффективность использования ресурсов лаборатории; сокращает время выполнения аналитических исследований и др.

1.4. Проведенный литературный анализ эффективности внедрения LIMS-систем показал, что по всем критериям оценки (затраты на приобретение лицензий, затраты на разработку, внедрение и сопровождение системы) были отмечены большие недостатки: высокая стоимость исходных программных продуктов; значительные затраты на доработку системы и обучение персонала; слабая адаптированность системы к специфике технологии ХР и ОСЧВ, а также отсутствие базы нормативно-технической документации. Эти причины обусловили необходимость собственной разработки автоматизированной системы аналитического мониторинга на основе наиболее перспективной системы компьютерной поддержки CALS-технологии. Одной из основных задач при разработке CALS-системы аналитического мониторинга является автоматизированная разработка важнейшего вида нормативно-технической документации – технических условий (ТУ).

1.5. В основу CALS-проекта аналитического мониторинга была положена типовая схема (протокол применения) для ТУ на химические реактивы и особо чистую продукцию. В основу информационной структуры положен стандарт ГОСТ 2.114-95. Эта типовая структура включает в себя вводную часть и 8 основных информационных категорий (рис. 4). Для информационной

поддержки 5-й категории ТУ (методы контроля) используются разрабатываемые нами автоматизированные CALS-системы компьютерного менеджмента качества.



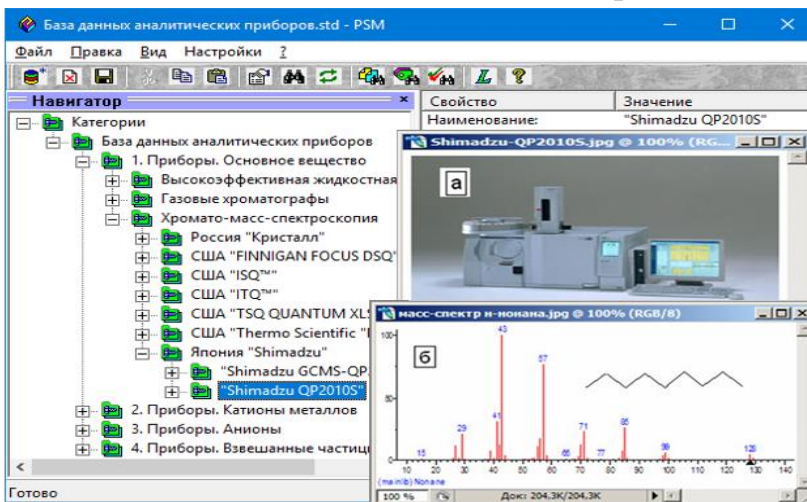
нами автоматизированные CALS-системы компьютерного менеджмента качества.

Системы осуществляют ввод, обработку и хранение информации об основных элементах аналитического мониторинга: перечень объектов для контроля (классификатор веществ); сведения об используемых аналитических методах (включая предварительные этапы – отбор пробы и подготовка ее к анализу); сведения об эксплуатации используемых аналитических приборов.

Рис. 4. CALS-система ТУ на примере HF ОСЧ: а – титульный лист ТУ.

В главе 2 проведена разработка базы данных (БД) методов анализа и аналитических приборов, используемых в технологии получения химических реактивов и особо чистых веществ. Все методы анализа и приборы были структурированы по 4-м основным кластерам показателей качества: содержание основного вещества, катионы металлов, анионы и взвешенные частицы.

2.1. В БД занесены 3 метода определения основного вещества в ОСЧВ:



газо-жидкостная хроматография (ГЖХ), хромато-масс-спектрометрия и высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Все эти методы являются подкатегориями автоматизированной CALS-системы, по которым сгруппированы соответствующие им кластеры аналитических приборов (рис. 5).

Рис. 5. CALS-система базы данных аналитических методов и приборов. Хромато-масс-спектрометрия: а – Shimadzu-QP2010S; б – масс-спектр n-нонана.

ГЖХ используется на «ЭКОС-1» для анализа при получении ассортимента органических растворителей. Для этого метода в базу данных занесены наиболее часто используемые газовые хроматографы. Все приборы в БД разбиты на подкатегории: «Страна производитель/Фирма». Из всей совокупности разработчиков только 3 производителя предлагают серии приборов: Япония (Shimadzu) - GC2010, GC2014; Россия (Цвет) - Цвет-800,

«ЦВЕТАНАЛИТИК»; Россия (Кристалл) – Кристалл-2000, 2000М, 4000М, 5000. Все остальные – выпускают единичные марки газовых хроматографов: Корея, Асме-6100; США, Agilent 6850; США, Clarus 500; США, PerkinElmer AutoSystem XL; Россия, ГАЛС-311; Россия, Яуза-200; Россия, ЛГХ-3000.

