

УДК 66.01:66.04

## ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ МНОГОКОЛОННЫХ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ

Леонтьев В.С.

ФГУП «Российский научный центр «Прикладная химия», Санкт-Петербург  
e-mail: leontiev@etelecom.spb.ru

**Аннотация.** Предложены алгоритмы энерго- и ресурсосберегающей оптимизации многоколонных ректификационных комплексов с целенаправленным изменением структуры аппаратно-технологической схемы за счет применения PSD-модулей, использования компонентов разделяемой смеси в качестве разделяющих агентов после их выделения и очистки, и объединения технологических узлов в аппаратно-энергетические блоки, максимально утилизирующие внутреннюю энергию технологических потоков. На примерах энергетической оптимизации для перекиси водорода и тетрагидрофурана показано, что предложенный подход приводит к качественно новым технологиям выделения химических продуктов.

**Ключевые слова:** ректификация, алгоритмы, энергетическая оптимизация, перекись водорода, тетрагидрофуран

Структурно-энергетическая оптимизация (СЭО) многоколонных ректификационных комплексов является наиболее сложной задачей при разработке процессов ректификации. Она не только обладает большой вариантностью, но и относится к классу многоуровневых многопараметрических оптимизационных задач, когда на каждом из этапов используются свои ограничения и критерии оптимальности. Особенно трудно оптимизировать комплексы, имеющие внутренние рецикловые потоки, а также модули для разделения азеотропных смесей.

Количество вычислительных работ можно резко сократить, используя алгоритмы целенаправленного поиска оптимума, с анализом и экспертной оценкой получаемых результатов на определенных шагах.

Когда структура технологической схемы не меняется, проводится последовательная оптимизация стадий по алгоритмам одноколонных аппаратов [1, 2] с выбором оптимальных характеристик для каждой стадии (см. рис. 1).

Оптимизация многоколонных ректификационных комплексов с изменением структуры технологической схемы часто приводит к качественно новым результатам по сравнению с оптимизацией без изменения структуры.

Определив оптимальную последовательность технологических операций, проводимых на ректификационных колоннах, можно заметно снизить энергозатраты и сократить количество стадий.



Рис. 1. Алгоритм оптимизации многоколонных ректификационных комплексов без изменения технологической схемы процесса

На основе обобщения результатов разработки ряда технологий разделения с использованием разделяющих агентов, в частности, при разделении близкокипящей неазеотропной системы тетрафторэтилен - трифторэтилен, с использованием дифторхлорметана в качестве разделяющего агента [3]; разделения азеотропной смеси дифторхлорметан - гексафторпропилен с использованием в качестве разделяющего агента октафторциклобутана [4]; обезвоживания тетрагидрофурана с использованием в качестве разделяющего агента фурана; обезвоживания этилового и пропиловых спиртов с использованием циклогексана в качестве разделяющего агента [5], получения тетрагидрофурана из малеинового ангидрида с использованием комбинированного разделяющего агента – н-бутанол+дибутиловый эфир [6]; и др. технологий было установлено, что использование примесей, содержащихся в реакционных смесях и образующих азеотропы с другими компонентами или изменяющих их летучести, в качестве разделяющих агентов после их выделения, очистки и вводе в определенные точки технологического процесса, приводит к сокращению стадий, снижению энергетики, повышению выхода целевых продуктов и рекомендовано в качестве обязательного элемента оптимизации. Алгоритм оптимизации модулей ректификации с использованием разделяющих агентов, в том числе примесных, представлен на рис. 2.

