МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ А. Н. КОСЫГИНА
(ТЕХНОЛОГИИ. ДИЗАЙН. ИСКУССТВО)

КАФЕДРА ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКОЛОГИИ И БЕЗОПАСНОСТИ

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Научный журнал

Издается с 2021 года

ТОМ 1
ВЫПУСК 2
Декабрь 2021

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору
в сфере связи и массовых коммуникаций
Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-79039 от 08 сентября 2020 г.
ISSN 2713-0789

E-mail: info@iptjournal.org
Сайт: www.iptjournal.org

Москва
2021

Промышленные процессы и технологии. М.: РГУ им. А. Н. Косыгина. – 2021. – Т. 1. – № 2. – 91 с.: ил. – ISSN 2713-0789.

Главный редактор
Константин Иванович Кобраков (РГУ имени А. Н. Косыгина, Москва, Россия)
Заместители главного редактора:
Наталия Рустемовна Кильдеева (РГУ имени А. Н. Косыгина, Москва, Россия)
Олег Иванович Седляров (РГУ имени А. Н. Косыгина, Москва, Россия)
Ответственный ученый секретарь
Мария Константиновна Кошелева (РГУ имени А. Н. Косыгина, Москва, Россия)
Заведующий редакцией
Елена Сергеевна Бородина (РГУ имени А. Н. Косыгина, Москва, Россия)

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

А. В. Акулич (Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий, Могилев, Беларусь), В. С. Белгородский (РГУ имени А.Н. Косыгина, Москва, Россия), С. П. Друкаренко (РосСНИО, Москва, Россия), Н. Н. Кулов (РХО им. Д.И. Менделеева, ИОНХ имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия), В. С. Лесовик (Белгородский государственный технологический университет им. В.Г.Шухова, Белгород, Россия), Инь Бинь (Председатель правления Центра Русско-Китайского гуманитарного сотрудничества и развития, академический советник Президента РИА, Китай)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Р. Ш. Абиев (СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, Россия), Odilio Alves-Filho (Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway), В. А. Акатьев (МГТУ им. Н. Э. Баумана, Москва, Россия), Anthony I. Okoh (University of Fort Hare, Alice, South Africa), В. Н. Блиничев (ИГХТУ, Иваново, Россия), В. Н. Грунский (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия), Dang Vu Minh (Vietnamunion of science and technology associations, Hanoi, Vietnam), О. Р. Дорняк (Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия), А. Д. Дудолин (Научно исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия), Д. А. Макаренков (НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА, Москва, Россия), В. Е. Мизонов (ИГЭУ имени В.И. Ленина, Иваново, Россия), А. В. Клинов (Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия), О. Е. Кондратьева (Научно исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия), А. Е. Костанян (Институт общей и неорганической химии РАН, Москва, Россия), С. П. Левицкий (Shamoon College of Engineering, Beer Sheva, State of Israel), Л. Н. Ольшанская (Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия), Martyn Poliakoff (School of Chemistry University of Nottingham, Nottingham, United Kingdom), Л. В. Равичев (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия), Е. В. Свиридов (Научно исследовательский университет «МЭИ», Институт высоких температур РАН, Москва, Россия), К. Р. Таранцева (Пензенский государственный технологический университет, Пенза, Россия), М. П. Тюрин (РГУ имени А.Н. Косыгина, Москва, Россия), А. Б. Филимонов (Российский технологический университет (МИРЭА), Москва, Россия), Н. Б. Филимонов (МГУ имени М.В. Ломоносова, МГТУ имени Н.Э. Баумана, Москва, Россия)

Адрес редакции: 119071, г. Москва, Малая Калужская ул., д. 1
Телефон: +7 (495) 811-01-01
E-mail: info@iptjournal.org
Сайт: www.iptjournal.org

СОДЕРЖАНИЕ

КОЛОНКА РЕДАКЦИИ 4

ЭКОЛОГИЯ

В. Н. Хмелёв, Р. Н. Голых, С. Н. Цыганок, А. Р. Барсуков
Ультразвуковое воздействие в решении проблемы уменьшения карбонового следа: научные основы и технические предложения 6

А. Н. Цедилин, Д. А. Макаренков, М. Г. Беренгартен
Принципы перехода химической и смежных отраслей промышленности в постиндустриальный технологический уклад 23

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

Л. Н. Ольшанская, Е. Н. Лазарева, Е. В. Яковлева
Выделение из гальваношламов гидроксида никеля и применение для изготовления катода Ni-Cd аккумулятора 35

Г. И. Хазанов, М. А. Апарушкина
Исследование влияния особенностей строения красителей на антимикробную активность текстильных материалов 44

А. В. Чеховский, В. А. Муров
Формирование защитных покрытий в некоторых температурно-гидродинамических условиях 55

Л. В. Равичев, С. И. Ильина
Разработка математического описания электродиализа 62

Е. В. Отрубянников, О. И. Седляров, А. П. Полиефтова
Исследование гидродинамических процессов с помощью имитационной модели на примере аппарата фонтанирующего слоя 70

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ПРИКЛАДНАЯ ТЕПЛОТЕХНИКА

Ю. А. Геллер, Е. О. Ходяшов
Изменение теплоты сгорания древесных пеллет в зависимости от степени их торрефикации 81

КОЛОНКА РЕДАКЦИИ

Уважаемые коллеги! Российский государственный университет имени А. Н. Косыгина, Российский Союз научных и инженерных общественных объединений и Всекитайская Ассоциация по науке и технике совместно с ведущими университетами, общественными и научными организациями провели 21 октября 2021 года в рамках Третьего Международного Косыгинского Форума в Российском государственном университете имени А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) Международный научно-технический симпозиум (МНТС) «Повышение энергоресурсоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности» (Плановский-2021), посвящённый 110-летию со дня рождения выдающегося учёного в области процессов и аппаратов химической технологии профессора А. Н. Плановского, внёсшего огромный вклад в развитие процессов и аппаратов химической технологии как науки и учебной дисциплины.

Мероприятие проходило в год 155 – летнего юбилея создания Русского Технического Общества в соответствии с решением о проведении годов российско–китайского научно-технического и инновационного сотрудничества в 2020–2021 годах, принятым лидерами России и Китая.

Направления работы МНТС определялись в соответствии с основными перспективными направлениями развития НТП и Указом Президента РФ от 07.05.2018 года, с целями и задачами в области устойчивого развития на период до 2030 года, представленными в резолюции Генеральной Ассамблеи ООН. Среди главных направлений: инновации, образование, цифровизация, энергоресурсосберегающие эффективные технологии и защита окружающей среды.

В состав научного оргкомитета Симпозиума, президентом которого является член Президиума РАН, академик РАН Ю. В. Гуляев, наряду с известными Российскими учёными, вошли академики Китайской академии наук. Около 500 участников МНТС из России, КНР и других стран (Республика Беларусь, Казахстан, Молдавия, Таджикистан, Узбекистан, Украина, Гвинея, Франция, Норвегия, Израиль, Южная Африка, Ирак и др.) заявили более 300 докладов, представили более 170 статей. Участники представляют 22 региона и 32 города России, почти 100 научных, производственных и образовательных центров. Авторы из КНР представляют, в основном, университетскую науку. В мероприятии приняли участие академики РАН А. С. Бугаев, Л. И. Леонтьев, В. П. Мешалкин, А. С. Сигов, член-корр. РАН, заместитель президента РАН В. В. Иванов, член-корр. РАН, президент Российской инженерной академии Б. В. Гусев, вице-президент РХО имени Д. И. Менделеева профессор Н. Н. Кулов, и многие видные ученые и высококвалифицированные специалисты.

Особое внимание в мультидисциплинарной научной программе МНТС было уделено вопросам подготовки инженерных кадров в ведущих технических университетах и подготовке молодых ученых как основе реализации национального проекта «Наука».

Генеральный секретарь Европейской федерации национальных инженерных ассоциаций (FEANI), Вице-Президент Европейской сети аккредитации инженерного образования (ENAEE) профессор Dirk Bochar (Брюссель, Бельгия) принял

участие в обсуждении вопросов подготовки инженерных кадров в ведущих технических университетах. Он отметил, что в рамках ООН была выработана концепция устойчивого развития, нацеленная на комплексное рассмотрение экологических, экономических и социальных проблем развития во взаимодействии общества с окружающей средой. Цели устойчивого развития ООН носят общечеловеческий характер и предназначены для всех стран. Они важны и для нашей страны. Директор Центра сотрудничества, образования и науки Университета Цзаочжуан, Председатель Правления АНО «Центр Русско-Китайского гуманитарного сотрудничества и развития» профессор Инь Бинь отметил, что участие специалистов из Китая в МНТС — это подготовка к 8-му Российско-Китайскому форуму по инженерным технологиям, в котором примут участие видные российские учёные.

Среди актуальных целей Симпозиума — активизация международного сотрудничества в области повышения энергоресурсоэффективности и безопасности для окружающей среды и для людей промышленных производств, в области экологически чистой энергетики, развитие современных высокоэффективных технологий, которые соответствуют обеспечению экологических ориентиров, приоритетных для всех стран, повышение инженерного образовательного уровня и др.

Рассматривались основные направления энергосбережения, наилучшие доступные и безотходные технологии, фундаментальные основы методов интенсификации основных процессов различных промышленных технологий, научные основы создания энергоресурсоэффективных химико-технологических и других процессов, инновационные разработки в этой области, вопросы экологической безопасности технологических процессов и оборудования, эффективные системы повышения техносферной безопасности, теория и методы расчёта процессов тепломассопереноса в системах защиты техносферы, проблемы цифровизации как интеллектуально-технического фактора повышения энергоресурсоэффективности химико-технологических и других процессов и производств.

Отмечено, что техническим Вузам России необходимо активнее проводить мероприятия, направленные на продвижение бренда инженерного российского образования за рубежом. Особое внимание необходимо уделить решению вопросов экологической безопасности, снижению негативного техногенного воздействия.