Хромато-масс-спектрометрия (рис. 5) используется для анализа смесей главным образом органических веществ и определения следовых количеств веществ в объеме жидкости. Только 2 производителя хромато-масс-спектрометров предлагают серии приборов: Япония (Shimadzu) – QP2010S (рис. 5-а), GCMS-QP2010; Россия (Кристалл) – Хроматэк-Кристалл 5000 с детектором (МСД) DSQII, Хроматэк-Кристалл МС. Все остальные 5 из рассматриваемых основных приборов производятся в США различными фирмами: Thermo Scientific «DFS», TSQ QUANTUM XLS™, ITQ™, ISQ™, FINNIGAN FOCUS DSQ.

Метод ВЭЖХ используется для анализа труднолетучих, полярных жидкостей. Из всей совокупности выбранных нами разработчиков приборов для ВЭЖХ, представленных в базе данных, только 2 производителя предлагают серии приборов: Япония (Shimadzu) – LCMS-2010, Jasco; Россия (Химавтоматика) – ЦветЯуза 01, ЦветЯуза 02, ЦветЯуза 03, Яуза-100; Все остальные 6 из рассматриваемых основных приборов производятся в России, США и Южной Корее различными фирмами: Россия (Люмекс) - ЛЮМАХРОМ; Россия (Цвет) - Цвет-4000; Россия (Миличром) - Миличром-5; Корея (YoungLinInstrument) - YL9100; США (PerkinElmer) - Turbo LC Plus; США (Agilent) - Agilent 1200 Series.

2.2. Нами показано, что в современной наукоемкой промышленности требуются особо чистые вещества с содержанием катионов металлов на уровне 10^{-6} - 10^{-8} % масс. В БД для анализа микропримесей катионов металлов нами используются 3 метода: атомно-абсорбционная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП). Для нас наиболее универсальным методом анализа элементного состава вещества является МС-ИСП. Из всей совокупности разработчиков МС-ИСП 3 производителя предлагают серии приборов: США (PerkinElmer) – Elan DRC-e, Elan DRC II, Elan 9000; Австралия (Varian) - 810-MS, 820-MS; США (Agilent Technologies) – Agilent 7700, Agilent 7700x, Agilent 7700s. Один производитель выпускает единичную марку: США, Thermo Electron Corporation – Xseries 2.

2.3. Для работающих с нами потребителей содержание примеси анионов лимитируется на уровне $1 \div 5 \cdot 10^{-4}$ % масс. и существенно влияет на качество выпускаемой продукции. В БД занесен основной метод анализа микропримесей анионов – ионная хроматография. Из всей совокупности разработчиков только 3 производителя ионных хроматографов предлагают серии приборов: США (Dionex) - ICS 900, ICS-5000, ICS-1100, ICS-1600, ICS-2100, ICS-3000; Россия (НПФ Аквилон) - Стайер-CD, Стайер-А (Рис. 6-б), Стайер – портативный; Швейцария (Metrohm) - 850 Professional IC, 881 Compact IC pro – Anion, 881 Compact IC pro-Anion-MCS. Остальные производители выпускают единичные марки: ЦветЯуза 03 (Россия, Химавтоматика); Shimadzu- PIA-1000 (Япония).

2.4. Показано, что в промышленности требуются ОСЧВ с содержанием взвешенных частиц на уровне 0,5 мкм – 20 частиц/см³; 0,2 мкм – 50 частиц/см³ (средний товарный продукт для микроэлектроники). В БД занесен метод анализа взвешенных частиц – лазерная дифракция. Из занесенных в БД лазерных анализаторов 4 производителя представлены сериями приборов: США (LabDepot Corporation) - Microtrac S3500, Nanotracs150/250, Zetatrac; США (Exiton Analytic JSC) - Zetasizer Nano S, Zetasizer Nano ZS; Германия (Fritsch) - Analysette 22 Comfort, Analysette 22 Compact, Analysette 22 Economy; Великобритания (Malvern Instruments Ltd) - Mastersizer 2000E EPA5002, Mastersizer 2000E - EPA5004, Mastersizer 2000E - EPA5004C, Mastersizer 2000E - EPA5007, Mastersizer 2000E - EPA5007C, Mastersizer 2000E - EPA5011, Микросайзер 201, Микросайзер-201А, Микросайзер-201С, Суперсайзер-203. Выпускают единичные марки лазерных анализаторов: Китай, ОМЕС-LS900; Россия, Люмэкс-ЛАСКА-1К; Австрия, SY-LAB Gerate G.m.b. - Saturn DigiSizer 5200; Япония, Shimadzu - SALD-301 V.