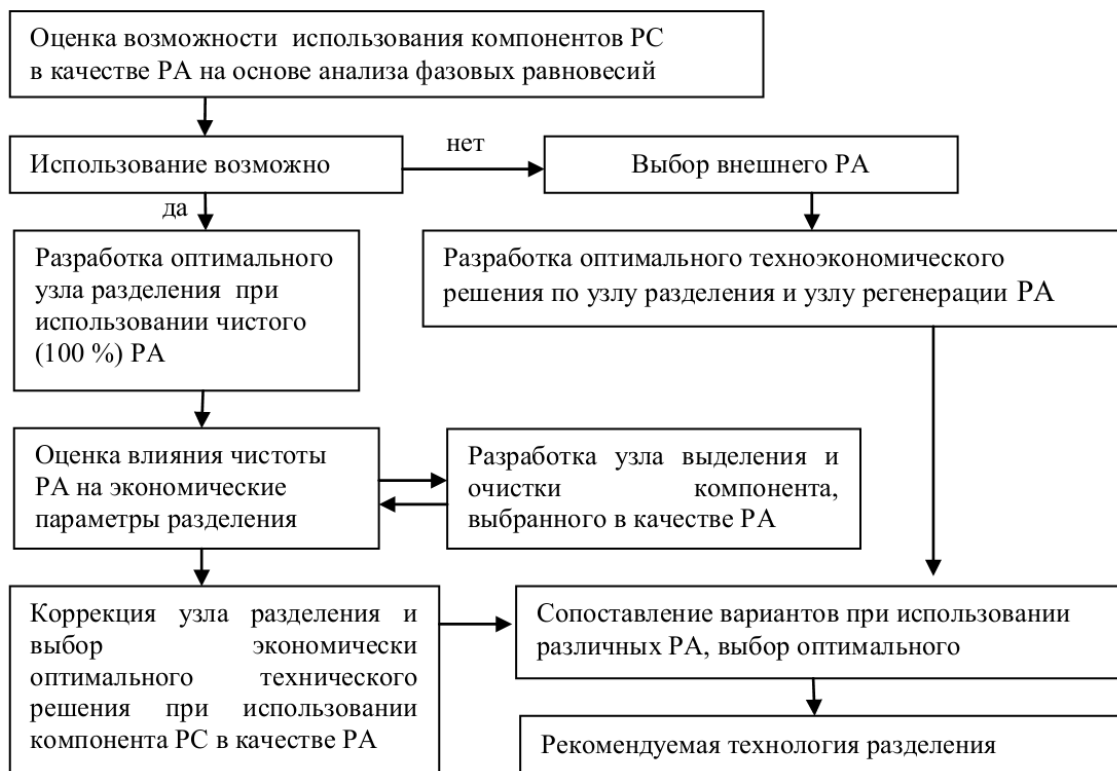


Рис. 2. Алгоритм оптимизации узла ректификации с использованием разделяющих агентов

Для разделения гомогенных азеотропов, состав которых чувствителен к давлению, достаточно широко используется PSD-метод [7 - 9], заключающийся в разделении смеси на двух колоннах, работающих при различных давлениях, имеющих внутренний рецикловый поток. Были разработаны алгоритмы и выработаны практические рекомендации по поиску энергетического оптимума для произвольной PSD-системы, учитывающие совокупность технологических и аппаратурных характеристик [10, 11]. При оптимизации многоколонных ректификационных комплексов, рекомендуется оценивать возможность использования PSD-модулей как элемента общей схемы разделения.

При оптимизации многоколонных ректификационных комплексов с изменением структуры технологической схемы выделения продуктов целесообразно:

- на первом этапе из множества схем разделения выбрать те варианты схем, которые на практике обеспечивают получение продуктов заданной степени чистоты при максимальном их выходе;
- на основе анализа фазовых равновесий компонентов разделяемой смеси оценить возможность применения PSD-технологий для разделения азеотропов и использования компонентов смеси в качестве разделяющих агентов;
- провести теплофизический анализ потоков, выявить наиболее энергоёмкие стадии процесса и сформировать аппаратурно-энергетические блоки с максимальным использованием внутренней энергии технологических потоков.

Алгоритм оптимизации многоколонных ректификационных комплексов с изменением структуры технологической схемы приведен на рис. 3.

