

МЕТОДИКА ПРОЕКТИРОВАНИЯ АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ПОЛУПРОДУКТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

А.В. Рухов, Д.В. Таров, Т.П. Дьячкова, Н.В. Орлова, И.Н. Шубин, В.П. Таров

Артем Викторович Рухов *

Кафедра «Химия и химическая технология», Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская, 106, Тамбов, Российская Федерация, 392000
E-mail: artem1@inbox.ru

Дмитрий Владимирович Таров

ООО «НаноТехцентр», ул. Советская, 51, Тамбов, Российская Федерация, 392000
E-mail: d_tarov@mail.ru

Татьяна Петровна Дьячкова, Игорь Николаевич Шубин

Кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов», Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская, 106, Тамбов, Российская Федерация, 392000
E-mail: mashtatpetr@mail.ru, i.shubin77@yandex.ru

Наталья Вячеславовна Орлова

Кафедра «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность», Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская, 106, Тамбов, Российская Федерация, 392000
E-mail: vnvpri@mail.ru

Владимир Петрович Таров

Кафедра «Инжиниринг нанотехнологий», Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская, 106, Тамбов, Российская Федерация, 392000
E-mail: vptarov@mail.ru

С позиций системного анализа и теории оптимального проектирования предложен подход к разработке аппаратного оформления промышленного производства углеродных нанотрубок и полупродуктов на основе их функционализированных форм. Функционализация осуществляется посредством окисления нанотрубок концентрированной азотной кислотой и их последующего модифицирования стеаратом титана. Функционализированные данным способом углеродные нанотрубки обладают повышенными гидрофобными свойствами и являются полупродуктами для применения в составе композитов на основе неполярных матриц. Проанализированы материальные потоки производства нанотрубок и полупродуктов на их основе, установлены взаимосвязи между ними. В качестве глобального экономического критерия оптимальности использована себестоимость продукта. Выполнена трехуровневая декомпозиция технологической схемы производства нанотрубок и их функционализированных форм по принципу «производство – стадия производства – аппаратное оформление стадии». На втором уровне декомпозиции выделены следующие стадии: получение катализатора; подготовка углеродсодержащего сырья; синтез нанотрубок; утилизация газообразных продуктов пиролиза; обработка материала после синтеза; окисление нанотрубок; модифицирование окисленных нанотрубок стеаратом титана. Для них определены экономические критерии оптимальности с учетом возврата побочных продуктов со стадий очистки углеродных нанотрубок и обезвреживания газообразных продуктов пиролиза на стадии получения катализатора и подготовки исходного углеродсодержащего сырья соответственно. Установлена взаимосвязь информационных и координирующих сигналов первого и второго уровня задачи проектирования нового производства. Показана корреляция исходных данных проектирования (качественный состав углеродсодержащего сырья, мощ-

ность производства, комплексный показатель качества углеродных нанотрубок и их морфологические характеристики) и основных конструктивных и режимных параметров аппаратного оформления промышленного производства углеродных нанотрубок и полупродуктов на их основе. Поставлена задача проектирования нового производства с учетом совмещенного выпуска очищенных от катализатора и функционализированных углеродных нанотрубок с использованием одного и того же аппаратного оформления.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, газофазное химическое осаждение, функционализация, оптимальное проектирование, нанотехнологии

METHODS OF DESIGNING HARDWARE DECORATION OF PRODUCTIONS OF CARBON NANOTUBES AND BY-PRODUCTS ON THEIR BASIS

A.V. Rukhov, D.V. Tarov, T. P. Dyachkova, N.V. Orlova, I.N. Shubin, V.P. Tarov

Artem V. Rukhov *

Department of Chemistry and Chemical Technology, Tambov State Technical University, Sovetskaya st., 106, Tambov, 392000, Russia
E-mail: artem1@inbox.ru *

Dmitry V. Tarov

LLC NanoTehcenter, Sovetskaya st., 51, Tambov, 392000, Russia
E-mail: d_tarov@mail.ru

Tatyana P. Dyachkova, Igor N. Shubin

Department Technique and Technology of Nanoproducts Production, Tambov State Technical University, Sovetskaya st., 106, Tambov, 392000, Russia
E-mail: mashtatpetr@mail.ru, i.shubin77@yandex.ru

Natalia V. Orlova

Department Technological Processes, Devices and Technosphere Safety, Tambov State Technical University, Sovetskaya st., 106, Tambov, 392000, Russia
E-mail: vnvpri@mail.ru

Vladimir P. Tarov

Department of Nanotechnology Engineering, Tambov State Technical University, Sovetskaya st., 106, Tambov, 392000, Russia
E-mail: vptarov@mail.ru