2.5. Для рассматриваемого аналитического оборудования проанализированы программные и технические средства автоматизированных систем управления аналитическими приборами.

На основе концепции CALS разработана база данных (БД) основных аналитических методов и приборов, используемых в технологии получения ХР и ОСЧВ. БД включает в себя описание важнейших узлов и характеристик, необходимых пользователю для выбора аналитического оборудования.

В главе 3 рассматривается аналитический мониторинг основного ассортимента «ЭКОС-1» – органических растворителей (89 наименований, 427

МОНОЭТАНОЛАМИН	
Химическая формула	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
Класс соединения	Аминоспирт
Внешний вид	Густая маслянистая жидкость, допускается желтоватый оттенок
Характеристики	Смешивается с водой во всех отношениях, обладает сильными щелочными свойствами.
Молярная масса	61,08 г/моль
Плотность	1,012 г/см ³
Показатель преломления	1,4541
Температура плавления	10,3 °С
Температура кипения	170 °С
Температура вспышки	93 °С
Температура самовоспл.	450 °С
ПДК, мг/м ³	1
Растворимость, г в 100 г гептана (25 °С)	0,6
Рег. номер CAS	141-43-5

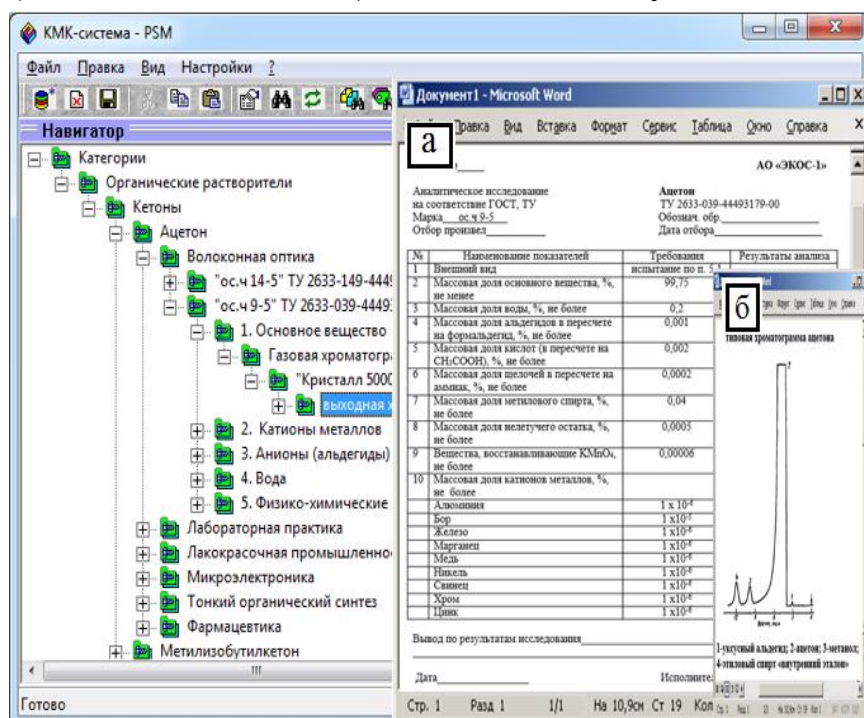
марок) – на основе разработанной нами КМК-системы. Система включает 4 информационных уровня: анализируемое вещество, показатели качества, методы анализа, аналитические приборы (рис. 6).

На верхнем уровне рассматриваются анализируемые органические растворители, которые группируются по 16 классам (рис 6). Кроме того, на этом уровне некоторые классы растворителей могут включать в себя соответствующие подклассы.

Рис. 6. КМК-система. Органические растворители: а – моноэтаноламин.

Например, для подкласса «амин/спирт» рассматривается выпускаемый на «ЭКОС-1» органический растворитель – «моноэтаноламин» (рис. 6-а).