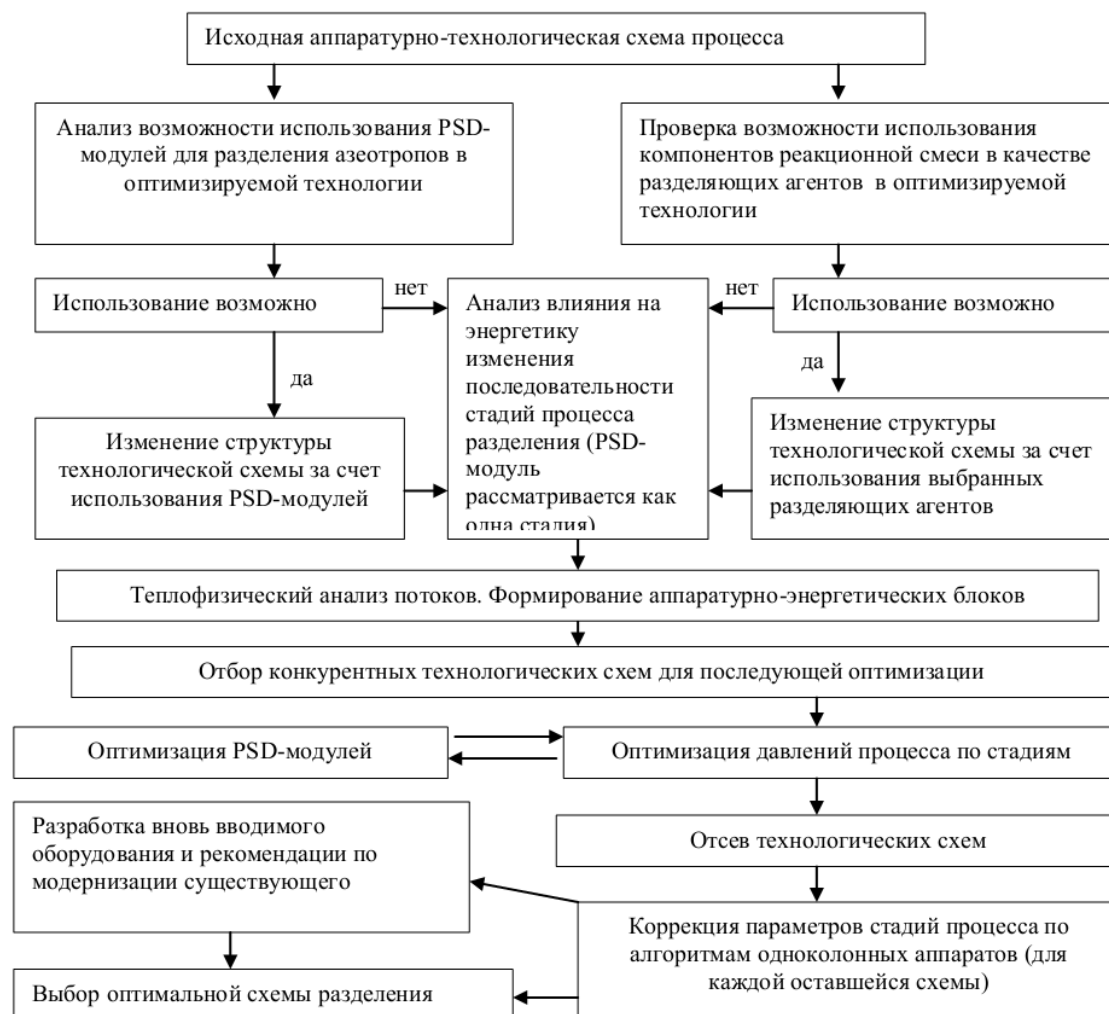


Рис. 3. Алгоритм оптимизации многоколонных ректификационных комплексов с изменением структуры технологической схемы

Разработанные алгоритмы позволяют проводить оптимизацию многоколонных ректификационных комплексов при минимальных затратах временных и материальных ресурсов и ориентированы на применение коммерческих прикладных программ, таких как CHEMCAD, ASPEN+, HYSYS, SiDiCo и др., предназначенных для моделирования химико-технологических процессов.

На примере процесса выделения и очистки перекиси водорода (ПВ), получаемой окислением 2-пропанола, покажем, как изменение структуры технологической схемы на основе анализа теплофизических свойств потоков, с формированием аппаратурно-энергетических блоков со связанными энергетическими потоками существенно снижает затраты греющего пара на проведение процесса.

Общее потребление пара на технологию без энергетической оптимизации колеблется от 9 до 18 т на 1 т 100 %-ной ПВ в зависимости от выпускаемого сорта (см. табл. 1).