From the positions of system analysis and the theory of optimal design the approach to the development of hardware design of industrial production of carbon nanotubes and by-products on the basis of their functionalized forms is proposed. Functionalization is carried out by oxidation of nanotubes with concentrated nitric acid and their subsequent modification by titanium stearate. Functionalized by this method, carbon nanotubes have increased hydrophobic properties and are semi-products for use in composites based on non-polar matrices. Material flows of production of nanotubes and semi-products on their basis are analyzed. Interrelations between them are established. The cost of the product is used as a global economic criterion of optimality. A three-level decomposition of the technological scheme of nanotubes and their functionalized forms production on the principle of "production – stage of production – hardware design stage" is made. At the second level of decomposition, the following stages are identified: catalyst preparation; preparation of carbonaceous raw materials; synthesis of nanotubes; utilization of gaseous pyrolysis products; treatment of material after synthesis; oxidation of nanotubes; modification of oxidized nanotubes with titanium stearate. Economic optimality criteria are determined for them, taking into account

the return of by-products from the stages of purification of carbon nanotubes and neutralization of gaseous pyrolysis products at the stage of catalyst production and preparation of the initial carbon-containing raw materials, respectively. The interrelation of information and coordinating signals of the first and second level of the task of designing a new production is established. The correlation of initial design data (qualitative composition of carbon-containing raw materials, production capacity, complex quality index of carbon nanotubes and their morphological characteristics) and the main design and operating parameters of the hardware design of industrial production of carbon nanotubes and semi-products based on them is shown. The task of designing a new production taking into account the combined production of catalyst-free and functionalized carbon nanotubes with the use of the same hardware design is formulated.

Key words: carbon nanotubes, chemical vapor deposition, functionalization, optimal design, nanotechnologies

Для цитирования:

Рухов А.В., Таров Д.В., Дьячкова Т.П., Орлова Н.В., Шубин И.Н., Таров В.П. Методика проектирования аппаратурного оформления производств углеродных нанотрубок и полупродуктов на их основе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 3. С. 94–101

For citation:

Rukhov A.V., Tarov D.V., Dyachkova T. P., Orlova N.V., Shubin I.N., Tarov V.P. Methods of designing hardware decoration of productions of carbon nanotubes and by-products on their basis. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 3. P. 94–101

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время углеродные нанотрубки (УНТ) находят все более широкое применение в различных областях техники и технологий. Это обусловлено такими специфическими свойствами УНТ, как способность к холодной эмиссии электронов, высокие тепло- и электропроводность, сорбционная активность, химическая и термическая стабильность, механическая прочность. УНТ используют в составе смазочных композиций, антистатических, фотоустойчивых и радиопоглощающих покрытий, в качестве добавок к полимерам, бетонам специального назначения, присадок к моторным топливам, материалов электронной аппаратуры и сенсоров [1].

Причем наибольшим спросом пользуются функционализированные нанотрубки, адаптированные к различным типам модифицируемых матриц и показывающие максимальную эффективность при низких концентрациях за счет хорошей диспергируемости [2]. В этом смысле функционализированные УНТ можно рассматривать как полупродукты для получения композиционных материалов.

В связи с растущим спросом на композиты с превосходящими аналогами механическими и электрофизическими свойствами, решение задач проектирования промышленного производства УНТ и полупродуктов на их основе является весьма акту-

альным. Метод газофазного химического осаждения позволяет получать УНТ хорошего качества и является экономически выгодным [3-8], поэтому его целесообразно масштабировать до уровня промышленного производства. Для получения полноценных полупродуктов, обладающих химическим средством к неполярным матрицам и применяемых в качестве присадок к смазочным материалам или наполнителей полимерных композитов [9], согласно [10-11], необходимо подвергать УНТ функционализации стеаратом титана.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Комплексный выбор оптимальных конструктивных и режимных параметров технологической схемы производства УНТ и полупродуктов на их основе означает, с одной стороны, рассмотрение всех физико-химических, тепло-, массообменных [12] и экономических факторов, а с другой – учет многообразия связей для конкретных условий, связанных со спецификой основных и вспомогательных процессов [13].

Аппаратурное оформление технологических схем производства УНТ и полупродуктов на их основе весьма разнообразно в связи с большим количеством изменяемых параметров для каждого аппарата и числом возможных структурных соединений аппаратов [14]. На сравнении технической реализуемости и экономической целесообразности

возможных вариантов обычно основан выбор самого оптимального из них.

Это непростая задача даже в случае исчерпывающих сведений о составе, внутренних связях и особенностях физико-химических взаимодействий на стадиях технологической схемы [15]. При поиске путей ее решения целесообразно использовать методологию системного подхода к исследованию сложных и не полностью формализованных систем. Система состоит из множества взаимосвязанных и взаимодействующих аппаратов и представляет собой не просто их совокупность, а особое их соединение, придающее технологической схеме в целом новые качества, которые не могут быть обеспечены изолированным функционированием отдельных аппаратов. На основе системного анализа могут быть успешно осуществлены этапы анализа проблемы, оптимизации конструктивных и режимных параметров технологической схемы производства УНТ и полупродуктов.

Проектирование технологической схемы в этом случае можно разделить на ряд задач [3]:

1) определение внутренней структуры системы производства УНТ, состава ее элементов и видов взаимосвязей между ними для выявления иерархии технологической схемы и формирования базовой схемы;

2) формулирование состава задач оптимизации с целью их распределения по уровням иерархии;

3) установление иерархии технико-экономической информации для определения состава необходимых для оптимизации системы показателей;

4) использование комплекса математических моделей физико-химических взаимодействий в качестве инструмента для решения задач оптимизации основного и вспомогательного аппаратного оформления стадий производства УНТ и полупродуктов.

