

## Автоматизированная система управления технологическим модулем синтеза модифицированных растворов наноразмерных частиц металлов

Д. Б. Воробьева, Е. П. Золотухин, А. И. Федоров, А. Н. Гусельникова, С. В. Межуев\*

Конструкторско-технологический институт вычислительной техники СО РАН, 630090, Новосибирск, Россия

\*Закрытое акционерное общество "Центр новых технологий и бизнеса", 115035, Москва, Россия

---

С целью получения модифицирующих растворов наночастиц серебра и меди, которые в дальнейшем будут использоваться для обработки натуральных волокнистых материалов и изделий из них, предложена система управления технологическим модулем их получения путем химического восстановления и стабилизации в растворе ионов металлов. Описаны технологический процесс, структура системы и программное обеспечение.

**Ключевые слова:** обработка текстильных и обувных материалов, получение модифицирующих растворов наночастиц серебра и меди, химический синтез, АСУ.

We propose the technological module control system for obtaining the modifying solutions of silver and copper nanoparticles by chemical reduction and stabilization in the solution of metal ions. The solutions obtained will be used in the future for processing natural fibrous materials and products of them. The paper describes technological process, the system structure and the software.

**Key words:** processing textile and footwear materials, obtaining the modifying solutions of silver and copper nanoparticles, chemical synthesis, automated control system.

**Введение.** Наночастицы серебра обладают бактерицидными свойствами и способны уничтожить более 650 видов бактерий, вирусов и даже некоторые виды грибов. При таком применении важно учитывать различие в токсичности соединений серебра для низших форм жизни (одноклеточные, бактерии, грибы, вирусы и т. д.) и для высших организмов (животные, человек), достигающее 5–6 порядков (различия в 100 000 и даже в 1 млн раз). Иными словами, концентрации соединений серебра, летальные для микроорганизмов, практически безвредны для животных и человека [1]. Медь в наноразмерном состоянии также обладает бактерицидными свойствами и, кроме того, оказывает кардиопротекторное действие на организм человека.

Известно, что текстильные материалы, модифицированные наночастицами серебра и меди, приобретают антимикробные свойства. Поскольку текстильные и обувные материалы являются своеобразным "депо" микроорганизмов и спор грибов, а 40 % обменных процессов человека происходит через кожу, модифицирование одежды и внутреннего пространства обуви частицами металлов позволяет улучшить гигиенические свойства одежды и обуви при сохранении других эксплуатационных характеристик.

Сказанное выше определяет актуальность разработки технологии обработки текстильных и обувных материалов нанодисперсиями металлов, выполняемой по государственному контракту № 02.523.11.3012 между Федеральным агентством по науке и инновациям и группой организаций включая Конструкторско-технологический институт вычислительной техники СО РАН по теме "Создание технологии обработки натуральных волокнистых материалов и изделий из них, обеспечивающей высокие защитные свойства при воздействии биологически активных сред".

Проект предусматривает выполнение работ как по созданию технологии обработки широкого ассортимента изделий легкой промышленности на основе натурального волокнистого сырья (кожа, натуральный мех, текстильные полотна из натуральных волокон и их смесок, а также изделий из них), так и для получения перспективного ассортимента продукции, обладающей защитными свойствами при воздействии биологически активных сред (микробов, вирусов, бактерий, грибов, водорослей, моллюсков, слизней, червей и т. п.). Данная технология должна обеспечить новые потребительские характеристики материалов (антимикробность, противогнилостность, антисептичность, биоцидность и т. д.) за счет использования модифицирующих растворов наночастиц металлов (НЧМ) – серебра, меди, биметаллов и синергетических эмульсионных систем на их основе.

В Конструкторско-технологическом институте вычислительной техники СО РАН разработана система управления технологическим модулем (ТМ) производства модифицирующих растворов наночастиц серебра и меди путем химического восстановления и стабилизации в растворе ионов металлов. В дальнейшем полученные растворы предполагается использовать в традиционных для легкой промышленности производственных процессах обработки натуральных волокнистых материалов и изделий из них.