Участники Симпозиума высоко оценили создание Косыгинского консорциума и выразили признательность РосСНИО, РИА, РХО имени Д. И. Менделеева, за большую научно–организационную работу и важную роль в развитии техники и технологий, инженерного образования.

Подробная информация о МНТС ПЛАНОВСКИЙ-2021 и о Косыгинском Форуме размещена на сайтах http://www.eeste.org, http://chem-com.ru, http://www.kosygin-rgu.ru, http://www.rusea.info.

Научные труды МНТС размещены на сайте http://www.eeste.org.

Редакция журнала «Промышленные процессы и технологии»

Поступила в редакцию *03.12.2021*

УДК 534.6 DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-2-6-22

Ультразвуковое воздействие в решении проблемы уменьшения карбонового следа: научные основы и технические предложения

В. Н. Хмелёв[1], Р. Н. Голых[1], С. Н. Цыганок[1,*], А. Р. Барсуков[1]

[1]Бийский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова», Бийск, Россия

Аннотация

На сегодняшний день актуальной задачей является стремление уменьшить совокупный «карбоновый след». Существует несколько типов устройств разделения газов: криогенные, мембранные и сорбционные, которые наиболее эффективны при их реализации. Из сорбционных способов наибольшее развитие получили те, которые основаны на абсорбции – поглощение газового компонента реализуется всем объёмом жидкости. Для повышения производительности применяют ультразвуковое воздействие на пленку жидкости, вдоль которой движется поток поглощаемого газа – углекислого газа. За прошедшие годы не было проведено глубоких исследований по формированию колебаний жидкости в различных режимах для эффективного взаимодействия с газовым потоком. Поэтому в статье рассмотрены возможности реализации процесса абсорбции углекислого газа при высокоинтенсивном ультразвуковом воздействии (в кавитационном режиме) на дисперсные среды с жидкой фазой. Предложенная и разработанная модель, основанная на анализе влияния возникающих за счет кавитации волнообразных капиллярных возмущений поверхности «жидкость-газ», позволила установить возможность существенного ускорения абсорбции газа в жидкость и выявить оптимальные режимы диффузии в объёме жидкости. Результаты исследований подтвердили возможность ускорения процесса поглощения углекислоты и других вредных и целевых газообразных примесей не менее чем в 3 раза.

Ключевые слова

ультразвук, карбоновый след, углеродный след, кавитация, абсорбция.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00828, https://rscf.ru/project/22-29-00828 «Кавитационно-акустическое формирование многосвязной межфазной поверхности «газ–жидкость» для решения проблемы высокоэффективного поглощения газов»

Введение. Карбоновый (или углеродный) след — это количество углекислого газа и мельчайших частиц углерода, поступающих в атмосферу из-за использования человеком продуктов природного топлива. На сегодняшний день актуальной задачей, возводимой многими странами в ранг государственной политики, является стремление уменьшить совокупный «карбоновый след». Для этого принимаются

**Для переписки*
E-mail: grey@bti.secna.ru

специальные государственные экологические программы, поощряется и мотивируется энергосберегающее производство, меняется философия потребления. По прогнозам, в ближайшие 10 лет мировая экономика потратит на сокращение выбросов углерода более 1 трлн. долл. [1]. Целые пакеты проектов, которые уже поддержаны ведущими мировыми компаниями добывающих и перерабатывающих отраслей, преследуют цель снижения «карбонового следа».

При этом за словами о борьбе за сохранение климата и экологии скрыты очевидные экономические интересы: товары и услуги в странах с низким углеродным следом получат дополнительные конкурентные преимущества.

Проблема обостряется в последние десятилетия в результате индустриализации по той причине, что естественное поглощение углекислого газа лесами и другими природными экосистемами уже не справляется с высоким углеродным следом в атмосфере.

Развиваемые искусственные способы поглощения углекислого газа, основанные на использовании свойств определенного газа и реализованные в различных устройствах (например, по патентам US20100251765, JP2008196806, 2035981(РФ), 2347604 (РФ), 2380143 (РФ), 2474462 (РФ), 2464071 (РФ)), имеют ограниченные возможности и сегодня не позволяют даже частично решить существующую проблему.

Вместе с тем, проблема поглощения и разделения газов актуальна не только для решения проблемы удаления углекислого газа из атмосферы, но и для выделения (уничтожения или использования в производственных или лечебных целях) других взрывоопасных, горючих, ядовитых примесей (метан, пропан, бутан, монооксид углерода, сероводород, пары ртути) или лечебных (озон, окись азота, радон и т.п.).

Поскольку отдельные газовые составляющие могут служить ценным сырьём (например, сероводород для производства серной кислоты, водород), их целенаправленное выделение необходимо для использования в качестве энергоносителей, для инженерного и биомедицинского применения.

Показательным примером служит возрастающая потребность в химически чистом водороде. Кроме того, высокоэффективное решение проблемы регенерации кислорода из CO_2 обеспечит организацию длительных подводных экспедиций и пилотируемых космических полётов. Развитие медицины диктует возрастающую потребность в газах высокой степени чистоты (более 99,5%) как для обеззараживания, так и для оказания лечебного воздействия (кислород, азот, радон, оксид азота и т. д.).

В связи с усиливающимися угрозами распространения эпидемий дыхательных заболеваний, необходимы эффективные способы отделения и концентрирования кислорода.

Множество других примеров могут дополнительно подтвердить необходимость повышения производительности и снижения энергозатрат разделения смеси газов.

Однако, несмотря на широту применения разделения газовых смесей во многих сферах человеческой деятельности, высокопроизводительных и одновременно энергоэффективных способов разделения газов на сегодняшний день не существует. Имеющиеся попытки создания и применения промышленных устройств приводят либо к снижению качества получаемого газового продукта (по степени чистоты), либо к непропорциональному возрастанию энергозатрат, которое делает процесс

разделения газовых смесей экономически невыгодным.

По этой причине возникает необходимость создания высокоэффективных и малозатратных газоразделительных установок для разделения и поглощения любых газов.

Материалы и методы исследования. Анализ современных путей развития устройств разделения газов позволил установить, что существующие способы разделения газов в зависимости от положенного в основу физического принципа делятся на три вида:

1) криогенные (основанные на разности температур кипения компонентов смеси) — например по патентам №№ US20100251765, JP2008196806;

2) мембранные (основанные на разности скоростей проникновения компонентов газовой смеси сквозь вещество мембраны) – например по патентам №№ 2035981 (РФ), 2347604 (РФ);

3) сорбционные (основанные на разности скорости поглощения компонентов смеси жидким или твёрдым сорбентом) — например по патентам №№ 2474462 (РФ), 2464071 (РФ).

Среди реализуемых на практике способов наиболее эффективными являются сорбционные способы. Из сорбционных способов наибольшее внимание заслуживают способы, основанные на абсорбции, при которой поглощение газового компонента реализуется всем объёмом жидкости (при адсобрции только поверхностью).

Возможность применения абсорбции и необходимость повышения производительности процесса обуславливают необходимость применения внешних энергетических воздействий, способствующих увеличению межфазной поверхности «жидкость-газ» и коэффициента диффузии. По этой причине уже более 60 лет назад предложено применять ультразвуковое воздействие на плёнку жидкости [2, 3], вдоль которой движется поток поглощаемого газа. Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют об эффективности такого воздействия и увеличении производительности процесса при различных вариантах взаимодействия газового потока с колеблющейся жидкостью (до 10...15% при параллельном движении потоков газа и жидкости, и до 30% при барботировании) [2–5]. К сожалению, исследования проводились только при малых значениях амплитуды колебаний в жидкости, т. е. без формирования кавитационного режима.

За прошедшие годы не было проведено глубоких исследований по формированию колебаний жидкости в различных режимах (в том числе и с созданием кавитации) для эффективного взаимодействия с газовым потоком, не определены оптимальные условия взаимодействия и не установлены предельные возможности практической реализации такого способа.

Поэтому на первом этапе исследований возникла необходимость в создании модели процесса ультразвуковой интенсификации абсорбции при кавитационном воздействии на жидкость для выявления оптимальных режимов (по частоте и интенсивности колебаний) и условий (по площади озвучиваемой поверхности) ультразвукового воздействия.

Ультразвуковая интенсификация абсорбции реализуется в двухслойной системе «газ-жидкость», как показано на рисунке 1.

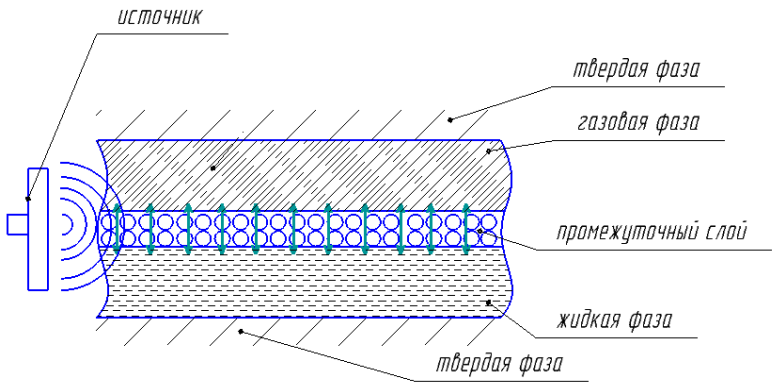


Рисунок 1 – Двухслойная система «газ-жидкость» для ультразвуковой интенсификации абсорбции.

Жидкая фаза покрывает твёрдую поверхность в виде тонкой плёнки. Между жидкостью и газом имеется промежуточный слой, который представляет собой переходной слой, содержащий градиент концентрации молекул жидкости и газа. Под действием ультразвуковых колебаний переходной слой может подвергаться волнообразным возмущениям, которые увеличат поверхность раздела «жидкость-газ» [6-8].

В то же время известно, что ультразвуковое воздействие не только формирует волнообразные возмущения на поверхности «жидкость-газ», но и ускоряет процессы массопереноса диффузии в объёме жидкой фазы [9]. В связи с этим моделирование абсорбции должно учитывать ультразвуковое ускорение обеих стадий процесса – поглощение через промежуточный слой и перенос в объёме газовой фазы.