На 2-м уровне иерархии КМК-системы проводится структурирование по каждому рассматриваемому веществу с целью группировки по областям применения и кластерам анализируемых примесей (рис. 7). В каждом случае требования определяются особенностями применения реактива или особо чистого вещества у заказчика. Например, для такого растворителя как ацетон (подкласс – кетоны) в КМК-систему занесены 9 областей применения:



микроэлектроника («ос.ч 14-5», «ос.ч 9-5»); тонкий органический синтез; лабораторная практика; растворители для очистки оборудования («Ч»); лакокрасочная промышленность, растворители среды для синтеза («Ч», «ЧДА», «ХЧ»); волоконная оптика, оптическое стекловарение («ХЧ для УФ-спектроскопии», «ос.ч 9-5»); фармацевтическая промышленность («ХЧ без хлора и серы»).

Рис. 7. КМК-система. Орг. растворители. Волоконная оптика. Показатели качества. Основное вещество. ГЖХ: а - ацетон «ос.ч 9-5», б – хроматограмма.

Показано, что для каждого занесенного в КМК-систему особо чистого органического растворителя существуют общие требования к основным группам примесных характеристик: содержание основного вещества – 99,8-99,9%, катионы металлов – 10^{-7} – 10^{-8} % и анионы – $1 \div 5 \cdot 10^{-4}$ %. Спецификой органических растворителей является лимитируемая для многих областей применения примесь воды: 0,003-0,3 %.

На 3-м уровне КМК-системы рассматриваются методы анализа соответствующих показателей качества (рис. 7-а) и используемые аналитические приборы. Для определения основного вещества в ацетоне «ос.ч 9-5» (рис. 7) используется метод газовой хроматографии и прибор «Кристалл-5000». Также приведена типовая выходная хроматограмма (рис. 7-б).

Учитывая высокую значимость некоторых органических растворителей, создавались самостоятельные специализированные КМК-системы. Одной из них является КМК-система экологического мониторинга на основе органического растворителя – четыреххлористого углерода (ЧХУ).

В главе 4 показано, что наибольший объем научных и аналитических работ проводился по четыреххлористому углероду. В КМК-систему (рис. 8) занесены 9 марок ЧХУ (2 ОСЧ и 7 реактивной квалификации), выпускаемых на «Экос-1». Проведены комплексные исследования по ЧХУ марки ХЧ для экстракции из водных сред (ЭВС). Этот продукт связан с важным экологическим направлением – определением нефтепродуктов в сточных и природных водах.

The screenshot shows a software window titled 'Четыреххлористый углерод - PSM'. On the left is a 'Навигатор' (Navigator) tree with categories like '1. Особой чистоты', '2. Химически чистый', and '3.6.1.1. Параметры ГЖХ'. On the right is a table titled 'Параметры ГЖХ - Microsoft Word' with the following data:

Обозначение	Характеристики	t, колонки, °C	t, испарит., °C	Селективность разделения примесей относительно основного вещества				
				ТХЭ	ПХЭ+ТХМ	ДХЭ	ДХМ	
А	Полсорб 1	170	170	1,31	2,79	0,81	1,18	0,44
Б	Амезон L	80	150	1,33	-	-	0,76	-
В	ТКФ	90	170	1,68	2,95	1,35	1,82	0,68
Г	ПЭГ-300	60	150	1,93	2,15	2,4	3,13	1,33
Д	ПЭГ-300	50	150	2,27	2,72	2,98	-	1,46
Е	ПЭГ-1000	60	170	2,09	2,57	-	3,55	1,35
Ж	ПЭГ-1000	70	170	1,98	2,41	-	3,22	1,30
К	ПЭГ-1000	80	170	1,88	2,29	-	2,95	1,26

Качество ЧХУ для ЭВС определяет лимитирующая примесь 1,2-дихлорэтана. Для определения этой примеси в КМК-систему занесены три аналитических метода с соответствующими современными приборами: ядерно-магнитный резонанс (^1H ЯМР), инфракрасная спектроскопия (ИК) и газожидкостная хроматография (ГЖХ).

Рис. 8. КМК-система автоматизированного мониторинга ЧХУ: а – метод ГЖХ, параметры хроматографического анализа примесей.