**Описание технологического процесса.** Технологический модуль химического синтеза разрабатывался согласно техническому заданию [2] с целью получения модифицирующих растворов наноразмерных частиц металлов со следующими характеристиками: оптическая плотность раствора – 0,1–4,0 А; размер частиц металла –  $1(10) \div 150$  нм; форма частиц металла сферическая, эллипсоидная; концентрация (содержание) металла в препарате в пересчете на г-ион – 100–1000 ppm; природа наноразмерных частиц – металлические-биметаллические частицы.

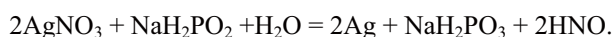
На основе предварительных исследований и патентного поиска среди существующих химических способов получения наночастиц серебра и меди [1, 3–9] выбран метод с химическим восстановлением и стабилизацией смеси поливинилпирролидона (ПВП) с гипофосфитом натрия. Выбор этих компонентов синтеза наночастиц серебра обусловлен их низким токсическим действием на организм человека [10].

Для получения наночастиц металлов (серебра и меди) разработана и изготовлена реакторная установка, схема которой показана на рис. 1. Согласно технологической инструкции [11] установка содержит три мерника для получения предварительных растворов и один реактор для смешивания полученных растворов и проведения окончательной реакции.

Способ получения наноструктурных металлических частиц серебра включает следующие основные операции: приготовление водного раствора поливинилпирролидона (ПВП); приготовление водного раствора гипофосфита натрия; смешение растворов ПВП и гипофосфита натрия; приготовление водного раствора соли металла – азотно-кислого серебра; получение кластерных частиц серебра.

Приготовленные в первом и втором мерниках по технологической инструкции растворы ПВП и гипосульфита натрия смешивают в реакторе. В третьем мернике готовят раствор азотнокислого серебра. Готовый раствор азотнокислого серебра при интенсивном перемешивании вливают в реактор химического синтеза, содержащий раствор стабилизатора ПВП с восстановителем  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ .

При этом идет процесс образования кластеров серебра:



Образующиеся кластерные частицы серебра очень активны и сразу взаимодействуют с полимером-поливинилпирролидоном, в избытке содержащимся в растворе. Это взаимодействие стабилизирует наночастицы серебра. Размер наночастиц определяется размерами микрокапли, в которой протекает химическая реакция, средний размер частиц серебра составляет  $1,7 \div 2,0$  нм. Окончание процесса кластерообразования определяют качественной капельной пробой на отсутствие ионов серебра в растворе. По завершении процесса в реактор доливают дистиллированную воду до требуемого по технологической инструкции количества. Полученный готовый раствор переливается в емкость из непрозрачного инертного материала, закрывается и хранится в прохладном темном месте.

Для приготовления нанокластеров  $\text{Ag} + \text{Cu}$  используется та же технология, что и для приготовления нанокластеров серебра. В качестве стабилизатора при получении нанокластеров как серебра, так и меди, может быть использован ПВП. Для меди можно также использовать соли поливинилпирролидина, например паратолюолсульфонаты или трибромиды. В качестве восстановителя для меди используется борогидрид натрия. Вместо азотнокислого серебра используется сульфат меди. Технологическая схема получения нанокластеров меди включает стандартный процесс восстановления соли меди восстановителем в присутствии стабилизатора – поликатиона или неионогенного полимера и заранее синтезированных нанокластеров серебра, выполняющих роль инициатора процесса с возможным автокаталитическим эффектом. Одновременно серебряная кластерная фракция служит диспергированной гетерогенной матрицей осаждения вновь образующихся наночастиц с переходом в сметанную биметаллическую форму.

Несмотря на кажущуюся простоту технологический процесс (ТП) получения наночастиц металлов имеет свои особенности.