В общем виде математическая постановка задачи моделирования процесса абсорбции формулируется следующим образом (процесс считается стационарным):

$$(u_g, \nabla)C_g = D_g \Delta C_g; \quad (1)$$

$$(u_l, \nabla)C_l = D_l \Delta C_l; \quad (2)$$

$$D_l \frac{\partial C_l}{\partial y}\Big|_{y=h} = D_g \frac{\partial C_g}{\partial y}\Big|_{y=h} = -K_S\left(C_l - C_g\right)\Big|_{y=h}; \quad (3)$$

где C_l – концентрация целевого компонента в жидкой фазе, кг/м^3; D_l – усреднённый коэффициент диффузии в жидкой фазе, м^2/с; u_l – скорость течения жидкой фазы, м/с; C_g – концентрация целевого компонента в газовой фазе, кг/м^3; D_g – коэффициент массопереноса в газовой фазе, м^2/с; u_g – скорость течения жидкой фазы, м/с; K_S – коэффициент концентрационного взаимодействия, м/с; h – толщина плёнки жидкости, м.

Известны стандартные аналитические и численные методы решения уравнений (1–3) [10-14]. Однако для расчёта кинетики и эффективности процесса абсорбции, интенсифицируемого ультразвуковыми колебаниями, необходимы подмодели для определения эквивалентных усреднённых коэффициентов в уравнениях (1–3).

При создании подмоделей приняты следующие допущения.

1. Мгновенность диффузии целевого компонента внутри пузырька по сравнению с диффузией в жидкой фазе (то есть резкий скачок концентрации целевого компонента), так как в газах диффузия протекает быстрее.

Основываясь на справочных данных, без ультразвука объемный коэффициент диффузии (D_g) углекислого газа в воздухе равен $0{,}14 \cdot 10^{-4}$ м^2/с [15], в свою очередь объемный коэффициент диффузии (D_l) углекислого газа в воде равен $0{,}000015 \cdot 10^{-4}$ м^2/с [16]. Это позволяет судить о том, что диффундирование целевого компонента в жидкой фазе происходит намного медленнее, чем в газовой фазе ($D_l << D_g$).

Поэтому из двух усреднённых коэффициентов диффузии (при действии ультразвука) достаточно определить один – коэффициент диффузии в жидкости.

2. Жидкость-абсорбент является линейно-вязкой (ньютоновской), так как при практических приложениях неньютоновские среды, являющиеся, как правило, высокомолекулярными (высокодисперсными), не используются для абсорбции газов.

3. Количество кавитационных пузырьков в жидкости определяется процессами их коалесценции при расширении и дробления при их схлопывании.

Подмодель для определения эквивалентного коэффициента диффузии в жидкой фазе.

Эквивалентный коэффициент диффузии в жидкой фазе, в первую очередь, определяется кавитационными процессами.

На основании принятого допущения о том что жидкость является линейно–вязкой, зависимость радиуса пузырька от времени в стадии расширения описывается уравнением Нолтинга–Непайреса (4), в стадии сжатия уравнением Кирквуда–Бете (5):

$$\rho\left(\frac{3}{2}\left(\frac{\partial R}{\partial t}\right)^2 + R\frac{\partial^2 R}{\partial t^2}\right) = -4\mu\frac{\frac{\partial R}{\partial t}}{R} + \\ +p_v + \left(p_0 + \frac{2\sigma}{R_0}\right)\left(\frac{R_0}{R}\right)^{3\gamma} - p_\infty; \quad (4)$$

$$R\frac{\partial^2 R}{\partial t^2}\left(1 - \frac{\frac{\partial R}{\partial t}}{C}\right) + \frac{3}{2}\left(\frac{\partial R}{\partial t}\right)^2\left(1 - \frac{\frac{\partial R}{\partial t}}{3C}\right) = \\ = H\left(1 + \frac{\frac{\partial R}{\partial t}}{C}\right) + \frac{\partial H}{\partial t}\frac{R}{C}\left(1 - \frac{\frac{\partial R}{\partial t}}{C}\right), \quad (5)$$

где R – мгновенный радиус пузырька, м; ϱ – плотность кавитирующей среды, кг/м^3; p_0 – статическое давление в жидкости, Па; μ – вязкость жидкости, Па·с; σ – поверхностное натяжение жидкой фазы, Н/м; H – энтальпия жидкости, м^2/с^2; C – локальная скорость звука в жидкой фазе, м/с.

Определение концентрации кавитационных пузырьков проводилось в небольшой области, размер которой намного меньше длины ультразвуковой волны и намного больше размера отдельного кавитационного пузырька. Концентрация кавитационных пузырьков определяется двумя процессами: объединением пузырьков во время каждого расширения пузырьков и их распадом на несколько зародышей во время схлопывания. Концентрация определяется по уравнению (6) [17]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{n(j-1)}{iT_0} - k_B n^2, \quad (6)$$

где n — количество кавитационных пузырьков в зависимости от времени t, м$^{-3}$; i — среднее число пульсаций пузыря до его схлопывания; k_B — постоянная скорости слияния пузырьков, м^3/с; T_0 — период ультразвуковых колебаний, с; j — среднее количество зародышей, образованных раздельным разрывом пузырька. Стационарная концентрация, когда процессы слияния и распада находятся в равновесии, не зависит от начальной концентрации ядер кавитации и определяется следующим выражением:

$$n_{bub} = \frac{j-1}{ik_B T_0}. \quad (7)$$

Константа слияния пропорциональна средней скорости (за период ультразвуковых колебаний) схождения пузырьков и поперечного сечения столкновения пузырьков:

$$k_B = \frac{S_{eff}\langle u\rangle}{2}, \quad (8)$$

где S_{eff} — эффективное сечение столкновения пузырьков (определяется расстоянием между пузырьками, при этом продолжительность слияния много меньше периода ультразвуковых колебаний), м^2; <u> — средняя скорость схождения пузырьков, м/с.

S_{eff} определяется как:

$$S_{eff} = 25\pi R_{MAX}^2. \quad (9)$$

Средняя скорость схождения пузырьков определяется уравнением, полученным авторами из 2-го закона Ньютона с учетом действия сил Бьеркнеса:

$$\begin{aligned} &\frac{4\pi R_0^3}{3}\rho_G \frac{\partial^2 \boldsymbol{d_{12}}}{\partial t^2} = \\ &= -2\frac{4\pi R^3}{3|\boldsymbol{d_{12}}|^3}\rho_L \frac{\partial\left(R^2\frac{\partial R}{\partial t}\right)}{\partial t}\boldsymbol{d_{12}} + \\ &+\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{4\pi R^3}{3}\rho_L\left(-\frac{\partial \boldsymbol{d_{12}}}{\partial t}\right)\right) + \\ &+4\pi\eta R\left(-\frac{\partial \boldsymbol{d_{12}}}{\partial t}\right), \end{aligned} \quad (10)$$

где $\mathbf{d_{12}}$ — трехмерный вектор расстояния между двумя пузырьками, м; R^0 — начальный радиус пузырька, м; ϱ_G — плотность газовой фазы зародышей, кг/м^3; ϱ_L — плотность жидкой фазы, кг/м^3; η — вязкость жидкости, Па·с.

Численное решение уравнения (10) позволило выявить зависимость вектора линии центров двух отдельных пузырьков от времени и рассчитать среднюю скорость их сближения по следующему выражению:

$$\langle u\rangle = \frac{|\boldsymbol{d_{12}}(T) - \boldsymbol{d_{12}}(0)|}{T}.$$

Число ядер j после развала рассчитывалось косвенным методом с использованием экспериментальных данных о зависимости концентрации пузырьков от интенсивности ультразвука [18].

При известных концентрации и радиусе пузырьков определяли объемное содержание пузырьков:

$$\delta_l(t) = \frac{4}{3}\pi R^3(t) n_{bub} = \frac{4(j-1)\pi R^3(t)}{3ik_B T_0}.$$

В дальнейшем выражение для объемного содержания пузырьков используется для определения эквивалентного коэффициента диффузии и увеличения границы раздела «газ-жидкость».

Кавитирующая жидкость — это неоднородная среда. Поэтому для определения коэффициента диффузии используется микроскопическое уравнение диффузии (учитывающее разницу между коэффициентом в твердо–жидкой фазе и в кавитационной полости):

$$\frac{\partial C}{\partial t} + (\boldsymbol{u}, \nabla)C = div(D_{micro}(\boldsymbol{r})\nabla C), \quad (11)$$

где D_{micro} — коэффициент микроскопической диффузии, м^2/с.

В уравнении (11) коэффициент диффузии зависит от пространственной координаты и определяется типом фазы в наблюдаемой точке (газовая фаза, жидкая фаза или переходный слой между фазами).

Это непрерывно дифференцируемая функция относительно координаты из-за наличия переходного слоя. Следовательно, необходимо усреднить это уравнение по объему (размеры которого намного меньше толщины жидкой пленки, но намного больше, чем у кавитационного пузырька) для расчета абсорбционной способности.

Согласно обобщению исследований и оценок, акустические потоки слабо влияют на коэффициент диффузии [19–21].

Определение эквивалентного коэффициента диффузии для газожидкостной смеси путем усреднения уравнения (11) по объему проводилось с использованием результатов исследований, представленных в [16, 22]. Согласно этим исследованиям, коэффициент диффузии жидкости, содержащей пузырьки газа, равен:

$$D = \frac{1 - y_A}{\frac{y_B}{D_{l0}} + \frac{y_C}{D_{g0}}}, \quad (12)$$

где D — коэффициент диффузии, м^2/с; D_{l0}, D_{g0} — коэффициент диффузии в жидкой и газовой фазах, м^2/с; y_A, y_B, y_C — молярные концентрации, кг/моль.