Табл.1. Потребление греющего пара по стадиям процесса получения ПВ

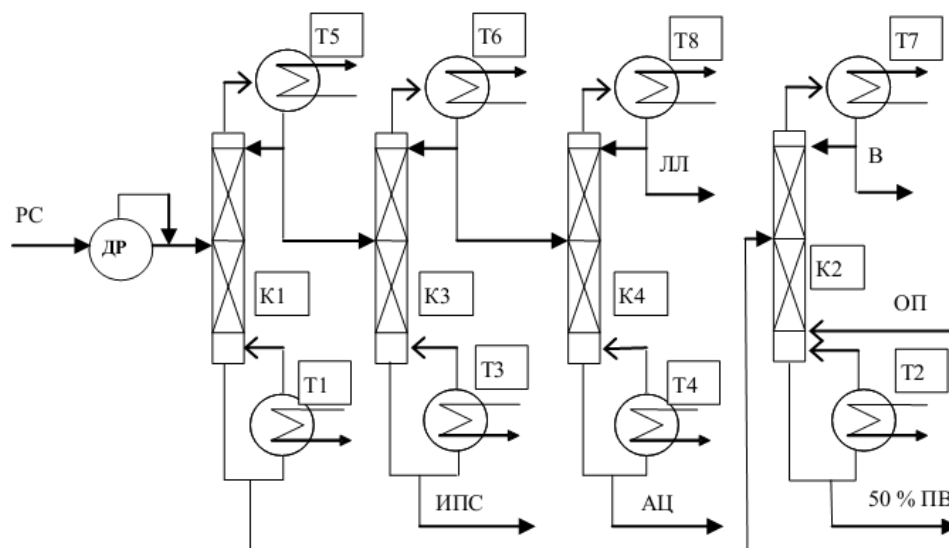
Стадия процесса	Потребление пара (т/т 100 %-ной ПВ) при выпуске 50 %-ной ПВ с различным содержанием уксусной кислоты											
	До оптимизации						После структурно-энергетической оптимизации					
	6 г/л*		1 г/л		0,3 г/л		6 г/л		1 г/л		0,3 г/л	
	т/т	%	т/т	%	т/т	%	т/т	%	т/т	%	т/т	%
Окисление	0,47	5,12	0,47	3,48	0,47	2,62	0,47	6,62	0,47	5,20	0,47	3,48
Выделение Н <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -сырца	3,79	41,28	3,79	28,07	3,79	21,09	3,79	53,38	5,73	63,38	10,2	75,50
Очистка и концентрирование Н <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,41	15,36	5,73	42,44	10,20	56,76						
Выделение ацетона и легколетучих примесей	2,17	23,64	2,17	16,07	2,17	12,08	1,5	21,13	1,5	16,59	1,5	11,10
Гидрирование	0,12	1,31	0,12	0,89	0,12	0,67	0,12	1,69	0,12	1,33	0,12	0,89
Отделение высококипящих примесей	0,12	1,31	0,12	0,89	0,12	0,67	0,12	1,69	0,12	1,33	0,12	0,89
Санитарная колонна	0,42	4,57	0,42	3,11	0,42	2,34	0,42	5,91	0,42	4,65	0,42	3,11
Прочие стадии процесса	0,68	7,41	0,68	5,05	0,68	3,77	0,68	9,58	0,68	7,52	0,68	5,03
<b>Итого:</b>	<b>9,18</b>	<b>100,00</b>	<b>13,50</b>	<b>100,00</b>	<b>17,97</b>	<b>100,00</b>	<b>7,10</b>	<b>100,00</b>	<b>9,04</b>	<b>100,00</b>	<b>13,51</b>	<b>100,00</b>
<b>Снижение расхода греющего пара на всю технологию:</b>							<b>22%</b>		<b>33%</b>		<b>25%</b>	
* - содержание уксусной кислоты в товарной ПВ												

Были вычленены самые энергоемкие стадии процесса: стадии окисления, выделения Н<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - сырца, и очистки и концентрирования ПВ, выделения ацетона и легколетучих примесей, – и решена задача увязки в единые энергетические комплексы данных стадий с использованием внутренней энергии технологических потоков.

Схема выделения и очистки ПВ до оптимизации приведена на рис. 4, после структурно-энергетической оптимизации – на рис. 5.

Анализом состава и теплофизических характеристик потоков по всей технологической цепочке было показано, что максимально использовать внутреннюю энергию потоков без механической или эжекционной компрессии последних можно только увязав в первый аппаратно-энергетический комплекс стадии дросселирования и выделения ацетона с использованием колонны с боковым

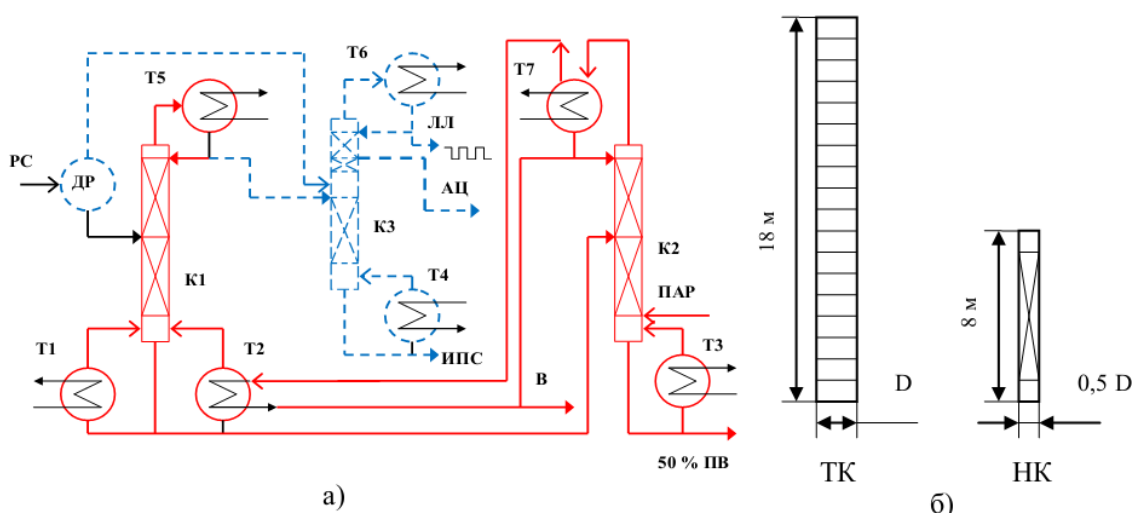
отбором товарного ацетона (см. рис. 5 – штриховая линия) и во второй – стадии выделения ПВ из реакционной массы, ее очистки и концентрирования (см. рис. 5 – сплошная линия).