Во-первых, во время процесса образования наночастиц отсутствует контроль их размера, т. е. качества получаемого продукта. Контроль размера наночастиц металлов выполняется лишь после окончания процесса любым

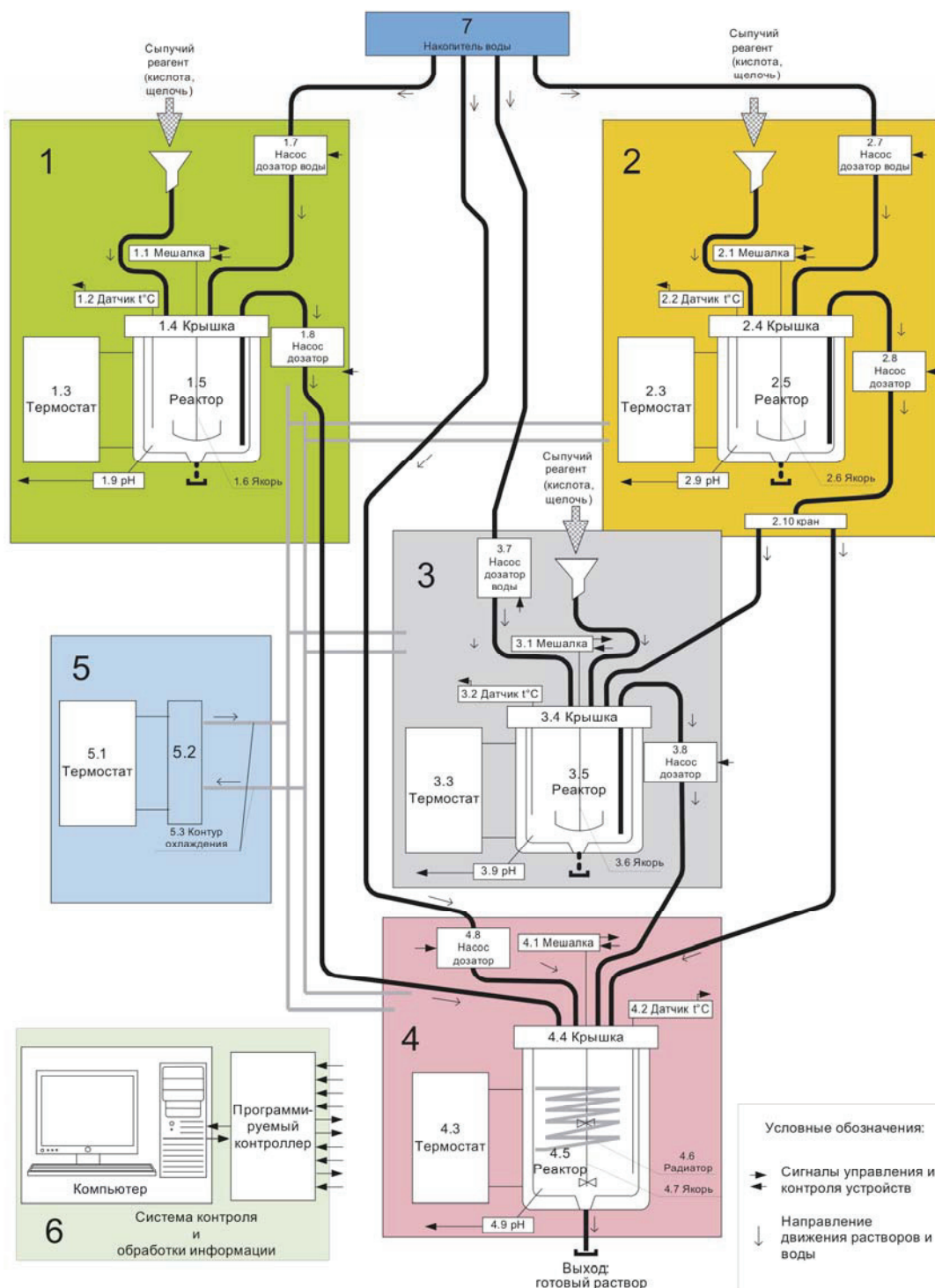


Рис. 1. Схема реакторной установки для получения раствора наночастиц металлов:  
 1 – мерник 1, 2 – мерник 2, 3 – мерник 3, 4 – главный реактор, 5 – термостат водоподготовки,  
 6 – система контроля и обработки информации, 7 – накопитель воды

известным способом: электронной микроскопией, методом малоуглового рентгеновского рассеяния, электронной спектроскопией и т. д.