С учётом принятого допущения о том, что $\frac{y_C}{D_{g0}} \ll \frac{y_B}{D_{l0}}$; объемный коэффициент диффузии (D_g) диоксида углерода в воздухе равен $0{,}14\cdot10^{-4}$ м^2/с без ультразвука [15]; коэффициент объемной диффузии (D_l)

диоксида углерода в воде составляет $0{,}000015 \cdot 10^{-4}$ м^2/с [16]), выражение преобразуется к следующему упрощённому виду:

$$D = \frac{D_{l0}}{1 - \delta_l}, \qquad (13)$$

где δ_l — объемное содержание пузырьков (индекс кавитации).

Поскольку объёмное содержание пузырьков зависит от времени (из-за расширения и схлопывания пузырьков), данный коэффициент диффузии усредняется за период колебаний (14).

$$\langle D \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T \frac{D_{l0} dt}{1 - \delta_l(t)}, \qquad (14)$$

где T – период ультразвуковых колебаний, с.

Подмодель для определения эквивалентного коэффициента концентрационного взаимодействия в жидкой фазе.

Так как коэффициент концентрационного взаимодействия пропорционален площади межфазной поверхности,

$$K_S = K_{S0} \frac{S_{US}}{S_{N_0 US}}, \qquad (15)$$

необходимо исследование формирования капиллярных волн, влияющих на площадь.

Разработанная авторами модель для определения относительного увеличения площади межфазной поверхности $\frac{S_{US}}{S_{N_0 US}}$ основывается на уравнениях каждой стадии образования капиллярных волн: сферически симметричного расширения кавитационного пузырька; его ассиметричного схлопывания; образования узконаправленных ударных волн и формирования волнообразных возмущений профиля поверхности раздела «газ – жидкость».

При рассмотрении стадии расширения кавитационного пузырька определяется его максимальный радиус R_{MAX} на основании уравнения Нолтинга-Непайреса (4). Затем определяется форма пузырька при его схлопывании с максимального радиуса R_{MAX} до минимальных размеров на основании интегрального уравнения (16) с граничными условиями для потенциала скорости жидкости на стенке пузырька (17).

$$\frac{\phi(\boldsymbol{r_0})}{2} = \int_{S_A \cup S_B} \left(E_{r_0} V_n - \frac{\partial E_{r_0}}{\partial \boldsymbol{n}} \phi \right) \partial S; \qquad (16)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{|V_n|^2 + |V_\tau|^2}{2} = = \frac{2\sigma K}{\rho} - \frac{p_v}{\rho} \left(\frac{3V}{4\pi R_{MAX}^3} \right)^\gamma, \qquad (17)$$

где $\mathbf{r}_0$, $\mathbf{r}$ — векторы координат точек стенки кавитационного пузырька или распылительной поверхности, м; φ — потенциал скорости движения жидкости на стенке кавитационного пузырька S_A или твёрдой поверхности S_B, м^2/с; $\mathrm{V_n}$ и $\mathrm{V_\tau}$ — нормальная и тангенциальная компоненты скорости движения жидкости, м/с; $E_{r_0}(\mathbf{r})$ — фундаментальное решение уравнения Лапласа; V – объём кавитационного пузырька, м^3; p_n – давление насыщенных паров жидкости, ϱ и σ – плотность (кг/м^3) и поверхностное натяжение (Н/м) жидкости соответственно; K – средняя кривизна стенок пузырька, м$^{-1}$.

Пузырёк фактически представляет собой полусферический излучатель ударной волны, профиль давления которой на границе «жидкость-газ» аппроксимируется полученным выражением (18):

$$p(\boldsymbol{r}, t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} f a \varepsilon \mathrm{Re} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} p_c(t_1) \times \times e^{\frac{2\pi i f n}{c} \left(c(t - t_1) + \frac{a}{\varepsilon} - \frac{\eta n \pi f}{\rho c^2} + z\varepsilon \cos\psi \right)} \times \times \sin\psi J_0 \left(2\pi n \frac{f}{c} r \varepsilon \sin\psi \right) \partial t_1 \partial \psi; \qquad (18)$$

$$\varepsilon = \frac{a}{\sqrt{r^2 + z^2}},$$

где $(r; z)$ — координаты точки границы раздела «жидкость-газ», м; f — частота

ультразвукового воздействия, $с^{-1}$; t и t_1 — моменты времени, с; η — вязкость жидкости, Па·с; ρ и с — плотность ($кг/м^3$) и скорость звука (м/с) в жидкости соответственно; $p_c(t_1)$ — давление в ядре кавитационного пузырька, Па; а — радиус кавитационного пузырька при достижении максимума давления в его ядре, м.

Найденный профиль давления ударной волны используется в дальнейшем для определения относительного увеличения площади поверхности раздела фаз исходя из полученного выражения (19), учитывающего изменение концентрации пузырьков за счёт их коалесценции и дробления (20)

В формулах (19) и (20) λ — длина капиллярной волны, м, определяемая из условия (5); R_{MAX} — максимальный радиус пузырька, м; U — средняя скорость сближения пузырьков, м/с; j — количество зародышей, образуемых при дроблении отдельного пузырька, < > — знак усреднения по толщине плёнки жидкости; h — толщина плёнки, м.

$$\frac{S_{US}}{S_{No\ US}} = 1 + \frac{4h}{\pi} f \langle \frac{j-1}{R_{MAX}^2 U} \rangle \int_0^{0,5\lambda} r \sqrt{1 + \left(\frac{1}{\rho} \int_0^t \int_0^{t_2} \frac{\partial^2 p}{\partial z \partial r} \partial t_1 \, \partial t_2 \right)^2} \, dr; \tag{19}$$

$$\int_0^t \int_0^{t_2} \frac{\partial^2 p}{\partial z \partial r} \left(\frac{\lambda}{2}, z, t_1 \right) \partial t_1 \, \partial t_2 = 0. \tag{20}$$

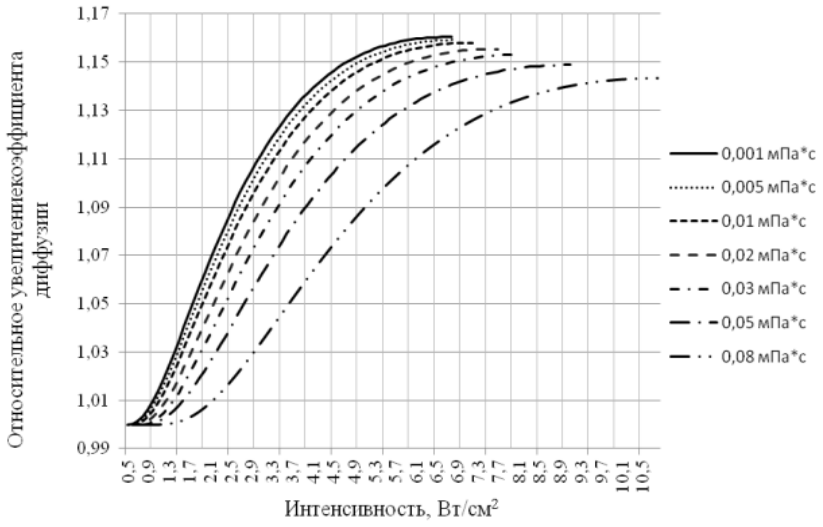


Рисунок 2 — Зависимости относительного увеличения коэффициента диффузии от интенсивности колебаний при различной вязкости (частота 22 кГц).

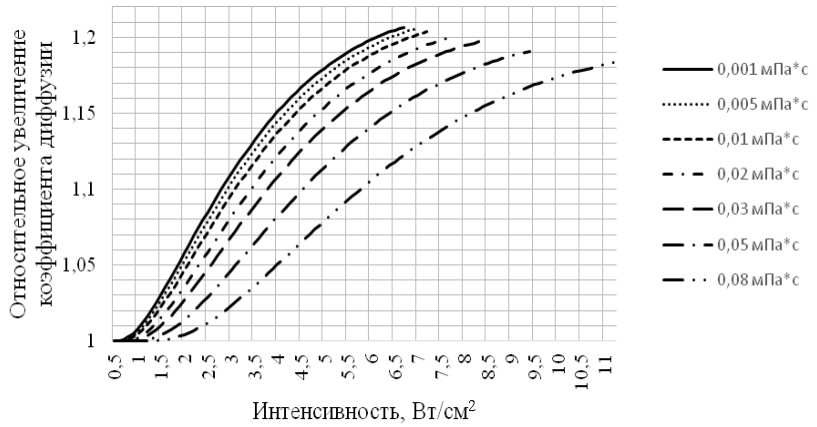


Рисунок 3 — Зависимости относительного увеличения коэффициента диффузии от интенсивности колебаний при различной вязкости (частота 25 кГц).

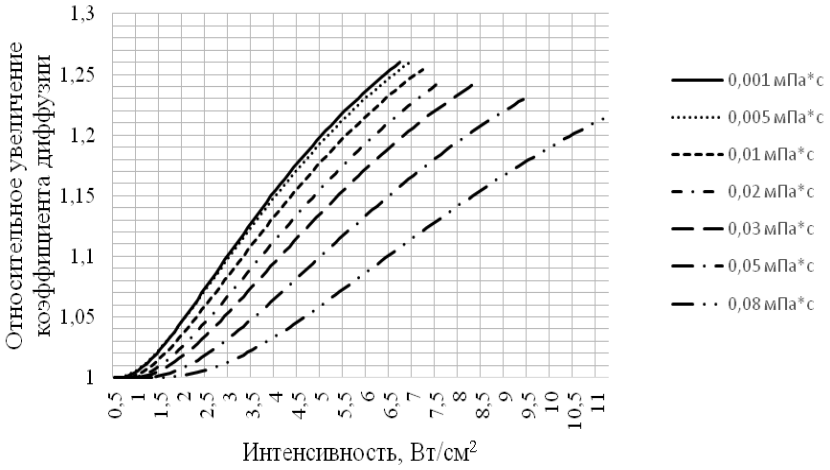


Рисунок 4 — Зависимости относительного увеличения коэффициента диффузии от интенсивности колебаний при различной вязкости (частота 30 кГц).