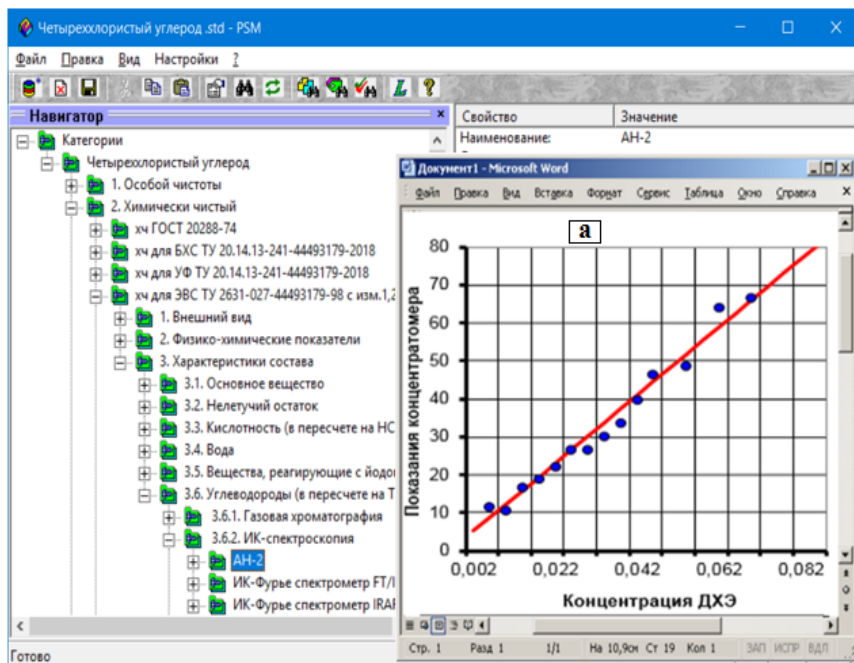
В КМК системе приведены данные о сравнении эффективности разделения примесей в ЧХУ для ЭВС методом ГЖХ на различных неподвижных фазах и при различных температурах колонок и испарителя (рис.8-а). Анализ приведенных в КМК-системе данных показал, что оптимальное разделение происходит на колонке $3,0 \times 4000$ мм, при использовании в качестве неподвижной фазы 10% ПЭГ-1000, носитель – «динохром Н» с размером частиц 0,25–0,315 мм, температура термостата колонки 60°C .

Метод ^1H ЯМР особенно удобен для определения состава и количества органических микропримесей в ЧХУ для ЭВС. В спектроскопии ^1H ЯМР четыреххлористый углерод используется как неполярный растворитель при анализе органических соединений. Важной особенностью чистого ЧХУ является отсутствие собственных сигналов в спектре. Именно это и позволяет с высокой точностью проводить определение примесей в ЧХУ без добавления дейтерированных растворителей, которые могут загрязнить пробу, что приведет к неверным результатам анализа.

С помощью метода ИК-спектроскопии было выявлено, что спектр поглощения 1,2-дихлорэтана лежит в пределах $2950\text{--}2970\text{ см}^{-1}$, хлороформа – 3010 см^{-1} , трихлорэтилена – $3080\text{--}3100\text{ см}^{-1}$. Показано, что наибольшее влияние на спектр оказывает присутствие 1,2-дихлорэтана, в связи с наличием в нем

большого количества С-Н связей. Это приводит к значительному поглощению в области 2925 см^{-1} , если концентрация 1,2-дихлорэтана более 0,02% масс.

Объединение данных анализа ЧХУ методами ГЖХ и ИК позволило получить зависимость концентрации углеводородов от концентрации 1,2-дихлорэтана (1,2-ДХЭ). Анализ зависимости выявил ее линейный характер в



исследуемом диапазоне концентраций (рис. 9-а). Показано, что при концентрации 1,2-ДХЭ менее 0,02 % массовых содержание углеводородов будет удовлетворять требованиям ТУ на ЧХУ для ЭВС. Это позволило ввести в КМК-систему экспресс-метод (ИК) на приборе АН-2, где анализ занимает 1-2 минуты против 15-20 минут методами ГЖХ или ИК-спектроскопии.

Рис. 9. КМК-система ЧХУ. ИК-спектроскопия. Прибор АН-2: а - зависимость концентрации 1,2-ДХЭ (ИК) и нефтепродуктов (ГЖХ).