В результате такого подхода исключается основная трудность оптимизации, связанная с высокой размерностью задачи. При постановке задач оптимизации необходимо выбрать критерий качества, параметры оптимизации, ограничения на эти параметры, методику расчета критериев качества и функций ограничений [16].

В соответствии с постановкой задачи проектирования технологической схемы производства полупродукта на основе УНТ выполнена декомпозиция второго уровня на примере получения углеродных нанотрубок, функционализированных стеаратом титана. Выделены блоки, соответствующие

стадиям: 1) получение катализатора; 2) подготовка углеродсодержащего сырья; 3) синтез УНТ; 4) утилизация газообразных продуктов пиролиза; 5) обработка наноматериалов (очистка, измельчение, классификация, аттестация, и фасовка); 6) окисление УНТ (азотной кислотой для формирования карбоксильных групп), 7) модифицирование поверхности УНТ стеаратом титана.

Стрелками на рис. 1 показаны материальные потоки:

- катализатора со стадии получения катализатора на стадию синтеза УНТ;
- углеродсодержащих веществ со стадии подготовки сырья на стадию синтеза УНТ;
- со стадии синтеза УНТ на стадию утилизации газообразных продуктов пиролиза;
- со стадии синтеза на стадию постсинтезной обработки УНТ (измельчение, гранулирование, удаление катализатора и др.);
- со стадии постсинтезной обработки УНТ на стадию окисления;
- со стадии окисления УНТ на стадию модифицирования их поверхности стеаратом титана.

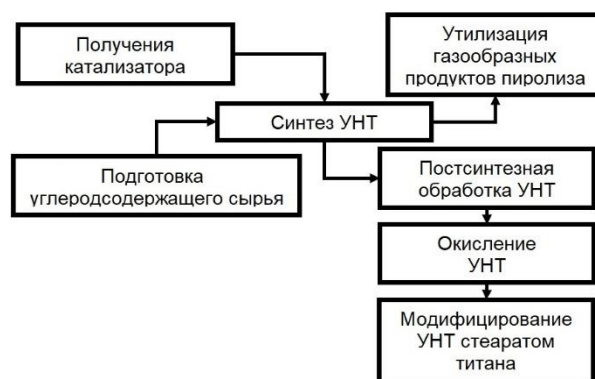


Рис. 1. Второй уровень декомпозиции задачи проектирования производства УНТ

Fig. 1. The second level of decomposition of the task of design for the production of CNT

Кратность материальных потоков напрямую связана с параметрами процессов. Норма расхода катализатора определяется удельных выходом углерода по катализатору:

$$G_k = \frac{W}{(K_y^B + 1)} \cdot \frac{(1 - C_n)}{(1 + X_{COOH})(1 + X_{STi})}, \quad (1)$$

где G_k – расход катализатора; W – мощность проектируемого производства по УНТ, функционализированным стеаратом титана; K_y^B – удельный выход УНТ, кг/кг_(к-ра); C_n – доля потери массы УНТ в результате их окисления; X_{COOH} – доля карбоксильных групп; X_{STi} – доля «привитого» к поверхности УНТ стеарата титана.

Норма расхода углеродсодержащего сырья и материальный поток от стадии синтеза УНТ на стадию утилизации газообразных продуктов пиролиза определяются степенью конверсии:

$$G_C = \frac{W}{c_{УНТ}} \cdot \frac{(1 - C_n)}{(1 + X_{COOH})(1 + X_{STi})}, \quad (2)$$

$$G_p = \frac{W}{(1 - c_{УНТ})} \cdot \frac{(1 - C_n)}{(1 + X_{COOH})(1 + X_{STi})}, \quad (3)$$

где $c_{УНТ}$ – степень конверсии на стадии синтеза УНТ; G_p – расход газообразных продуктов пиролиза, поступающих на стадию утилизации.

Согласно [17-19], в теории принятия решения не существует общей методики выбора критерия оптимальности. В то же время от обоснованности выбора данного критерия зависит успех поиска оптимального решения.

В качестве глобального критерия оптимальности подходит экономический критерий (себестоимость продукции), поскольку в современном обществе при разработке промышленного производства он учитывается в первую очередь. Глобальный критерий оптимальности является совокупностью локальных с учетом норм расхода и соотношения материальных потоков. Глобальный и локальные критерии оптимальности имеют следующий вид:

$$C_k = \sum_i (\Pi_{p_i}^{(b)} N_{p_i}^{(b)} k_1 + \Pi_{p_i} N_{p_i} (1 - k_1)) + \frac{K_{3,k} K_y^B + 1}{\tau_3 W} \cdot \frac{(1 + X_{COOH})(1 + X_{STi})}{(1 - C_n)} + \sum_i (\Pi_{э_{k_i}} N_{э_{k_i}}) + \frac{3 \cdot K_y^B + 1}{W} \cdot \frac{(1 + X_{COOH})(1 + X_{STi})}{(1 - C_n)}, \quad (4)$$