Во-вторых, в силу первой причины процесс получения наночастиц не исследован полностью при различных режимах работы установки. На течение процесса (скорость образования, установление стабилизации требуемого размера наночастиц) оказывает влияние набор параметров, значения которых меняются во времени в зависимости

от значения других параметров или по определенной программе. Это температура и давление в реакторе, температура в охлаждающей рубашке, скорость перемешивания компонентов, концентрация растворов, уровень кислотности среды, длительность и мощность ультразвукового излучения в реакторе. Такое многообразие возможных процессов получения наночастиц металлов требует проведения огромного числа экспериментов, с помощью которых "нащупывают" зависимости результатов конечного продукта от динамики параметров, участвующих в технологическом процессе. Это требует, в свою очередь, организации эффективного хранения данных о процессе – ведения базы данных.

В-третьих, управление параметрами установки должно быть удобным, наглядным, а все действия оператора должны протоколироваться. Это требует использования в технологической установке автоматизированного рабочего места (АРМ) оператора со средствами управления и отображения информации.

В-четвертых, технологические процессы, протекающие в реакторной установке, имеют большую инерционность, например для установления температуры или концентрации раствора в реакторе и оптимального управления этими процессами требуется включение заранее рассчитанного управляющего воздействия требуемого значения и в заданный момент времени.

Указанные и другие особенности технологического процесса получения НЧМ выдвигают задачу построения системы управления этим процессом наилучшим образом.

**Структура автоматизированной системы управления технологическим модулем синтеза наноразмерных частиц металлов (АСУ ТМ СНЧМ).** Система построена по модульному принципу, обеспечивающему взаимозаменяемость однотипных составных частей, и включает сервисные технические и программные средства, необходимые для проверки и обслуживания в процессе эксплуатации. Система является единой функционально завершенной информационно управляющей системой, включающей взаимно совместимые системы технических и программных средств, а также средства обслуживания и обеспечения работоспособности. Структура системы обеспечивает универсальность и имеет возможность количественного и качественного расширения функций по отношению к проектному варианту. Архитектура АСУ ТМ СНЧМ представляет собой трехуровневую систему (рис. 2).

Нижний уровень – это территориально распределенные датчики и исполнительные механизмы, подключенные по интерфейсам RS-232, RS-485, Ethernet или USB к модулям ввода-вывода фирмы ICP DAS или к удаленным модулям УСО, и соединенные локальной сетью с программируемым контроллером Wincon-8746.

Параллельная шина позволяет установить модули ввода-вывода (АЦП, ЦАП, изолированные и неизолированные модули дискретного ввода-вывода, модули реле) ICP CON 8xxx с частотой сбора от 10 Гц до 10 кГц.

Средний уровень – это уровень контроллера Wincon-8746 на базе RISC-процессора "Intel StrongARM" 203 МГц [12] под операционной системой реального времени Windows CE.net 4.0, на котором исполняется программное обеспечение, разработанное с помощью среды ICS Triplex ISaGRAF v3.55 Workbench и обеспечивающее решение следующих задач: сбор и предварительная обработка информации с датчиков и исполнительных механизмов; управление исполнительными механизмами; самодиагностика контроллера и сети; обмен данными с верхним уровнем по протоколу ModBUS; автоопределение технологического оборудования.

Верхний уровень – АРМ оператора-технолога с программным обеспечением, разработанным с помощью инструментального средства Indusoft Web Studio Version 6.1 SP4, и выполняющееся под операционной системой Windows XP/NT/2003, что позволяет контролировать и управлять технологическим процессом. На данном уровне реализуются следующие задачи:

- дистанционное управление технологическим оборудованием;