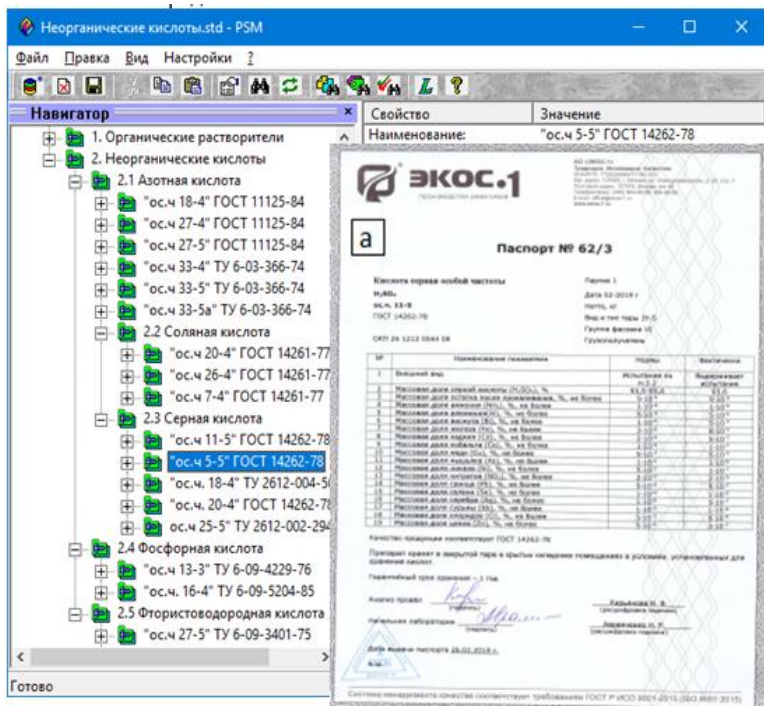
По результатам нашего экологического мониторинга ЧХУ компания «Нефтехимавтоматика-СПб» (С.-Петербург) в паспортах на концентратометры серии «АН» указывает наш ЧХУ для ЭВС, как экстрагент для определения нефтепродуктов в сточных и природных водах.

В главе 5 рассматривается КМК-система для аналитического мониторинга, выпускаемого на АО «ЭКОС-1» ассортимента, включающего 49 марок 5 наименований неорганических кислот (азотная, серная, соляная, фосфорная и фтористоводородная).

На верхнем уровне КМК-системы рассматриваются виды и марки, выпускаемых нами кислот (рис. 10). Например, азотная кислота особой чистоты имеет 6 марок: «ос.ч 33-5а», «ос.ч 33-5», «ос.ч 33-4», «ос.ч 27-5», «ос.ч 27-4», «ос.ч 18-4»; 3 марки реактивных квалификаций: «чистая», «химически чистая», «чистая для анализа». Кроме того, выпускается концентрированная кислота марок А и Б.

На 2-м уровне иерархии проводится структурирование для каждого анализируемого вещества по кластерам «показатели качества», которые полностью соответствуют разработанным мною картам технического уровня. В каждом конкретном случае «показатели» определяются особенностями применения кислоты. Например, основными критериями качества особо чистых кислот для микроэлектроники являются катионы металлов на уровне 10^{-5} - 10^{-7} % и взвешенные частицы.

Документ об основных показателях качества, занесенный в КМК-систему, представляет собой протокол аналитических исследований, в котором отражены:



марка кислоты, обозначение образца (партия, фракция, полупродукт или целевой продукт), дата и время отбора, результаты проведенного анализа (рис. 10-а).

На 3-м уровне КМК-системы приведены соответствующие методы анализа и приборы. Их выбор проводится с помощью разработанной базы данных (глава 2). Из БД выбираются методы и приборы оптимально реализующие автоматизируемый мониторинг ассортимента, выпускаемого АО «ЭКОС-1».

Рис. 10. КМК-система неорганических кислот особой чистоты. Серная кислота «ос.ч 5-5»: а - показатели качества (паспорт).

Проведенный с помощью КМК-системы анализ неорганических кислот выявил несколько основных показателей качества и оптимальных методов их анализа: основное вещество определяется титриметрией (погрешности ~10%) и в качестве альтернативы предлагается ВЭЖХ; массовая доля нелетучих веществ, остаток после прокаливания и остаток в виде сульфатов определяются гравиметрическим методом. Анионы (сульфаты, фосфаты, хлориды, сульфиты, силикаты) определяются фотометрическим методом; примеси элементов – методом масс-спектропии (ICP-MS); примесь мышьяка – фотометрически.

Использование в КМК-системе единых методик проведения анализа и наиболее перспективных приборов позволяет унифицировать проведение аналитических исследований, а также интерпретацию их результатов для всех неорганических кислот реактивной квалификации и особой чистоты.

Выводы.

1. На примере научно-производственного комплекса (Научный центр «Малотоннажная химия», завод АО «ЭКОС-1») предложены основные цели и задачи аналитического мониторинга в предметной области «ХР и ОСЧВ».

2. Разработана методология управления промышленным производством ХР и ОСЧВ по результатам аналитического мониторинга исходного сырья и полупродуктов. Разработаны математические модели для расчета основных режимных характеристик ректификационной очистки (флегмовое число, процент предгона от объема загрузки) в зависимости от концентрации лимитирующей примеси в исходном сырье.