Др – дроссельный аппарат; К1 – колонна выделения ПВ из РС; К2 – колонна концентрирования и очистки ПВ; К3 – колонна отделения ацетона от 2-пропанола; К-4 – колонна удаления легколетучих примесей; Т1-Т4 кипятильники; Т5-Т8 – дефлегматоры. РС – реакционная смесь; АЦ – ацетон; ЛЛ – легколетучие примеси; В – вода; ИПС – 2-пропанол; ПВ – перекись водорода; ОП – острый пар

Рис.4. Схема выделения и очистки ПВ до оптимизации

Моделированием процесса многокомпонентной ректификации было показано, что только при определенных режимах работы колонн второго аппаратно-энергетического комплекса (давлениях, температурах, концентрациях  $\text{H}_2\text{O}_2$  в кубах колонн) и характеристиках оборудования (эффективность, гидравлическое сопротивление) можно реализовать безопасную схему работы со связанными тепловыми потоками при получении 50%-ной ПВ: вакуум и температуры на первой колонне должны составлять  $P_{\text{ост}} = 19,3 \dots 21,3$  кПа,  $t_{\text{в}} = 30 \dots 35$  °С,  $t_{\text{к}} = 65 \dots 67$  °С; концентрация ПВ в кубе колонны  $C_1 = 35$  %, колонна должна иметь эффективность  $N \geq 20$  т.т. при гидравлическом сопротивлении  $\Delta P_2 \leq 2$  кПа; вакуум и температуры на второй колонне должны составлять  $P_{\text{ост}} = 40 \dots 42,7$  кПа,  $t_{\text{в}} = 75 \dots 77$  °С,  $t_{\text{к}} = 87 \dots 89$  °С; концентрация ПВ в кубе колонны  $C_2 = 50$  %, колонна должна иметь эффективность  $N \geq 20$  т.т. при гидравлическом сопротивлении  $\Delta P_2 \leq 2$  кПа. Требуемыми совокупными характеристиками оборудования обладают только колонны с регулярными насадками. Для ПВ в качестве материала насадки целесообразно использовать листовой фторопласт-4 с волнообразным гофром и просечками. Относительные габариты тарельчатой и насадочной колонн выделения ПВ приведены на рис. 5 б.



Др – дроссельный аппарат; K1 – колонна выделения ПВ из РС;  
 K2 – колонна концентрирования и очистки ПВ; K3 – колонна выделения  
 ацетона и 2-пропанола; T1-T7 – теплообменники. РС – реакционная смесь;  
 АЦ – ацетон; ЛЛ – легколетучие примеси; В – вода; ИПС – 2-пропанол;  
 ПВ – перекись водорода;  $\uparrow\uparrow\uparrow$  – циклический отбор

Рис. 5. Оптимизация технологии производства ПВ,  
 получаемой окислением 2-пропанола:

- а) Схема выделения и очистки ПВ после структурно-энергетической оптимизации;  
 б) Относительные размеры тарельчатой (ТК) и насадочной (НК) колонн выделения  
 и очистки ПВ (колонны K-1 и K-2).