$$C_{C_{xHy}} = \sum_i (\Pi_{c_i}^{(b)} N_{c_i}^{(b)} k_2 + \Pi_{c_i} N_{c_i} (1 - k_2)) + \frac{K_{3,c} c_{УВНМ}}{\tau_3 W} \cdot \frac{(1 + X_{COOH})(1 + X_{STi})}{(1 - C_n)} + \sum_i (\Pi_{э_{c_i}} N_{э_{c_i}}) + \frac{3 \cdot c_{УВНМ}}{W} \cdot \frac{(1 + X_{COOH})(1 + X_{STi})}{(1 - C_n)}, \quad (5)$$

$$C_{CNT} = \frac{C_k W}{K_y^B + 1} \cdot \frac{(1 - C_n)}{(1 + X_{COOH})(1 + X_{STi})} + \frac{C_{C_{xHy}} W}{c_{УВНМ}} \cdot \frac{(1 - C_n)}{(1 + X_{COOH})(1 + X_{STi})} + \frac{K_{3,s}}{\tau_3 W} \cdot \frac{(1 + X_{COOH})(1 + X_{STi})}{(1 - C_n)} + \sum_i \frac{(\Pi_{э_{s_i}} N_{э_{s_i}}) + 3 \cdot (1 + X_{COOH})(1 + X_{STi})}{W (1 - C_n)}, \quad (6)$$

$$C_y = \sum_i (\Pi_{y_i} N_{y_i}) + \frac{K_{3,y} (1 - c_{УВНМ})}{\tau_3 W} \cdot \frac{(1 + X_{COOH})(1 + X_{STi})}{(1 - C_n)} + \sum_i \frac{(\Pi_{э_{y_i}} N_{э_{y_i}}) + 3 \cdot (1 - c_{УВНМ}) \cdot (1 + X_{COOH})(1 + X_{STi})}{W (1 - C_n)} - \frac{\Pi_{гy} c_{гy} + \Pi_{H_2} (1 - c_{гy})}{1 - c_{УВНМ}}, \quad (7)$$

$$C_{оч} = \sum_i (\Pi_{o_i} N_{o_i}) + \frac{K_{3,o}}{\tau_3 W} \cdot \frac{(1 + X_{COOH})(1 + X_{STi})}{(1 - C_n)} + \sum_i (\Pi_{э_{o_i}} N_{э_{o_i}}) + \frac{3}{W} \cdot \frac{(1 + X_{COOH})(1 + X_{STi})}{(1 - C_n)}, \quad (8)$$

$$C_{COOH} = \sum_i (\Pi_{COOH_i} N_{COOH_i}) + \frac{K_{3,COOH}}{\tau_3 W} \cdot \frac{(1 + X_{STi})}{(1 - C_n)} + \sum_i (\Pi_{э_{COOH_i}} N_{э_{COOH_i}}) + \frac{3}{W} \cdot \frac{(1 + X_{STi})}{(1 - C_n)}, \quad (9)$$

$$C_{STi} = \sum_i (\Pi_{STi_i} N_{STi_i}) + \frac{K_{3,STi}}{\tau_3 W} + \sum_i (\Pi_{э_{STi_i}} N_{э_{STi_i}}) + \frac{3}{W}, \quad (10)$$

где C_k , $C_{C_{xHy}}$, C_{CNT} , C_y , $C_{оч}$, C_{COOH} , C_{STi} – соответственно себестоимости получения единицы массы катализатора, подготовки единицы массы углеродсодержащего сырья; синтеза единицы массы УНТ, утилизации единицы массы газообразных продуктов пиролиза, постсинтезной обработкой массы УНТ, окисления УНТ и модифицирования поверхности УНТ стеаратом титана, руб/кг; $\Pi_{p,c,i}^{(b)}$ – соответственно цена реагентов, прошедших рециркуляцию для стадий получения катализатора и подготовки углеродсодержащего сырья; $\Pi_{p,c,o,y,COOH,STi}$ – соответственно цена реагентов для стадий получения катализатора и подготовки углеродсодержащего сырья, постсинтезной обработки УНТ, утилизации газообразных продуктов пиролиза, окисления УНТ и модифицирования поверхности УНТ стеаратом титана; $k_{1,2}$ – доля использования реагентов, прошедших рециркуляцию при получении катализатора и подготовке углеродсодержащего сырья соответственно; N – нормы расхода веществ; K_3 – капитальные затраты на аппаратное оформление стадий; τ_3 – срок эксплуатации технологической схемы производства УНТ; $\Pi_{э_i}$ – цена на энергоносители, текущий ремонт, запасные части; 3 – норма заработной платы; $c_{гy}$ – степень превращения газообразных продуктов пиролиза в технический углерод; $\Pi_{гy,H_2}$ – цена на технический углерод и водород соответственно.