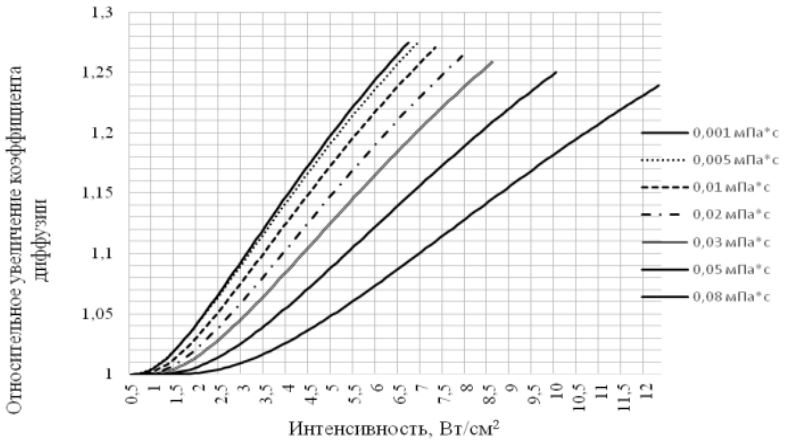


Рисунок 5 — Зависимости относительного увеличения коэффициента диффузии от интенсивности колебаний при различной вязкости (частота 33 кГц).

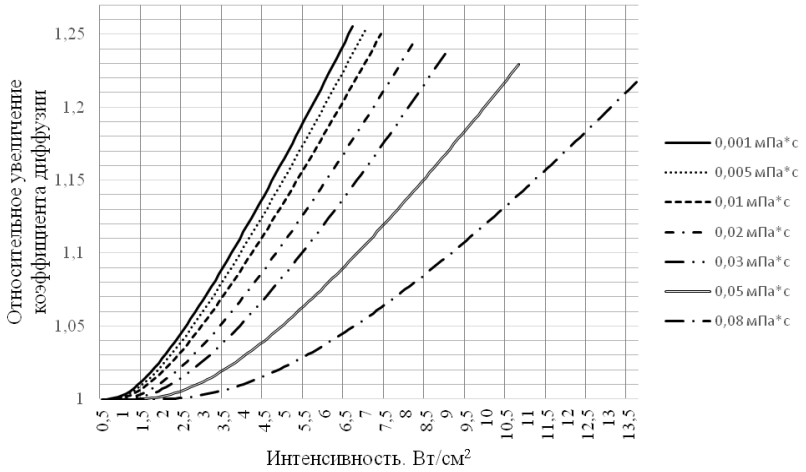


Рисунок 6 — Зависимости относительного увеличения коэффициента диффузии от интенсивности колебаний при различной вязкости (частота 44 кГц).

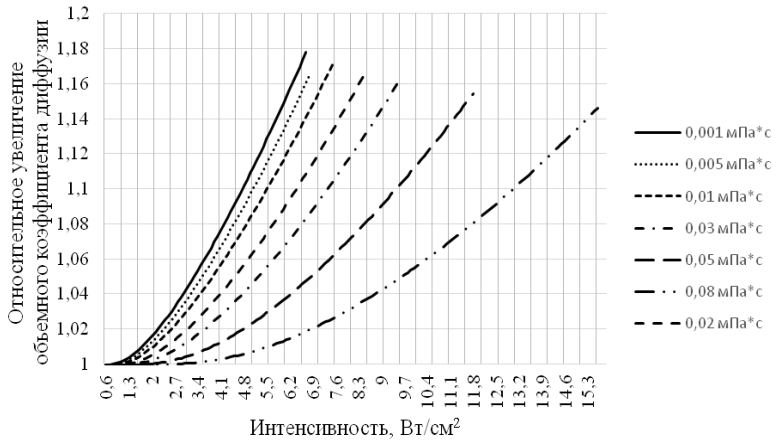


Рисунок 7 — Зависимости относительного увеличения коэффициента диффузии от интенсивности колебаний при различной вязкости (частота 60 кГц).

Результаты и их обсуждение

Таким образом предложенная модель процесса, разработанные подмодели и их анализ позволяют выявить все необходимые усреднённые коэффициенты (диффузии в объёме жидкой фазы и концентрационного взаимодействия на поверхности «жидкость-газ») для определения эффективности процесса абсорбции.

Полученные расчётные зависимости эквивалентного коэффициента диффузии на основании предложенной модели (с учетом ультразвукового воздействия) представлены на рисунках 2–7

Как следует из представленных графиков, при повышении интенсивности возрастает объёмный коэффициент диффузии за счёт увеличения индекса кавитации.

Обрыв графиков соответствует наступлению режима вырожденной кавитации, когда пузырьки перестают схлопываться и вырождаются в долгоживущие [23]. При этом из-за монотонного возрастания индекса кавитации с повышением интенсивности обрыв соответствует максимально достигаемому коэффициенту диффузии при данной частоте колебаний и свойствах жидкости.

Анализ зависимости максимально достигаемого коэффициента диффузии от частоты позволил установить, что существует оптимальная частота ультразвукового воздействия, при которой объёмный коэффициент диффузии максимален. Оптимальная частота не зависит от вязкости

жидкости–абсорбента и интенсивности колебаний и составляет 33 кГц.

Наличие оптимальной частоты обусловлено тем, что при частотах ниже оптимальной образуется меньшее число кавитационных пузырьков большего размера, а при частотах выше оптимальной образуются пузырьки меньшего размера и, соответственно, критический радиус пузырька, при котором он вырождается в долгоживущий, также уменьшается.

При оптимальной частоте воздействия, предельно допустимой интенсивности колебаний (при которой пузырьки начинают вырождаться в долгоживущие) и равномерном озвучивании по всему объёму жидкости диффузия ускоряется до 30%, что свидетельствует о возможности существенного повышения эффективности в сравнении с достигнутыми ранее экспериментальными результатами.

Из результатов проведенного анализа очевидно, что практическая реализация технологии поглощения газов при помощи ультразвукового воздействия требует изучения влияния ещё одного фактора — площади поверхности раздела «жидкость–газ» (эквивалентного коэффициента концентрационного взаимодействия).

Расчётные зависимости эквивалентного коэффициента концентрационного взаимодействия в зависимости от амплитуды колебаний поверхности представлены на рисунках 8, 9.

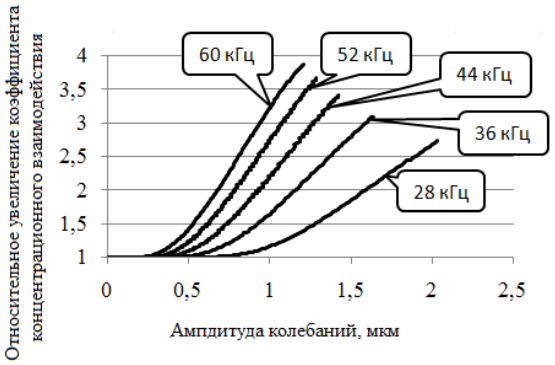
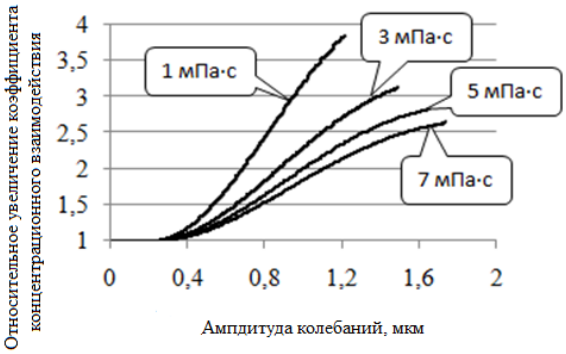


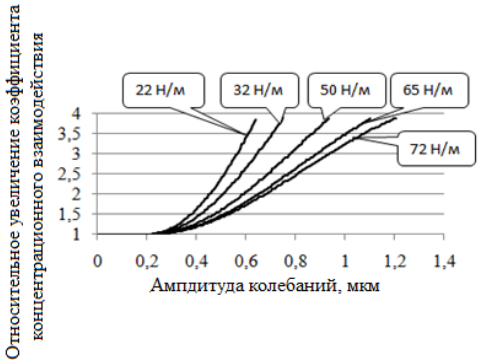
Рисунок 8 — Зависимости относительного увеличения коэффициента концентрационного взаимодействия от амплитуды колебаний при различных частотах.

Обрыв графиков свидетельствует о том, что капиллярная волна теряет устойчивость и начинает распадаться на капли.

На рисунке 9 приведены зависимости удельной площади поверхности раздела фаз от свойств жидкости – вязкости (а) и поверхностного натяжения (б), которые оказывают существенное влияние на профиль поверхности контакта фаз наряду с режимами УЗ воздействия.



а)



б)

Рисунок 9 — Зависимости удельной площади границы раздела фаз от амплитуды при различных свойствах жидкости (частота 60 кГц).

Представленные на рисунке 9 зависимости позволяют сделать вывод о том, что увеличение вязкости приводит к уменьшению площади поверхности раздела из-за сил вязкого трения. При этом уменьшение поверхностного натяжения приводит к увеличению площади, поскольку поверхностная энергия связана с ним прямой зависимостью.

В итоге, в широком диапазоне свойств жидкости, ультразвуковое воздействие позволяет увеличить площадь поверхности раздела «жидкость-газ» в 2,5...4 раза.

Таким образом, ультразвуковое воздействие, с учётом увеличения скорости диффузии в объёме жидкости теоретически может обеспечить ускорение процесса абсорбции не менее чем в 3...5 раз.

Заключение

Проведенные исследования позволили показать возможность увеличения скорости поглощения при различных вариантах взаимодействия газового потока с жидкостью, подвергаемой ультразвуковому воздействию при высоких значениях амплитуды, т.е. с формированием в ней кавитационного процесса.