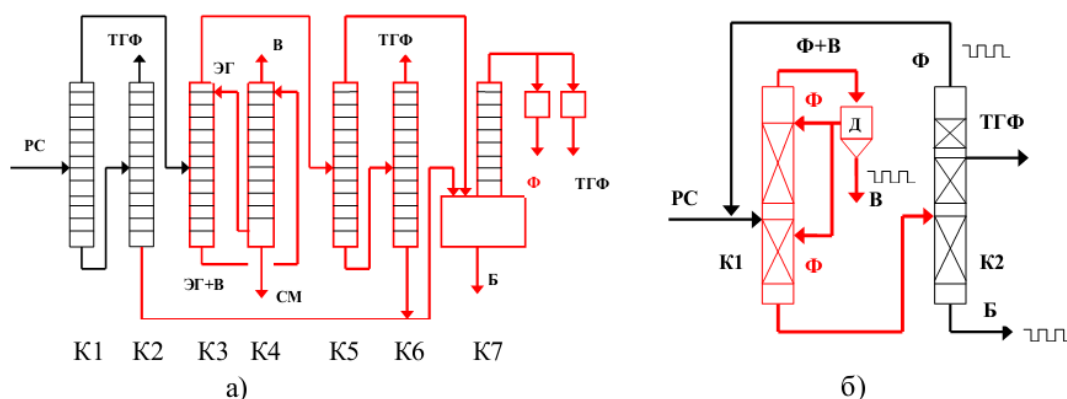
Таким образом, за счет структурно-энергетической оптимизации стадий выделения ПВ потребление пара снижается на 20...30 % на всю технологию.

Использование компонентов реакционной смеси в качестве разделяющих агентов в оптимизируемой технологии существенно снижает энергозатраты, уменьшает число стадий разделения и повышает выход целевого продукта. Продемонстрируем это на примере выделения ТГФ, получаемого из фурфурола.

В реакционных смесях производства ТГФ присутствует фуран в количествах 1...2 %, который является легколетучей примесью. По принятой технологии он удалялся из промышленного цикла на специальной колонне. В то же время фуран образует с водой гетероазеотроп с содержанием воды 1,18 % (при атмосферном давлении), который хорошо расслаивается. Расчетными методами и экспериментально было изучено влияние добавок фурана на работу колонны обезвоживания и показано, что при организации в колонне технологических режимов, обеспечивающих соотношение 5...6 частей фурана на 1 часть обезвоживаемого тетрагидрофурана, содержащего до 5 % воды, происходит осушка тетрагидрофурана до остаточной влажности менее 0,05 %. Максимальный эффект достигался при вводе фурана в две точки: в линию флегмы и ниже питания на 2...3 тарелки. Проведение процесса под давлением повышало содержание воды в гетероазеотропе и снижало удельные энергозатраты.

Этот эффект был положен в основу оптимизации технологии ТГФ. Было предложено проводить обезвоживание на колонне с расслаивателем, где в качестве разделяющего агента использован примесный компонент – фуран, предварительно выделенный из технологической смеси и накопленный в количестве необходимом для запуска процесса обезвоживания. Фурана, присутствующего в реакционной смеси, достаточно для автоматической компенсации его технологических потерь после запуска процесса.

В качестве базовой для оптимизации была взята технология выделения ТГФ, с использованием в качестве осушающего агента этиленгликоля и содержащая 7 стадий (см. рис. 6а). Двухколонная схема с использованием фурана в качестве осушающего агента приведена на рис. 6б). Расход греющего пара сокращен в 6,5 раз, выход целевого продукта повышен с 87 до 97 %.



РС – реакционная смесь; В – вода; Ф – фуран; Б – 1-бутанол; СМ – смолы; ЭГ – этиленгликоль; ТГФ – тетрагидрофуран;

К1...К7 – ректификационные колонны; Д – расслаиватель;  $\sqcup\sqcup\sqcup$  – циклический отбор

Рис. 6. Оптимизация технологии выделения ТГФ, получаемого из фурфурола с использованием примесного компонента – фурана – в качестве разделяющего агента:

- а) Исходная схема выделения ТГФ. Все колонны работают под азотным дыханием. Расход греющего пара Е1. Выход 87 %
- б) Двухстадийная схема выделения ТГФ. Колонна К-1 работает под избыточным давлением  $P_{н}=0,35$  МПа, колонна К-2 под азотным дыханием. Расход греющего пара 0,15Е1. Выход 97 %

## Выводы

1. При энергетической оптимизации многоколонных ректификационных комплексов без изменения структуры технологической схемы оптимизация проводится по алгоритмам одноколонных аппаратов.



2. При энергетической оптимизации многоколонных ректификационных комплексов с изменением структуры технологической схемы необходимо решить три основных задачи:

– на основе анализа фазовых равновесий компонентов разделяемой смеси оценить возможность применения PSD-технологий для разделения азеотропов и использования компонентов смеси в качестве разделяющих агентов;

– оценить влияние на энергетику изменения последовательности стадий процесса разделения и использования колонн с боковыми отборами целевых и примесных продуктов с формированием зон отбора;

– провести теплофизический анализ потоков модернизируемой технологии, выявить наиболее энергоёмкие стадии процесса и сформировать аппаратурно-энергетические блоки с максимальным использованием внутренней энергии технологических потоков.