3. В рамках типового CALS-проекта «Технические условия» разработаны архитектура, алгоритмическое и программное обеспечение автоматизированной КМК-системы ХР и ОСЧВ в следующих информационных сечениях: анализируемое вещество; показатели качества; методы анализа; аналитическое оборудование. Показатели качества структурированы по 4-м информационным кластерам: основное вещество, катионы металлов, анионы, взвешенные частицы.

4. Разработана автоматизированная база данных по методам анализа и аналитическому оборудованию, используемому в технологии получения ХР и ОСЧВ. Информация по каждому прибору включает описание важнейших узлов и характеристик, необходимых пользователю (химику-аналитику) для выбора аналитического оборудования. Проанализированы программные и технические средства автоматизированных систем управления аналитическими приборами.

5. Для компьютерного менеджмента качества широкого ассортимента органических растворителей реактивной квалификации и ОСЧ, выпускаемого на промышленном комплексе АО «ЭКОС-1» (427 марок), разработана автоматизированная система аналитического мониторинга. Проанализирована взаимосвязь показателей качества с соответствующими областями применения.

6. Разработана автоматизированная КМК-системы ассортимента ЧХУ (9 марок). В КМК-системе показана возможность определения с помощью ЧХУ «хч для ЭВС» нефтепродуктов в сточных и природных водах. Проведены экспериментальные исследования методами ГЖХ, ИК и ЯМР и выявлена, используемая в КМК-системе, линейная зависимость содержания лимитирующей в ЧХУ примеси 1,2-дихлорэтана от концентрации нефтепродуктов. По этим результатам компания «Нефтехимавтоматика-СПб» в технических паспортах на концентратомеры серии «АН» указывает выпускаемый нами ЧХУ «хч для ЭВС», как экстрагент для определения нефтепродуктов в водных объектах.

7. На основе карт технического уровня предложена структура автоматизированных баз данных по выпускаемым на АО «ЭКОС-1» неорганическим кислотам особой чистоты (18 марок). Разработана автоматизированная КМК-система неорганических кислот особой чистоты с использованием современных методов анализа и аналитического оборудования.

8. По результатам автоматизированного аналитического мониторинга на промышленном комплексе АО «ЭКОС-1» осуществляется производство и реализация широкого ассортимента органических растворителей и неорганических кислот реактивной квалификации и ОСЧ. С помощью созданных КМК-систем разработано более 100 методик и ТУ на целевые продукты для нужд АО «ЭКОС-1» и Научного центра «Малотоннажная химия».

9. Результаты, полученные с помощью автоматизированных КМК-систем, вошли в отчетную документацию по контрактам Евразийской экономической комиссии, Минобрнауки и Минпромторга России, Госкорпорации «Роскосмос» и проект РФФИ № 16-07-00823 «Теоретические основы разработки и внедрения автоматизированных CALS-систем управления жизненным циклом научных исследований в химической промышленности».

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Бессарабов А.М., Трынкина Л.В., Казаков А.А., Трохин В.Е. Разработка информационной технологии и компьютерный менеджмент качества неорганических кислот особой чистоты // Известия МГТУ «МАМИ». 2014. Т. 3, № 2 (20). С. 55-59.
2. Трынкина Л.В., Бессарабов А.М., Трохин В.Е., Вендило А.Г., Степанова Т.И., Стоянов О.В. Модернизация системы аналитического мониторинга органических растворителей особой чистоты на основе концепции CALS // Ремонт, восстановление, модернизация. 2013. № 6. С. 15-21.
3. Trokhin V., Bessarabov A., Sevastyanov D., Trynkina L., Stepanova T., Vendilo A. Determination of oil products in waste and natural waters using tetrachloromethane // Chemical Engineering Transactions. 2013. V. 35. P. 1411-1416. DOI: 10.3303/CET1335235 (Scopus)
4. Трынкина Л.В., Бессарабов А.М., Трохин В.Е., Вендило А.Г., Степанова Т.И., Стоянов О.В. Компьютерный менеджмент качества органических растворителей особой чистоты // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2013. № 4. С. 46-54.
5. Трохин В.Е., Бессарабов А.М., Трынкина Л.В., Степанова Т.И., Вендило А.Г., Стоянов О.В. CALS-технология компьютерного менеджмента качества четыреххлористого углерода различных квалификаций // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16, № 5. С. 288-293.
6. Бессарабов А.М., Трынкина Л.В., Трохин В.Е., Вендило А.Г., Гордеева Е.Л. CALS-технология для выбора аналитического оборудования на примере мониторинга ассортимента органических растворителей // Известия МГТУ «МАМИ». 2012. Т. 4, № 2 (14). С. 125-129.
7. Бессарабов А.М., Трынкина Л.В., Трохин В.Е., Вендило А.Г., Стоянов О.В. Разработка информационной CALS-системы технических условий для широкого ассортимента органических растворителей особой чистоты // Вестник Казанского технологического университета. 2012. № 21. С. 151-157.
8. Вендило А.Г., Трохин В.Е., Бессарабов А.М., Квасюк А.В., Казаков А.А., Трынкина Л.В., Попов А.К., Малышев Р.М. Гибкая CALS-технология алифатических углеводородов и петролейных эфиров реактивной квалификации // Нефтепереработка и нефтехимия. 2011. № 9. С. 20-25.
9. Трохин В.Е., Трынкина Л.В., Казаков А.А., Бессарабов А.М. Разработка информационного CALS-проекта гибкой технологии соляной и плавиковой кислот особой чистоты // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2011. № 4. (62). Выпуск 4. С. 253-257.
10. Бессарабов А.М., Трынкина Л.В., Трохин В.Е., Вендило А.Г., Бельков В.П. Разработка базы данных аналитических приборов для CALS-системы компьютерного менеджмента качества химических реактивов и особо чистых веществ // Промышленные АСУ и контроллеры. 2011. № 11. С. 45-56.