Предложенная и разработанная модель ультразвуковой интенсификации процесса абсорбции, учитывающая влияние волнообразных капиллярных возмущений поверхности «жидкость-газ» и ускорение диффузии в объёме жидкости за счёт кавитации, позволила выявить оптимальные условия взаимодействия и установить предельные возможности практической реализации ультразвукового воздействия на плёнку жидкости, взаимодействующей с потоком поглощаемого газа.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности увеличения скорости диффузии в объёме жидкости не менее чем в 3...5 раз и создании практических конструкций устройств, обеспечивающих разделение и поглощение любых газов и способствующих решению проблемы «карбонового следа».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Углеродный след – главная угроза XXI века. *Комсомольская правда*, [Online], Январь, 2016. Режим доступа: https://www.irk.kp.ru/daily/26484/3354493/

[2]. Мальцев Н. Н. Поглощение бензола и возможность его усиления под действием ультразвука: канд. дисс. Днепропетровск, Украина, 1956.

[3]. Рамм В. М., Газопоглощение. Москва, Химия, 1976.

[4]. N. Khan, and Y. Adewuyi, Modeling the Ultrasonic Cavitation-Enhanced Removal of Nitric Oxide from Flue Gases In a Bubble Column Reactor, *in American Institute of Chemical Engineerings 2008 Annual Meeting*, 2008.

[5]. F. Laugier, C. Andriantsiferana, A.M. Wilhelm, and H. Delmas, Ultrasound in gas-liquid systems: Effects on solubility and mass transfer, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 15, Iss. 6, 2008, pp. 965–972.

[6]. A. Rahimzadeh, M.-R. Ahmadian-Yazdi, and M. Eslamian, Experimental study on the characteristics of capillary surface waves on a liquid film on an ultrasonically vibrated substrate, *Fluid Dynamics Research*, Vol. 50, No. 6, October 2018.

[7]. A. Sugondo, Sutrisno, W. Anggono, and O. Anne, Effect of Frequency on Droplet Characteristics in Ultrasonic Atomization Process, *in 2018 The 1st International Conference on Automotive, Manufacturing, and Mechanical Engineering (IC-AMME 2018)*, 2008, 7 p.

[8]. V. Preobrazhensky, V. Aleshin, and P. Pernod, Explosive Instability of Gravity-Capillary Waves under Ultrasound Radiation

Pressure, *Phys. Wave Phen.*, 26, 2018, pp. 234–242.

[9]. Y.G. Adewuyi, and N.E. Khan, Enhanced Removal of Nitrogen Oxide from Flue Gases in a Bubble Column Reactor, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, Vol. 58, No. 8, 2012, pp. 2387-2411.

[10]. Q. Xu, and H. An, A class of domain decomposition based nonlinear explicit–implicit iteration algorithms for solving diffusion equations with discontinuous coefficient, *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 386, 2021.

[11]. F. Muhiddin, and J. Sulaiman, Fourth-Order Crank-Nicolson Solution for Solving Diffusion Equation Using MSOR Iteration, *Advanced Science Letters*, 24, 2018, pp. 1912-1916.

[12]. H. Huang, X. Wang, and X. Ma, A comparison study of solving diffusion equations with different algorithm methods, *AIP Advances*, 6, 2016.

[13]. H. Jafari, H. Tajadodi, and S. Johnston, A decomposition method for solving diffusion equations via local fractional time derivative, *Thermal Science*, 19, 2015, pp. 123-129.

[14]. M. Paripour, E. Babolian, and J. Saeidian, Analytic solutions to diffusion equations, *Mathematical and Computer Modeling*, 51, 2010, pp. 649–657.

[15]. Кошкин Н. Н., Ширкевич М. Справочник по элементарной физике. Москва, Наука, 1976.

[16]. Новоселов А. Г., Дужий А. Б., Голикова Е. Ю. Молекулярная диффузия газов в жидкости. Коэффициенты молекулярной диффузии диоксида углерода в воде. Научный журнал НИУ ИФМО, серия «Процессы и аппараты пищевых производств». 2014. №2.

[17]. Маргулис М. А., Маргулис И. М. Динамика ансамбля пузырьков в кавитационной жидкости. Журнал физической химии. 2007. №81 (12). С. 2290–2295.

[18]. Розенберг Л. Д. Мощные ультразвуковые поля. М., Наука, 1968.

[19]. V.N. Khmelev, A.V. Shalunov, R.N. Golykh, and V.A. Nesterov, Theoretical study coagulation of aerosols in thin resonant gaps, *International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices, EDM'2019, Novosibirsk, Russia*, 2019, pp. 180-187.

[20]. Руденко О. В., Солуян С.И. Теоретические основы нелинейной акустики, Москва, Наука, 1975.

[21]. K.S. Yong, and K. Sangmo, Acoustic Streaming, *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*, 2015, pp. 1–15.

[22]. C. Y. Wang, and C. Beckermann, A Multiphase Solute Diffusion Model for Dendritic Alloy Solidification, *Metallurgical transactions A*, Vol. 24A, 1993, pp. 2787-2802.

[23]. R. Golykh, A. Shalunov, V. Khmelev, R. Lopatin, V. Minakov, and V. Shakura, Evaluation of Optimum Model and Conditions Providing Increasing Ultrasonic Cavitation Area in High-Viscous and Non-Newtonian Fluids, *Romanian Journal of Acoustics and Vibration*, 2020, Vol. 17, No. 2, pp. 101-108.

Хмелёв Владимир Николаевич — д–р техн. наук, профессор, заместитель директора по научной работе, кафедра методов и средств измерений и автоматизации, Бийский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова», (Российская Федерация, 659305, Алтайский край, Бийск, ул. Трофимова, 27).

Голых Роман Николаевич — д–р техн. наук, доцент, кафедра методов и средств измерений и автоматизации, Бийский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова» (Российская Федерация, 659305, Алтайский край, Бийск, ул. Трофимова, 27).

Цыганок Сергей Николаевич — канд. техн. наук, доцент, кафедра методов и средств измерений и автоматизации, Бийский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова» (Российская Федерация, 659305, Алтайский край, Бийск, ул. Трофимова, 27).

Барсуков Александр Романович — студент, кафедра методов и средств измерений и автоматизации, Бийский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова» (Российская Федерация, 659305, Алтайский край, Бийск, ул. Трофимова, 27).

Ultrasonic impact in solving the problem of carbon trace reduction: scientific basis and technical proposals

V. N. Khmelev[1], R. N. Golykh[1], S. N. Tsyganok[1,*], A. R. Barsukov[1]

[1]Biysk Technological Institute (branch) of the Altay State Technical University, Biysk Russia

Abstract

Today, an urgent task is to strive to reduce the total "carbon footprint". There are several types of gas separation devices: cryogenic; membrane and sorption, which are most effective in their implementation. Among the sorption methods, the most developed are those based on absorption — the absorption of the gas component is realized by the entire volume of the liquid. To increase productivity, ultrasonic action is used on a liquid film, along which a flow of absorbed gas - carbon dioxide - moves. Over the past years, no deep research has been carried out on the formation of fluid oscillations in various modes for effective interaction with the gas flow. Therefore, the article discusses the possibilities of implementing the process of absorption of carbon dioxide under high-intensity ultrasonic action (in cavitation mode) on dispersed media with a liquid phase. The proposed and developed model, based on the analysis of the influence of the wave-like capillary disturbances of the liquid-gas surface arising due to cavitation, made it possible to establish the possibility of a significant acceleration of gas absorption into the liquid and to reveal the optimal diffusion modes in the volume of the liquid. The research results confirmed the possibility of accelerating the absorption of carbon dioxide and other harmful and target gaseous impurities by at least 3 times.

Keywords

ultrasound, carbon footprint, cavitation, absorption.

REFERENCES

[1]. The carbon footprint is the main threat of the 21st century, Komsomolskaya Pravda [Online], January 2016. Available: https://www.irk.kp.ru/daily/26484/3354493

[2]. N. N. Maltsev, Absorption of benzene and the possibility of its intensification under the action of ultrasound: Ph. D. thesis, Dnepropetrovsk, UA, 1956. (In Russ.)

[3]. V.M. Ramm, Gas absorption, Moscow, RU: Chemistry, 1976. (In Russ.)

[4]. N. Khan, and Y. Adewuyi, Modeling the Ultrasonic Cavitation-Enhanced Removal of Nitric Oxide from Flue Gases In a Bubble Column Reactor, in American Institute of Chemical Engineerings 2008 Annual Meeting, 2008.

[5]. F. Laugier, C. Andriantsiferana, A.M. Wilhelm, and H. Delmas, Ultrasound in gas-liquid systems: Effects on solubility and mass transfer, Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 15, Iss. 6, 2008, pp. 965–972.

[6]. A. Rahimzadeh, M.-R. Ahmadian-Yazdi, and M. Eslamian, Experimental study on the characteristics of capillary surface

*Corresponding author
E-mail: grey@bti.secna.ru

waves on a liquid film on an ultrasonically vibrated substrate, Fluid Dynamics Research, Vol. 50, No. 6, October 2018.

[7]. A. Sugondo, Sutrisno, W. Anggono, and O. Anne, Effect of Frequency on Droplet Characteristics in Ultrasonic Atomization Process, in 2018 The 1st International Conference on Automotive, Manufacturing, and Mechanical Engineering (IC-AMME 2018), 2008, 7 p.

[8]. V. Preobrazhensky, V. Aleshin, and P. Pernod, Explosive Instability of Gravity-Capillary Waves under Ultrasound Radiation Pressure, Phys. Wave Phen., 26, 2018, pp. 234–242.

[9]. Y.G. Adewuyi, and N.E. Khan, Enhanced Removal of Nitrogen Oxide from Flue Gases in a Bubble Column Reactor, American Institute of Chemical Engineers Journal, Vol. 58, No. 8, 2012, pp. 2387-2411.

[10]. Q. Xu, and H. An, A class of domain decomposition based nonlinear explicit–implicit iteration algorithms for solving diffusion equations with discontinuous coefficient, Journal of Computational and Applied Mathematics, 386, 2021.

[11]. F. Muhiddin, and J. Sulaiman, Fourth-Order Crank-Nicolson Solution for Solving Diffusion Equation Using MSOR Iteration, Advanced Science Letters, 24, 2018, pp. 1912-1916.