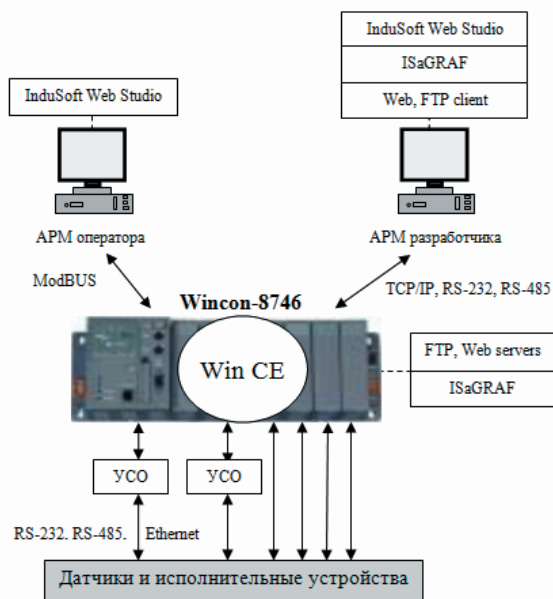


Рис. 2. Архитектура АСУ ТМ СНЧМ

- обмен данными со средним уровнем по протоколу ModBUS;
- визуализация технологического процесса с помощью графического интерфейса в виде мнемонических схем установки в целом и ее составных частей;
- сигнализация и оповещение оператора;
- ведение журнала сообщений;
- архивация данных;
- формирование графиков параметров ТП на основе текущих и архивных данных;
- авторизация и контроль доступа;
- сохранение методики эксперимента и воспроизведение в автоматическом режиме записанного эксперимента;
- конфигурация технологического модуля;
- функционирование средств разработки программных модулей системы автоматизации.

Передача данных между средним и верхним уровнями осуществляется посредством протокола ModBUS поверх TCP/IP (Transmission Control Protocol/Internet Protocol).

Для обеспечения бесперебойной работы комплекса используются источники бесперебойного питания ИБП APC Smart-UPS мощностью не менее 1 кВт, гарантирующие работоспособность средств вычислительной техники при постепенном или скачкообразном изменении напряжения питающей сети от 187 до 242 В.

**Программное обеспечение среднего уровня.** Программное обеспечение среднего уровня, разработанное с помощью среды IsaGRAF WorkBench 3.55, осуществляет параллельную работу с исполнительными механизмами технологического модуля, такими как мешалки, насосы, термостаты и пр. Данные устройства подключаются к контроллеру через модули I-8014, I-8044 по протоколам RS-232, RS-485 соответственно. Датчик pH подключается через модуль аналоговых сигналов I-8017h.

Программа проводит постоянный опрос подключенных исполнительных механизмов (сбор необходимой текущей информации, контроль режимов работы и связи с оборудованием). При поступлении сигналов с верхнего уровня соответствующие управляющие команды выдаются оборудованию. Перед началом эксперимента выполняется автоопределение оборудования – оператору предоставляется наглядная информация, какое устройство (мешалка, насос, термостат) подключено к каждому COM-порту контроллера.

Интегрированные средства поддержки ISaGRAF всех пяти языков программирования логических контроллеров в соответствии со стандартом IEC-1131-3 (SFC (Sequential Function Charts, или Grafset), FBD (Function Block Diagrams), LD (Ladder Diagrams), ST (Structured Text), IL (Instruction List)), протоколов PROFIBUS и MODBUS, RS-232, RS-422, RS-485, CL позволяют получать качественный программный продукт, независимость от аппаратно-программной платформы, а также значительно сокращают время разработки программного обеспечения [13].

Открытость как инструментальных средств, так и внутренних структур данных прикладной задачи, возможность связи ISaGRAF с любой системой визуализации и управления данными (SCADA-системы) по протоколу MODBUS дают дополнительную гибкость системы [14, 15].

**Программное обеспечение верхнего уровня.** Верхний уровень системы предоставляет оператору удобный пользовательский интерфейс, разработанный с помощью среды Indusoft Web Studio v6 SP 4, и возможность управления технологическим процессом на каждом этапе.

Управление технологическим оборудованием осуществляется как с главной мнемосхемы (рис. 3), отражающей наглядную информацию о состоянии оборудования и структуре ТМ, так и с мнемосхемы, соответствующей определенному этапу технологического процесса (мерники 1, 2, 3 или главный реактор), где оператору предоставляется более детальная информация о текущем состоянии оборудования и широкие возможности управления ТП (рис. 4). Это позволяет модифицировать и настраивать технологический процесс на более эффективное протекание в промышленной эксплуатации.