Следовательно, общая себестоимость получения полупродукта на основе УНТ будет складываться из себестоимости синтеза, очистки и модифицирования УНТ и утилизации газообразных продуктов пиролиза (себестоимости получения катализатора и подготовки углеродсодержащих веществ уже включены в себестоимость синтеза УНТ):

$$Cб = C_{CNT} + C_y + C_{оч} + C_{COOH} + C_{STi}. \quad (11)$$

Рассмотрим более подробно материальные потоки этапа модифицирования поверхности нанотрубок стеаратом титана (рис. 2).

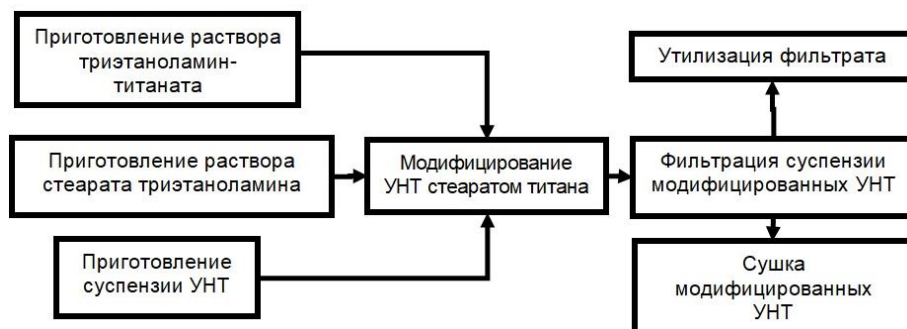


Рис. 2. Структура материальных потоков этапа модифицирования поверхности УНТ стеаратом титана
 Fig. 2. The structure of material flows of stage of the surface modification of carbon nanotubes with titanium stearate

Их анализ показывает, что аппаратно стадии в большинстве позиций совпадают с процессами удаления катализатора из УНТ [3] и жидкофазного окисления нанотрубок [20]. Данный факт позволяет в рамках постановки задачи проектирования химико-технологической схемы рассмотреть вариант совмещенного производства очищенных, карбоксилированных и модифицированных стеа-

ратом титана углеродных нанотрубок с использованием одного набора аппаратного оформления.

МЕТОДИКА ПРОЕКТИРОВАНИЯ

Задача разработки технологической схемы производства УНТ и ее аппаратного оформления в рамках предлагаемой методики декомпозируется на три уровня (рис. 3).

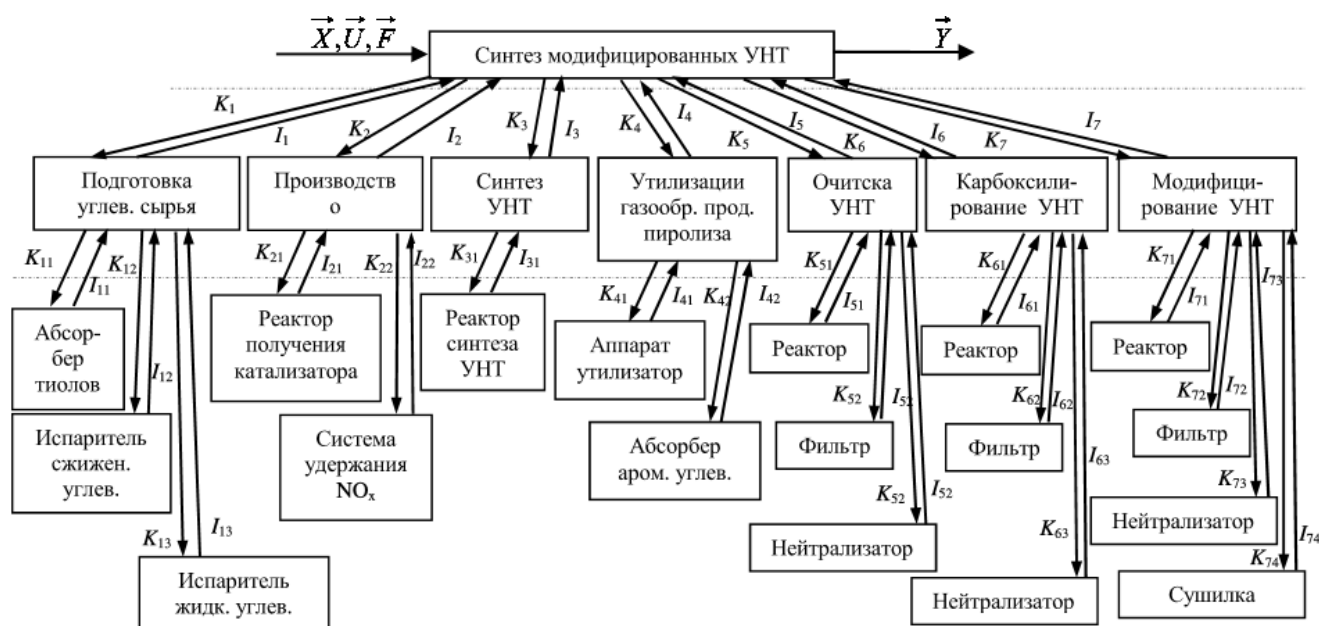


Рис. 3. Декомпозиции задачи разработки основного и вспомогательного оборудования производства УНТ и полупродуктов на их основе

Fig. 3. Decomposition of the problem of development of the main and auxiliary equipment of production of CNT and semi-products on their basis

Первый уровень принимает входной и вырабатывает выходной вектор, а также определяет работу нижнего уровня посредством координирующих и информационных сигналов. Второй – уровень технологических стадий. Третий – уровень технологического оборудования, в котором реализуется соответствующий процесс, например, синтеза УНТ [21].