[12]. H. Huang, X. Wang, and X. Ma, A comparison study of solving diffusion equations with different algorithm methods, AIP Advances, 6, 2016.

[13]. H. Jafari, H. Tajadodi, and S. Johnston, A decomposition method for solving diffusion equations via local fractional time derivative, Thermal Science, 19, 2015, pp. 123-129.

[14]. M. Paripour, E. Babolian, and J. Saeidian, Analytic solutions to diffusion equations, Mathematical and Computer Modeling, 51, 2010, pp. 649–657.

[15]. N.N. Koshkin, and M.G. Shirkevich, Elementary Physics Handbook, Moscow, RU: Science, 1976.

[16]. A.G. Novoselov, A.B. Duzhiy, and E.Y. Golikova, Molecular diffusion of gases in a liquid. Molecular diffusion coefficients of carbon dioxide in water, Scientific Journal of NRU IFMO. Series “Processes and devices of food productions”, No. 2, 2014. In Russian

[17]. M.A. Margulis, and I.M. Margulis, Dynamics of bubbles ensemble in cavitation liquid, Journal of physical chemistry, 81, 12, 2007, pp. 2290–2295.

[18]. L.D. Rozenberg, Powerful ultrasonic fields, RU, Moscow: Science,1968.

[19]. V.N. Khmelev, A.V. Shalunov, R.N. Golykh, and V.A. Nesterov, Theoretical study coagulation of aerosols in thin resonant gaps, International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices, EDM’2019, Novosibirsk, Russia, 2019, pp. 180-187.

[20]. O.V. Rudenko, and S.I. Soluyan, Theoretical foundations of nonlinear acoustics, Moscow, RU: Science, 1975.

[21]. K.S. Yong, and K. Sangmo, Acoustic Streaming, Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics, 2015, pp. 1–15.

[22]. C. Y. Wang, and C. Beckermann, A Multiphase Solute Diffusion Model for Dendritic Alloy Solidification, Metallurgical transactions A, Vol. 24A, 1993, pp. 2787–2802.

[23]. R. Golykh, A. Shalunov, V. Khmelev, R. Lopatin, V. Minakov, and V. Shakura, Evaluation of Optimum Model and Conditions Providing Increasing Ultrasonic Cavitation Area in High-Viscous and Non-Newtonian Fluids, Romanian Journal of Acoustics and Vibration, Vol. 17, No. 2, 2020, pp. 101-108.

Khmelev V. N. — Dr. Sc. (Eng.), professor, deputy director for research, department of methods and instruments of measurement and automation, Biysk Technological Institute (branch) of the Altay State Technical University (Trofimova st., 27, Biysk, Altai krai, 659305 Russian Federation)

Golykh R. N. — Dr. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, department of methods and instruments of measurement and automation, Biysk Technological Institute (branch) of the Altay State Technical University (Trofimova st., 27, Biysk, Altai krai, 659305 Russian Federation).

Tsyganok S. N. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, department of methods and instruments of measurement and automation, Biysk Technological Institute (branch) of the Altay State Technical University (Trofimova st., 27, Biysk, Altai krai, 659305 Russian Federation).

Barsukov A. R. — student, department of methods and instruments of measurement and automation, Biysk Technological Institute (branch) of the Altay State Technical University (Trofimova st., 27, Biysk, Altai krai, 659305 Russian Federation).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Ультразвуковое воздействие в решении проблемы уменьшения карбонового следа: научные основы и технические предложения / В. Н. Хмелёв, Р. Н. Голых, С. Н. Цыганок, А. Р. Барсуков // Промышленные процессы и технологии. 2021. № 1. С. 6–22

DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-2-6-22

Please cite this article as:

Khmelev V. N., Golykh R. N., Tsyganok S. N., Barsukov A. R. Ultrasonic impact in solving the problem of carbon trace reduction: scientific basis and technical proposals. Industrial processes ang Technologies, 2021, no. 1, pp. 6–22.

DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-2-6-22

Поступила в редакцию *07.11.2021*

УДК 66-935 DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-2-23-34

Принципы перехода химической и смежных отраслей промышленности в постиндустриальный технологический уклад

А. Н. Цедилин[1], Д. А. Макаренков[1,2,*], М. Г. Беренгартен[2]

[1]НИЦ Курчатовский институт – ИРЕА, Москва, Россия
[2]Московский политехнический университет, Москва, Россия

Аннотация

В статье представлены принципы возможного перехода химической и смежных отраслей промышленности к постиндустриальному технологическому укладу. Объективной причиной перехода является техносферная деятельность индустриальных технологических укладов, нарушившая механизм планетарного экологического равновесия, вызвавшего цивилизационный кризис. Сохранить существующее равновесное состояние, обеспечивающее выживание человечества как биологического вида, возможно при экологическом принципе техносферного развития, подразумевающем обеспечение оптимальных условий жизнедеятельности человека, производство необходимой продукции и услуг для разумного цивилизационного развития в условиях устойчивого состояния биосферы. Задачей ядра нового технологического уклада, наряду с производством необходимой продукции и услуг, станет устойчивое развитие техно-биосферы. Несущие отрасли (в т.ч химическая и смежные отрасли) должны формироваться в условиях доминирования жизнеобеспечивающих функций биосферы над ее материально–энергетическими ресурсами. Основным принципом перехода химической и смежных отраслей промышленности в постиндустриальный технологический уклад при традиционных физико-химических процессах должно стать внедрение природоподобных технологий на базе положений «зеленой химии» и принципов жизнеобеспечения биосферы, формирование техногенного материально-энергетического ресурса, по аналогии с природным. На переходной стадии необходима адаптация существующих химических и смежных производств к экологическим принципам техносферного развития и их доработка с возможным внедрением фотохимических технологий, фотобиологических процессов, жизнеобеспечивающих принципов.

Ключевые слова

техносфера, биосфера, технологический уклад, материально-энергетический ресурс, жизнеобеспечивающие функции, экологические принципы, природоподобные технологии.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20–013–00829\21 «Социальные и технико-экологические аспекты перехода к постиндустриальному укладу».

**Для переписки*
Email address: makarenkovd@mail.ru

Введение. Выступая на заседании 70-й сессии Генеральной Ассамблеи ООН в Нью-Йорке 28 сентября 2015 года, президент РФ В. В. Путин сказал: «Нам нужны качественно иные подходы. Речь должна идти о внедрении принципиально новых природоподобных технологий, которые не наносят урон окружающему миру, а существуют с ним в гармонии и позволят восстановить нарушенный человеком баланс между биосферой и техносферой. Это действительно вызов планетарного масштаба» [1]. На заседаниях международного дискуссионного клуба «Валдай» 2020–2021 гг. было отмечено: «...природа крайне уязвима перед человеческой деятельностью. Особенно по мере того, как эксплуатация земных ресурсов приобретает все более масштабный, глобальный характер» [2]. «Климатические деформации и деградация окружающей среды столь очевидны ...что надо что-то делать» [3].

Данная экологическая позиция президента РФ В. В. Путина свидетельствует, что в глобальном развитии окружающего мира прослеживается раздвоение объективной планетарной реальности на развивающуюся техносферу и теряющую свою устойчивость биосферу. Дисбаланс между ними является одним из основных вызовов XXI в., реалии которого необходимо учитывать при развитии химической и смежных отраслей промышленности и переходе в постиндустриальный технологический уклад.

В рамках данной статьи рассматриваются возможные закономерности этого перехода.

Материалы и методы решения задач, принятые допущения. Приняты допущения, что развитие химических и смежных отраслей промышленности осуществляется в рамках концепции технологических укладов [4] на базе ограниченных материально-энергетических ресурсов биосферы.

Результаты. Экологический планетарный вызов является проявлением диалектического закона о единстве и борьбе противоположностей, где тождественные по сути противоположности (развивающаяся техносфера и теряющая свою устойчивость биосфера), вступают в результате внутреннего саморазвития в отношения полярности, взаимоотрицания друг друга, перерастающие в противоречия.

Процесс формирования противоречий между техносферой и биосферой осуществлялся в доиндустриальных и индустриальных технологических укладах — от несущественных до антагонистических. Причиной антагонизма явилась техносферная деятельность 4-5-го индустриальных технологических укладов [5], базирующаяся на экономическом принципе и доминировании эксплуатации материально-энергетических ресурсов биосферы над ее жизнеобеспечивающими функциями, нарушившая механизм биосферного развития.

Индустриальные технологические уклады [6-8], формирование которых началось во время первой промышленной революции 1770–1830 гг., это целостные и устойчивые техносферные образования, в рамках которых осуществляется замкнутый производственный цикл, начинающийся с добычи и получения первичных материально-энергетических ресурсов и заканчивающийся выпуском набора конечных продуктов с последующей их утилизацией. Структура технологических укладов (таблица 1) представляет собой: ядро технологического уклада; ключевые факторы; несущие отрасли.

Целью ядра индустриального технологического уклада является максимальный рост капитала, вложенного в ключевой фактор и несущие отрасли. Ключевой

фактор и несущие отрасли формируются в условиях доминирования эксплуатации материально–энергетических ресурсов биосферы над ее жизнеобеспечивающими функциями.

Таблица 1. Структура технологических укладов.

СТРУКТУРА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УКЛАДА
Ядро технологического уклада — ведущие отрасли и виды деятельности, благодаря которым капитал имеет максимальный рост или обеспечивается планетарная экологическая безопасность.
Ключевые факторы — технологические нововведения, благодаря которым возникло ядро.
Несущие отрасли — отрасли, интенсивно потребляющие ключевой фактор, играющие ведущую роль в распространении нового технологического уклада.

В условиях ограниченности материально–энергетических планетарных ресурсов и взрывного роста народонаселения необходимо их соответствие производству и потреблению. Дисбаланс в конце 2021 г. привел к энергетическому кризису в странах ЕС.