### Литература

1. Леонтьев В.С. Компьютерное моделирование процессов ректификации // Сб. Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии. Часть 1. Современные направления развития технологии и аппаратурного оформления процессов ректификации в спиртовых производствах. Под редакцией Леонтьева В.С. С-Пб., Издательство "Теза", 2004. С. 61 - 82.

2. Леонтьев В.С., Никифоров Б.Л. Оптимизация работы одноколонных ректификационных установок периодического действия // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. Том 2. Материалы и нанотехнологии. Казань, 21-26 сентября 2003. С. 245.

3. Леонтьев В.С. Очистка тетрафторэтилена с использованием компонентов реакционной смеси в качестве разделяющих агентов. // Фторсодержащие мембранно-каталитические полимерные материалы и системы. Сборник научных трудов. СПб.: Серебряный век, 2010. С. 99 - 101.

4. Леонтьев В.С., Никифоров Б.Л. Вопросы технико-экономической оптимизации установок экстрактивной ректификации на примере производств фторорганических соединений // Соединения фтора. Химия, технология, применение. Сборник научных трудов. С-Пб.: Теза, 2009. С. 343 - 351.

5. Мищенко А.С., Кизюн Г.А., Михненко Е.А. Производство биотоплива на спиртовых заводах Украины // IV Международная научно-практическая конференция "Прогрессивные технологии и современное оборудование – важнейшие составляющие успеха экономического развития спиртовой и ликероводочной промышленности. М.: Пищевая промышленность, 2003. С. 121 - 125.

6. Платонов Г.Г., Леонтьев В.С., Использование разделяющего комбинированного агента в узле осушки возвратных продуктов в производстве тетрагидрофурана из малеинового ангидрида // Научные основы создания унифицированных

блоков и модулей для аппаратурного оформления универсальных химико-технологических схем. Сборник научных трудов. Часть 1. Л., НПО ГИПХ, 1990. С. 81 - 84.

7. Frank T.C. Break azeotropes with pressure-sensitive distillation // *Chemical Engineering Progress*, 1997, Vol. 93, Issue 4, pp. 52 - 63.

8. Horwitz B.A. Optimize pressure-sensitive distillation // *Chemical Engineering Progress*, 1997, Vol. 93, Issue 4, pp. 47 - 51.

9. Abu-Eishah S.I., Luyben W.L. Design and control of a two-column azeotropic mixtures // *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 1985, 24, p. 132.

10. Леонтьев В.С. Энергетическая оптимизация двухколонных систем для разделения азеотропов, чувствительных к изменению давления // Сборник тезисов докладов II Конгресса химических технологий. СПб., 2001. С. 91 - 92.

11. Леонтьев В.С. Разработка алгоритмов энергетической оптимизации ректификационных комплексов // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. Том 2. Материалы и нанотехнологии. Казань, 2003. С. 246.

## ENERGY OPTIMIZATION OF MUTLI-TOWER RECTIFICATION SYSTEMS

V.S. Leontiev

*Russian Scientific Center "Applied Chemistry", Saint-Petersburg, Russia  
e-mail: leontiev@etelecom.spb.ru*

**Abstract.** Algorithms are presented for energy- and resource-saving optimization of multi-tower rectification systems by means of targeted adjustment of hardware and process flow scheme, including usage of PDS modules, utilization of fractionated and purified components of the processed mixture as fractionating agents, integration of process hardware into combined instrumentation and power units to fully use internal energy of the process streams. Sample energy optimizations for hydrogen peroxide and tetrahydrofuran show that the proposed approach leads to qualitative improvement of chemical product extraction technology.