Каждый нижестоящий уровень формирует свой локальный набор собственных конструктивных (C_{ij}) и режимных (R_{ij}) параметров и вместе с

соответствующим им значением локального критерия оптимизации передает на верхний уровень, который обрабатывает полученные данные и при необходимости изменяет условия для нижних уровней посредством координирующих сигналов. Самый верхний уровень вырабатывает выходной вектор \vec{Y} и координационные сигналы на основе входного \vec{X} , управляющего \vec{U} векторов, вектора возмущения \vec{F} и информационных векторов I_i

нижних уровней. Процесс повторяется до тех пор, пока глобальный критерий оптимизации не достигнет своего экстремума. Результатом решения явля-

ется набор конструктивных и режимных параметров всех элементов технологической схемы.

Векторы, представленные на рис. 3, имеют следующий вид:

$$Y = \{C\bar{b}, C_{ij}, R_{ij}\}; X = \{W, K_{УНТ}, M\}; U = \{C_{C_xH_y}\}; F = \{\bar{C}, K_s\}; \quad (12)$$

$$K_1 = \{M, C_{C_xH_y}, K_s, K_{УНТ}, R_{31}, \bar{C}\}; I_1 = \{C\bar{b}_1, C_{1j}, R_{1j}\}; \quad (13)$$

$$K_2 = \{M, K_s, K_{УНТ}, R_{31}, \bar{C}\}; I_2 = \{C\bar{b}_2, C_{2j}, R_{2j}, S_k\}; \quad (14)$$

$$K_3 = \{W, C_{C_xH_y}, S_k, K_{УНТ}, M, R_{1j}, R_{2j}, \bar{C}\}; I_3 = \{C\bar{b}_3, C_{3j}, R_{3j}\}; \quad (15)$$

$$K_4 = \{R_{31}, \bar{C}\}; I_4 = \{C\bar{b}_4, C_{4j}, R_{4j}\}; \quad (16)$$

$$K_5 = \{R_{31}, K_{УНТ}, \bar{C}\}; I_5 = \{C\bar{b}_5, C_{5j}, R_{5j}\}; \quad (17)$$

$$K_6 = \{R_{31}, R_{5j}, K_{УНТ}, \bar{C}\}; I_6 = \{C\bar{b}_6, C_{6j}, R_{6j}\}; \quad (18)$$

$$K_7 = \{R_{31}, R_{6j}, K_{УНТ}, \bar{C}\}; I_7 = \{C\bar{b}_7, C_{7j}, R_{7j}\} \quad (19)$$

где $C\bar{b}$ – себестоимость; W – мощность производства; $K_{УНТ}$ – набор качественных характеристик УНТ; $\vec{C}_{C_xH_y}$ – состав исходных углеводородов; \bar{C} – цены на материалы, сырье, энергоресурсы и услуги; K_s – набор показателей качества сырья; M – показатель морфологии УНТ.

Таким образом, задача разработки аппаратного оформления производства модифицированных стеаратом титана УНТ сводится к определению основных конструктивных (C_{ij}) и режимных (R_{ij}) параметров оборудования технологической схемы, при которых глобальный критерий оптимальности достигает своего минимума:

$$C\bar{b} \rightarrow \min, \quad (20)$$

При выполнении условий:

$$Y = F(X, U, F, I_{ij}), \quad I_{ij} = F_{ij}(K_{ij}(X, U, F, I_{ij})); \quad (21)$$

$$C_{ij} \in \Theta_C; R_{ij} \in \Theta_R. \quad (22)$$

$$C_{5q} = C_{6q} = C_{7q}; \quad q = 1, 2, 3.; \quad (23)$$

Учет условия (23) позволяет, в рамках решения задачи проектирования химико-технологической схемы, подобрать аппаратное оформление, удовлетворяющее условиям совмещенной наработки очищенных от катализатора, карбокси-

лированных и модифицированных стеаратом титана углеродных нанотрубок.

ВЫВОДЫ

В рамках данной работы предложен общий подход к проектированию сложного технологического оборудования для получения углеродных нанотрубок и полупродуктов на их основе на примере УНТ, модифицированных стеаратом титана. Использованный подход основан на положениях системного анализа и теории оптимального проектирования. Выполнена трехуровневая декомпозиция технологической схемы производства нанотрубок и полупродуктов на их основе. Выделены семь основных стадий производства. Проанализированы материальные потоки производства УНТ и стадии модифицирования поверхности УНТ стеаратом титана. Сформулированы глобальный и локальные экономические критерии оптимальности. Введены условия расчета оборудования постсинтезной обработки, окисления и модифицирования углеродных нанотрубок стеаратом титана из соображения совмещенной реализации данных стадий в одном и том же аппаратном оформлении.