Щелчком левой кнопки мыши по изображению технологического оборудования на главной мнемосхеме вызывается малоформатное окно (рис. 5) с основными параметрами и командами управления объектом.

Для оповещения пользователя об ошибках, ходе ТП, действиях системы и аварийных ситуациях используются журнал сообщений и нижняя строка сигнализации на каждой мнемосхеме, отображающая два последних сообщения.

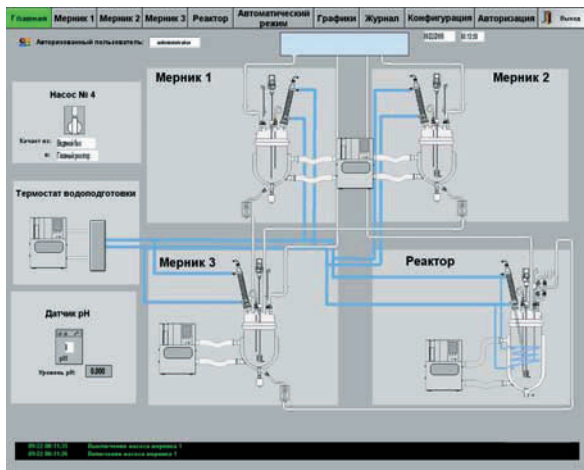


Рис. 3. Главная мнемосхема АРМ оператора

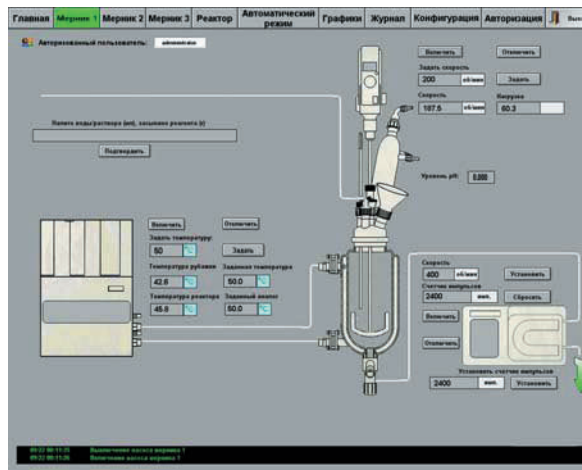


Рис. 4. Мнемосхема мерника 1

База данных системы автоматизации, разработанная на основе встроенных средств пакета Indusoft Web Studio [16, 17], содержит более 300 объектов и позволяет сохранять все необходимые данные об эксперименте. Таким образом, отработанные и записанные методики могут быть в точности воспроизведены в автоматическом режиме в процессе производства. Также на основе архивных данных можно построить графики параметров ТП или просмотреть журнал сообщений.

Подсистема администрирования контролирует действия и допуск пользователя к ресурсам системы в зависимости от его прав, установленных администратором. В случае произошедшего события (операция ТП, аварийная ситуация и т.д.) в журнале сообщений и базе данных фиксируется имя оператора, авторизованного на тот момент. Средства Indusoft Web Studio позволяют создавать неограниченное число групп доступа с установленными правами и пользователей, принадлежащих к той или иной группе [16, 17].

Подсистема конфигурации предоставляет возможность выбрать параметры подключения оборудования, соединения мерников для каждого насоса (откуда и куда качает) и проч., что позволяет значительно отклониться от выбранной схемы ТП.

АСУ ТМ СНЧМ универсальна и может быть использована для получения и других веществ.

**Заключение.** Рассмотренная система позволяет широко исследовать и контролировать технологический процесс синтеза модифицированных растворов наноразмерных частиц металлов, так как обладает следующими особенностями:

- тонкая настройка технологического процесса вследствие большого набора команд управления, параметров оборудования и конфигурации ТМ;
- визуализация и отображение параметров как всего технологического процесса, так и отдельных его этапов;
- удобный пользовательский интерфейс;
- хранение и ведение технологических баз данных;
- фиксирование в журнале всех операций технологического процесса включая производимые оператором вручную;



Рис. 5. Малоформатное окно управления мешалки мерника 1

- запись отработанной методики в базу данных с сохранением времени и параметров операции и воспроизведение сохраненного эксперимента в автоматическом режиме;
- возможность отслеживать изменение текущих и архивных параметров технологического процесса в графическом виде.