**Keywords:** *rectification, algorithms, energy optimization, hydrogen peroxide, tetrahydrofuran*

### References

1. Leont'ev V.S. Komp'yuternoe modelirovanie protsessov rektifikatsii () in *Energo- i resursosberegaya-yushchie protsessy v khimicheskoi tekhnologii, neftekhimii i biotekhnologii. Chast' 1. Sovremennye napravleniya razvitiya tekhnologii i apparaturnogo oformleniya prot-sessov rektifikatsii v spirtovykh proizvodstvakh (Energy and resource saving processes in chemical engineering, petrochemical, and biotechnology. Part 1. Modern trends in technology development and hardware design processes of rectification in alcohol production)*. Ed.: V.S. Leontiev. SPb., Thesa, 2004, PP. 61 - 82.
2. Leont'ev V.S., Nikiforov B.L. Optimizatsiya raboty odnokolonnykh rektifikatsionnykh ustanovok periodicheskogo deistviya (Optimization of single-tower periodic action rectification units), *XVII Mendeleevskii s"ezd po obshchei i prikladnoi khimii. Tezisy dokladov. Tom 2. Materialy i nanotekhnologii (XVII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Abstracts. Vol. 2. Materials and Nanotechnology)*. Kazan, 2003. P. 245.
3. Leont'ev V.S. Ochistka tetraftoretilena s ispol'zovaniem komponentov reaktsionnoi smesi v kachestve razdelyayushchikh agentov (Purification of tetrafluoroethylene with the use components of the reaction mixture as a separating agent) in *Ftorsoderzhashchie membranno-kataliticheskie polimernye materialy i sistemy. Sbornik nauchnykh trudov (Fluorine-containing polymer membrane catalytic materials and systems. Collection of scientific works)*. SPb., Serebryanyi vek, 2010. PP. 99 - 101.
4. Leont'ev V.S., Nikiforov B.L. Voprosy tekhniko-ekonomicheskoi optimizatsii ustanovok ekstraktivnoi rektifikatsii na primere proizvodstv ftororganicheskikh soedinenii (Problems of technical and economic optimization of plant extractive rectification on the example of production of organofluorine compounds) in *Soedineniya ftora. Khimiya, tekhnologiya, primenenie. Sbornik nauchnykh trudov (Fluorine com-*

pounds. *Chemistry, technology and applications. Collection of scientific works*). SPb.: Teza, 2009. PP. 343 - 351.

5. Mishchenko A.S., Kizyun G.A., Mikhnenko E.A. Proizvodstvo biotopliva na spirtovykh zavodakh Ukrainy (Production of biofuels in the alcohol plants of Ukraine), *IV Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya "Progressivnye tekhnologii i sovremennoe oborudovanie – vazhneishie sostavlyayushchie uspekha ekonomicheskogo razvitiya spirtovoi i likerovodochnoi promyshlennosti (IV Intern. sci.-pract. conf. "Advanced technologies and modern equipment – the most important components of successful economic development of alcohol and alcoholic beverage industry)*. Moscow, Pishchevaya promyshlennost', 2003. PP. 121 - 125.

6. Platonov G.G., Leont'ev V.S., Ispol'zovanie razdelyayushchego kombinirovannogo agenta v uzle osushki vozvratnykh produktov v proizvodstve tetragidrofurana iz maleinovogo angidrida (Using dividing combined agent in the drying node of returnable products in the manufacture of tetrahydrofuran from maleic anhydride) in *Nauchnye osnovy sozdaniya unifitsirovannykh blokov i modulei dlya apparaturnogo oformleniya universal'nykh khimiko-tekhnologicheskikh skhem. Sbornik nauchnykh trudov. Chast' 1 (Scientific basis for the creation of standardized units and modules for the hardware design of the universal chemical-engineering schemes. Collection of scientific works. Part 1)*. Leningrad, NPO GIPKh, 1990. PP. 81 - 84.

7. Frank T.C. Break azeotropes with pressure-sensitive distillation, *Chemical Engineering Progress*, 1997, Vol. 93, Issue 4, pp. 52 - 63.

8. Horwitz B.A. Optimize pressure-sensitive distillation, *Chemical Engineering Progress*, 1997, Vol. 93, Issue 4, pp. 47 - 51.

9. Abu-Eishah S.I., Luyben W.L. Design and control of a two-column azeotropic mixtures, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 1985, 24, p. 132.

10. Leontiev V.S. Energeticheskaya optimizatsiya dvukhkolonnykh sistem dlya razdeleniya azeotropov, chuvstvitel'nykh k izmeneniyu davleniya (Energy optimization of two-column system for separating azeotropes that are sensitive to changes in pressure), *Sbornik tezisov dokladov II Kongressa khimicheskikh tekhnologii (Abstracts of the II Congress of Chemical Technologies)*. SPb., 2001. PP. 91 - 92.

11. Leontiev V.S. Razrabotka algoritmov energeticheskoi optimizatsii rektifikatsionnykh kompleksov (Development of algorithms for energy optimization of rectifying systems) in VII Mendeleevskii s'ezd po obshchei i prikladnoi khimii. Tezisy dokladov. T. 2. Materialy i nanotekhnologii (XVII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Abstracts. Vol. 2. Materials and Nanotechnology). Kazan, 21-26 September 2003. P. 246.