ЛИТЕРАТУРА

1. **De Volder M.F.L., Tawfick S.H., Baughman R.H., Hart A.J.** Carbon nanotubes: present and future commercial applications. *Science*. 2013. V. 339. P. 335-339. DOI: 10.1126/science.1222453.
2. **Sahoo N.G., Rana S., Cho J.W., Li L., Chan S.H.** Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Progr. Polymer Sci.* 2010. V. 35. P. 837-867. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.03.002.
3. **Рухов А.В.** Процессы и реакционное оборудование производства углеродных наноматериалов. М.: Академия Естествознания. 2013. 134 с.
4. **Rakov E.G.** Preparation of thin carbon nanotubes by catalytic pyrolysis on a support. *Russ. Chem. Rev.* 2007. V. 76. P. 1-22. DOI: 10.1070/RC2007v076n01ABEH003641.

REFERENCES

1. **De Volder M.F.L., Tawfick S.H., Baughman R.H., Hart A.J.** Carbon nanotubes: present and future commercial applications. *Science*. 2013. V. 339. P. 335-339. DOI: 10.1126/science.1222453.
2. **Sahoo N.G., Rana S., Cho J.W., Li L., Chan S.H.** Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Progr. Polymer Sci.* 2010. V. 35. P. 837-867. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.03.002.
3. **Rukhov A.V.** Processes and reaction equipment for the production of carbon nanomaterials. M.: Akademiya Estestvoznaniya. 2013. 134 p. (in Russian).
4. **Rakov E.G.** Preparation of thin carbon nanotubes by catalytic pyrolysis on a support. *Russ. Chem. Rev.* 2007. V. 76. P. 1-22. DOI: 10.1070/RC2007v076n01ABEH003641.