В настоящее время предлагаемая автоматизированная система управления технологическим модулем синтеза модифицированных растворов наноразмерных частиц металлов находится на этапе опытной эксплуатации. Предполагается также дальнейшее развитие системы.

### Список литературы

1. ПОМОГАЙЛО А. Д. Полимер – иммобилизованные наноразмерные и кластерные частицы // Успехи химии. 1997. Т. 66, № 8. С. 750.
2. Техническое задание по государственному контракту между ЗАО "Центр новых технологий и бизнеса" и Федеральным агентством по науке и инновациям № 02.523.11.3012 на выполнение работ по теме "Создание технологии обработки натуральных волокнистых материалов и изделий из них, обеспечивающей высокие защитные свойства при воздействии биологически активных сред", М.: Минобрнауки, 2007.
3. ТОПОРКОВ А. В. и др. Способ получения наноструктурных металлических частиц // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70, № 10. С. 1794.
4. ПИЛЕНИ М. и др. Наноразмерные частицы в коллоидных системах. Лангмюр. 1997. Т. 13. С. 326.
5. БУТЕНКО Л. В. и др. Атомы, молекулы и кластеры. М.: Б. и., 1990. Т. 17. С. 283.
6. ПОМОГАЙЛО А. Д., РОЗЕНБЕРГ А. С., УФЛЯНД И. Е. Наночастицы полимеров в металлах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. М.: Химия, 2000.
7. EDELSTEIN A. S., SAMMARATA R. C. Nanomaterials: synthesis, properties and applications // Bristol; Philadelphia: Inst. Phys. Publ. 1998.
8. Пат. № RU2147487 Способ получения наноструктурных металлических частиц / Е. М. Егорова, А. А. Ревина, В. С. Кондратьева. Оpubл. 20.04.2000. Приоритет 01.07.1999.
9. Пат. № RU2322327 Препарат наноструктурных частиц металлов и способ его получения. / А. А. Ревина. Оpubл. 27.07.2007. Приоритет 19.01.2006.
10. Лекарственные препараты в России: Справ. Видаль – 2008. 14-е изд., М.: Б. и., 2008.
11. БАРАНОВ В. Д. и др. Технологическая инструкция синтеза наноразмерных частиц серебра и серебра-меди. М.: ЗАО "Центр новых технологий и бизнеса", 2008.
12. <http://www.icpdas.com/>.
13. ЛЮБАШИН А. Н. Что такое ISaGRAF? // Мир компьютерной автоматизации on-line. 1995. № 2. [Электрон. ресурс]. <http://www.mka.ru/?p=40583>.
14. ISaGRAF V3.3. Руководство пользователя. М.: Научилус, 1998.
15. <http://www.isagraf.com/index.htm>.
16. Indusoft web studio users guide and technical reference manual for indusoft web studio Version 6.1 SP4. InduSoft, 2007.
17. <http://www.InduSoft.com/>.

*Воробьева Дарья Борисовна – мл. науч. сотр. Конструкторско-технологического ин-та  
вычисл. техники СО РАН; e-mail: vorobyeva.darya@gmail.com*

*Гусельникова Анна Николаевна – мл. науч. сотр. Конструкторско-технологического ин-та  
вычисл. техники СО РАН; e-mail: guselnikova@list.ru*

*Золотухин Евгений Павлович – канд. техн. наук, доцент, зам. директора Конструкторско-  
технологического ин-та вычисл. техники СО РАН; тел. (383) 330-90-61; e-mail: zep@kti.nsc.ru*

*Межуев Сергей Валентинович – исполнительный директор ЗАО "ЦНТБ";  
тел. (495) 951-10-20; e-mail: svm@cntb.ru*

*Федоров Алексей Игоревич – мл. науч. сотр. Конструкторско-технологического ин-та  
вычисл. техники СО РАН; e-mail: aleks\_f@kti.nsc.ru*