Публикации в других научных изданиях:

11. Трохин В.Е., Трынкина Л.В., Бессарабов А.М. Аналитический мониторинг особо чистых веществ на основе концепции CALS. Рига, Латвия: Изд-во «LAP LAMBERT Academic Publishing». 2018. - 116 с. (ISBN 978-613-9-96964-7)

12. Трынкина Л.В., Трохин В.Е., Бессарабов А.М. Автоматизированные CALS-системы компьютерного менеджмента качества в промышленном комплексе АО «ЭКОС-1» // Сб. научных трудов «Успехи в химии и химической технологии»: РХТУ им. Д.И. Менделеева. Москва. 2018. Т. 32, № 11 (207). С. 24-26.

13. Трынкина Л.В., Трохин В.Е., Кочетыгов А.Л., Бессарабов А.М. База данных аналитического оборудования для определения взвешенных частиц в особо чистых материалах // Сб. научных трудов «Успехи в химии и химической технологии»: РХТУ им. Д.И. Менделеева. Москва. 2011. Т. XXV, № 1. С. 84-86.

14. Vendilo A.G., Trokhin V.E., Trynkina L.V., Bessarabov A.M. Development of information CALS-system of analytical control of high purity organic solvents // Abstract book XIX Mendeleev congress on general and applied chemistry, Volgograd, Russia, 25-30 September, 2011, vol. 4, p. 287.

15. Trokhin V., Kazakov A., Trynkina L., Sevastyanov D., Bessarabov A. Distillation and absorption modules in the technology of high-purity inorganic acids // 20th Intern. Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2012), 25 to 29 August 2012, Prague, Czech Republic, p. 62. (Scopus)

16. Trokhin V., Bessarabov A., Sevastyanov D., Trynkina L., Stepanova T., Vendilo A. Determination of oil products in waste and natural waters using tetrachloromethane // 16 th Conf. on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES' 2013), 2013, 29 Sept.- 2 Oct. 2013, Rhodes, Greece, p. 49.

17. Bessarabov A., Trokhin V., Trynkina L., Vendilo A. System researches in obtaining and analysis of the high purity materials // Book of Extended Abstracts of the 12th International Chemical and Biological Engineering Conference - CHEMPOR 2014, Portu, Portugal, September 10-12, 2014, p. 1215-1217.

18. Trokhin V.E., Trynkina L.V., Dikareva Yu.M., Bessarabov A.M. Analytical monitoring of the highly pure substances on the basis of CALS-systems of computer quality management // Abstract book XX Mendeleev congress on general and applied chemistry, Ekaterinburg, Russia, 26-30 September, 2016, vol. 4, p. 320.

19. Trokhin V., Bessarabov A., Kazakov A., Trynkina L. Rectification purification of trimethylalkoxysilanes // 23th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2018), 25 to 29 August 2018, Prague, Czech Republic, p. 64.

20. Трынкина Л.В., Бессарабов А.М., Трохин В.Е. Управление производством материалов особой чистоты на основе CALS-системы компьютерного менеджмента качества // Материалы одиннадцатой международной конференции «Управление развитием крупномасштабных систем» (MLSD'2018), 1-3 октября 2018 г., ИПУ РАН, Москва, Россия, т. 2, с. 317-320.