5. **Bobrinetskii I.I., Nevolin V.K., Simunin M.M.** Production of carbon nanotubes by catalytic gas-phase pyrolysis of ethanol. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2007. V. 41. N 5. P. 639-643. DOI: 10.1143/S0040579507050326.
6. **Аладинский А.А., Рухов А.В., Туголуков Е.Н., Дьячкова Т.П.** Совершенствование процессов и аппаратного оформления синтеза углеродных наноматериалов «Таунит». *Вестн. ТГТУ.* 2014. Т. 20. № 3. С. 572-578.
7. **An J., Zhan Z., Zheng L.** Controllable Synthesis of Carbon Nanotubes. *Industrial Applications of Carbon Nanotubes.* 2016. P. 1-45. DOI: 10.1016/B978-0-323-41481-4.00001-0.
8. **Дьячкова Т.П., Рухов А.В., Туголуков Е.Н., Аладинский А.А.** Кинетические особенности синтеза углеродных нановолокон методом газофазного химического осаждения Наноструктуры в конденсированных средах: сб. ст. Междунар. конф. «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах». Минск: Изд-во Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси. 2014. С. 106-109.
9. **Rukhov A., Tugolukov E., Juboori S., Brankin K., Rukhov A.** Mathematical modeling of alkyde resin paint modified by carbon nanotubes. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* 2018. 1084. P. 012003. DOI:10.1088/1742-6596/1084/1/012003.
10. **Ткачев А.Г., Таров Д.В., Таров В.П., Шубин И.Н.** Технологические основы функционализации многостенных углеродных нанотрубок стеаратом титана для последующего производства композитов. *Вестн. ТГТУ.* 2016. Т. 22. № 3. С. 501-509. DOI: 10.17277/vestnik.2016.03.
11. **Dyachkova T., Burakova E., Tarov D., Khan Y., Chapaksov N., Galunin E., Alekseev S., Tkachev A.** Modification of Oil Compositions with Carbon Nanomaterials. *AIP Conference Proceedings.* 2018. V. 2041. P. 020008. DOI: 10.1063/1.5079339.
12. **Rukhov A., Dyachkova T., Tugolukov E., Besperstova G.** Macrokinetics of carbon nanotubes synthesis by the chemical vapor deposition method. *AIP Conference Proceedings.* 2017. V. 1899. P. 020019. DOI: 10.1063/1.5009844.
13. **Das R., Das Tuhi S.** Carbon nanotubes synthesis. *Carbon Nanostructures.* 2018. P. 27-84 DOI: 10.1007/978-3-319-95603-9_3.
14. **Chen Q., Grossmann I.E.** Recent developments and challenges in optimization-based process synthesis. *Ann. Rev. Chem. Biomolec. Eng.* 2017. V. 8. P. 249-283. DOI: 10.1146/annurev-chembioeng-080615-033546.
15. **Борисенко А.Б., Карпушкин С.В.** Иерархия задач аппаратного оформления технологических систем многоассортиментных химических производств. *Изв. РАН. Теория и системы управления.* 2014. № 3. С. 113-123. DOI: 10.7868/S0002338814030044.
16. **Карпушкин С.В., Краснянский М.Н., Борисенко А.Б.** Оптимизация функционирования оборудования действующего многоассортиментного производства при реализации заказа на выпуск нового продукта. *Вестн. ТГТУ.* 2016. Т. 22. № 2. С. 238-254. DOI: 10.17277/vestnik.2016.02.pp.238-254.
17. **Самойлов Н.А.** Моделирование в химической технологии и расчет реакторов. М.: Монография. 2005. 112 с.
18. **Закгейм А.Ю.** Введение в моделирование химико-технологических процессов. М.: Химия. 1982. 288 с.
19. **Гартман Т.Н., Клущин Д.В.** Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов. М.: Академкнига. 2006. 416 с.
20. **Дьячкова Т.П., Ткачев А.Г.** Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. М.: Спектр. 2013. 152 с.
21. **Рухов А.В.** Основные процессы синтеза углеродных нанотрубок методом газо-фазного химического осаждения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. Вып. 9. С. 117-121.
5. **Bobrinetskii I.I., Nevolin V.K., Simunin M.M.** Production of carbon nanotubes by catalytic gas-phase pyrolysis of ethanol. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2007. V. 41. N 5. P. 639-643. DOI: 10.1143/S0040579507050326.
6. **Aladinskiy A.A., Rukhov A.V., Tugolukov E.N., Dyachkova T.P.** Process improvement and equipment design of carbon nanomaterial "Taunit" Synthesis. *Vest.TSTU.* 2014. V. 20. N 3. P. 572-578 (in Russian).
7. **An J., Zhan Z., Zheng L.** Controllable Synthesis of Carbon Nanotubes. *Industrial Applications of Carbon Nanotubes.* 2016. P. 1-45. DOI: 10.1016/B978-0-323-41481-4.00001-0.
8. **Dyachkova T.P., Rukhov A.V., Tugolukov E.N., Aladinskiy A.A.** Kinetic features of carbon nanofibers synthesis by gas-phase chemical deposition. Nanostructures in condensed media: Coll. of presentations Conf. "Fullerenes and nanostructures in condensed media". – Minsk: A.V. Lykov Institute for Heat and Mass Transfer of the National Academy of the Republic of Belarus. 2014. P. 106-109 (in Russian).
9. **Rukhov A., Tugolukov E., Juboori S., Brankin K., Rukhov An.** Mathematical modeling of alkyde resin paint modified by carbon nanotubes. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* 2018. 1084. P. 012003. DOI:10.1088/1742-6596/1084/1/012003.
10. **Tkachev A.G., Tarov D.V., Tarov V.P., Shubin I.N.** Technological bases of functionalization of multiwalled carbon nanotubes by titanium stearate for subsequent production of composites. *Vest. TSTU.* 2016. V. 22. N 3. P. 501-509 (in Russian). DOI: 10.17277/vestnik.2016.03.
11. **Dyachkova T., Burakova E., Tarov D., Khan Y., Chapaksov N., Galunin E., Alekseev S., Tkachev A.** Modification of Oil Compositions with Carbon Nanomaterials. *AIP Conference Proceedings.* 2018. V. 2041. P. 020008. DOI: 10.1063/1.5079339.
12. **Rukhov A., Dyachkova T., Tugolukov E., Besperstova G.** Macrokinetics of carbon nanotubes synthesis by the chemical vapor deposition method. *AIP Conference Proceedings.* 2017. V. 1899. P. 020019. DOI: 10.1063/1.5009844.
13. **Das R., Das Tuhi S.** Carbon nanotubes synthesis. *Carbon Nanostructures.* 2018. P. 27-84 DOI: 10.1007/978-3-319-95603-9_3.
14. **Chen Q., Grossmann I.E.** Recent developments and challenges in optimization-based process synthesis. *Ann. Rev. Chem. Biomolec. Eng.* 2017. V. 8. P. 249-283. DOI: 10.1146/annurev-chembioeng-080615-033546.
15. **Borisenko A.B., Karpushkin S.V.** Hierarchy of tasks of hardware design of technological systems of multi-assortment chemical productions. *Izv. RAN. Teor. Sist. Uprav.* 2014. N 3. P. 113-123 (in Russian). DOI: 10.7868/S0002338814030044.
16. **Karpushkin S.V., Krasnyansky M.N., Borisenko A.B.** Optimization of existing equipment for multiproduct batch [plants in new product release. *Vest. TSTU.* 2016. V. 22. N 2. P. 238-254 (in Russian). DOI: 10.17277/vestnik.2016.02.pp.238-254.
17. **Samoilov N.A.** Modeling in chemical engineering and calculation of reactors. М.: Монография. 2005. 112 p. (in Russian).
18. **Zakgeim A.Y.** Introduction to modeling of chemical and technological processes. М.: Khimiya. 1982. 288 p. (in Russian).
19. **Gartman T.N., Klushin D.V.** Bases of computer simulation of chemical processes. М.: Akademkniga. 2006. 416 p. (in Russian).
20. **Dyachkova T.P., Tkachev A.G.** Methods of functionalization and modification of carbon nanotubes. М.: Spektr. 2013. 152 p. (in Russian).
21. **Rukhov A.V.** Basic processes of synthesis of carbon nanotubes with method of chemical gas-phase deposition. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 9. P. 117-121 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 13.12.2018

Принята к опубликованию (Accepted) 29.01.2019