Химическая и смежные отрасли, являющиеся несущими в индустриальных технологических укладах, используют, преимущественно, биосферные материально-энергетические ресурсы и экономически выгодные химические и физико-химические технологии их переработки. Подобный подход, наряду с увеличением производства продукции и услуг, приводит к загрязнению экосферы, препятствует реализации жизнеобеспечивающих функций биосферы, ограничивая возможности прогрессивного техно-биосферного развития окружающего мира.

Планетарный вызов XXI в., локальные материально-энергетические кризисы (энергетический, водный, продовольственный), пандемия Covid-19 реально показывают, что экономические принципы развития техносферы порождают деградацию био-экосферы и представляют угрозу человечеству как биологическому виду.

Попытки экологизации экономики [9-10], внедрение трендов «Четвёртой промышленной революции» [11] не в состоянии осуществить коренного преобразования задач ядра технологического уклада. Их следует рассматривать только как дальнейшее развитие существующих техно-биосферных противоречий в условиях киберфизических систем.

Сохранить сложившееся планетарное экологическое равновесие, учитывая общую биогенную тождественность техносферы — биосферы возможно при соблюдении экологического принципа техносферного развития, подразумевающего обеспечение оптимальных условий жизнедеятельности человека (в т.ч. и с учетом возможностей жизнеобеспечивающих функций техносферы), производство необходимой продукции и услуг для разумного цивилизационного развития в условиях устойчивого состояния биосферы.

Для этого необходимо осознать, что живое вещество биосферы — главное достояние Земли, способное увеличивать и накапливать действенные материально-энергетические ресурсы планеты [12] и осуществить переход к постиндустриальному технологическому укладу, задачей ядра которого станет, наряду с производством необходимой продукции и услуг, устойчивое развитие техно-биосферы. Несущие отрасли (в т.ч химическая и смежные отрасли) должны формироваться в условиях доминирования жизнеобеспечивающих функций биосферы над ее материально-энергетическими ресурсами.

Выделяют пять важнейших жизнеобеспечивающих функций живого вещества биосферы [12], которые необходимо учитывать при формирования постиндустриального технологического уклада и развития химической и смежных отраслей промышленности:

- энергетическая функция выполняется за счет использования растениями энергии солнца в процессе фотосинтеза. Доступная энергия расходуется на собственные нужды организма, перераспределяется внутри экосистемы и биосферы, частично выводится из биогеохимического цикла и накапливается в литосфере, образуя ископаемый энергетический ресурс (торф, уголь, нефть и др);
- газовая функция обусловливает миграцию газов и их превращения, обеспечивает газовый состав биосферы. В процессе функционирования живого вещества создаются основные планетарные газы — азот, кислород, углекислый газ, сероводород, метан и др.;
- концентрационная функция заключается в избирательном извлечении и накоплении живым веществом биогенных элементов из окружающей среды (витамины, аминокислоты, тяжелые металлы и др.);
- деструктивная функция состоит в разложении, минерализации мертвого вещества, в химическом разложении горных пород, вовлечении образовавшихся минералов в биотический круговорот. Специальная группа организмов деструкторов разлагает мертвое органическое вещество до простых неорганических соединений, которые затем вновь используются для материального круговорота;
- средообразующая функция заключается в преобразовании физико-химических параметров среды (литосферы, гидросферы, атмосферы) в условия, максимально подходящие для существования живых организмов.

Наряду с жизнеобеспечивающими функциями необходимо отметить энтропийный критерий живого вещества (меру случайности или беспорядка системы). Живые организмы понижают собственную энтропию за счет повышения энтропии окружающей среды. Они имеют собственную энергию для жизни, а также обмениваются веществом и энергией с окружающей средой.

Ключевым фактором (технологическим нововведением) при переходе в постиндустриальный технологический уклад должны стать формируемые на экологическом принципе природоподобные технологии техносферного развития производства и потребления [13].

Под этим следует понимать коэволюционные разработки, базирующиеся на фундаментальных законах природы, киберфизических системах, конвергенционном и логистическом подходах, сохраняющие жизнеобеспечивающие функции биосферы и сложившиеся материальные и энергетические циклы планетарного кругооборота, обеспечивающие при производстве необходимой продукции и услуг поддержание устойчивого равновесия между биосферой и развивающейся техносферой.

В индустриальных технологических укладах химические и смежные отрасли промышленности развивались в рамках классической линейной экономики — производство, использование, утилизация. Утилизация производилась по экономическим принципам, приводящим к рассеиванию не возобновляемых материально-энергетических ресурсов. При переходе на экологический принцип развития в постиндустриальном технологическом укладе предполагается формирование цикличной экономики (circular economy) производства и

потребления, базирующейся на возобновляемых ресурсах.

В связи с этим основным принципом перехода химической и смежных отраслей промышленности в постиндустриальный технологический уклад при традиционных физико-химических процессах должны стать внедрение природоподобных технологий на базе положений «зеленой химии» (таблица 2) и жизнеобеспечивающих функций биосферы, формирование техногенного материально-энергетического ресурса, по аналогии с природным.

На переходной стадии к постиндустриальному технологическому укладу необходима адаптация существующих химических и смежных производств к экологическим принципам техносферного развития и их доработка в соответствии с положениями «зеленой химии» [15] и принципами жизнеобеспечения биосферы. Возможно также внедрение фотохимических технологий [16], фотобиологических процессов, сверхкритической экстракции атмосферными газами (CO2, N2, H2O) [17] и др.

Таблица 2 — Принципы «зеленой химии» [14]

Лучше предотвратить потери при производстве, чем перерабатывать и очищать отходы.
Методы синтеза необходимо выбирать так, чтобы все вещества, использованные в процессе, были максимально переработаны в конечный продукт.
Методы синтеза следует выбирать так, чтобы используемые и синтезируемые вещества были безвредными для человека и окружающей среды.
Создавая новую химическую продукцию, необходимо сохранить эффективность ранее созданной, но при этом уменьшить ее токсичность
Вспомогательные вещества при производстве, такие, как растворители или разделяющие агенты, лучше не использовать совсем, а если это невозможно, их использование должно быть безвредным.
Обязательно следует учитывать энергетические затраты и их влияние на окружающую среду и стоимость продукта. Синтез по возможности надо проводить при температурах, близких к температуре окружающей среды и при давлении, близком к атмосферному.
Исходные и расходуемые материалы должны быть возобновляемыми.
Необходимо избегать получения промежуточных продуктов.
Следует отдавать предпочтение каталитическим процессам (по возможности наиболее селективным).
Химическая продукция должен быть такой, чтобы после ее использования она не оставалась в окружающей среде, а полностью разлагалась на безопасные вещества.
Необходимо развивать аналитические методики, чтобы можно было следить в реальном времени за образованием опасных и вредных веществ.
Вещества и формы веществ, используемые в химических процессах, нужно выбирать таким образом, чтобы риск опасности, включая утечки, взрыв, пожар и пр. были минимальными.

Фотобиохимические процессы давно используются в химической и смежных отраслях. Учитывая экологический вызов XXI в., они могут применяться для декарбонизации существующих производств. Выбросы CO_2 направляют в биореакторы, наполненные водорослями, где в качестве материально-энергетического сырья используется техногенный диоксид углерода и солнечный свет. Водоросли характеризуются наиболее высоким КПД усвоения световой энергии по сравнению с другими фотосинтезирующими организмами. Продуктивность водорослей, особенно микроскопических, приближается к потенциально возможной [18].

Широкое применение в природоподобных технологиях может найти сверхкритический CO_2 ($T_{кр} = 31°C$, $P_{кр} = 73{,}8$ атм.). Он не токсичен, не горюч, не взрывоопасен и доступен. В пищевой промышленности эта технология позволяет извлекать из растительного сырья различные вкусовые и ароматические компоненты. В фармацевтической промышленности выделяют биологически активные вещества, сохраняя неизменным их состав. Газообразный водород хорошо растворяется в сверхкритическом CO_2, что позволяет непрерывно гидрировать органические соединения в среде флюида. Радиохимия использует эту технологию для решения экологических задач. Многие радиоактивные элементы в сверхкритической среде легко образуют комплексы с добавленными органическими соединениями — лигандами. Образующийся комплекс, в отличие от исходного соединения радиоактивного элемента, растворим во флюиде, и потому легко отделяется от основной массы вещества. Таким способом можно извлекать остатки радиоактивных элементов из отработанных руд, а также проводить дезактивацию почвы, зараженной радиоактивными отходами.

Для производства ароматизированного кофе используют технологии экстракции жидким азотом [19].

Вода в сверхкритическом состоянии ($T_{кр} = 374°C$, $P_{кр} = 220$ атм.) растворяет практически все органические соединения, которые не разлагаются при высоких температурах. Такая вода при добавлении в нее кислорода становится мощной окислительной средой, разлагающей органические соединения до H_2O и CO_2.

Базой для формирования техногенных материальных и энергетических ресурсов могут стать отходы различных видов [20-21]. Реализуемыми технологиями утилизации отходов являются полигонное хранение и термическая переработка. Их необходимо дополнить экологическими принципами с учетом фундаментальных основ техногенного и природного кругооборотов веществ и энергии.

Внедрение природоподобных технологий в полигонное хранение должно быть направлено на переход с хранения техногенных ресурсов на хранение компактированного техногенного сырья. Целью полигонного хранения должно стать формирование запасов техногенного сырья и цифровой логистической платформы для последующего их использования («Логистическая система управления природоподобного формирования техногенного сырья, его переработки в целевые продукты и создание платформы интеллектуальных баз данных о запасах промышленных отходов различных типов для химической и смежных отраслей промышленности»).

Особое значение при этом приобретают технологии сортировки, призванные осуществить классификацию отходов для термической переработки в качестве низкокалорийного топлива, вторичной переработки и хранения, как компактированного и сертифицированного техногенного сырья. В этих технологиях целесообразно

внедрять цифровизацию, роботизацию и искусственный интеллект.

Внедрение экологических принципов в технологии термической переработки должно быть направлено на создание энергетических производств, ориентированных на полное сжигание низкокалорийного топлива, с последующим связыванием продуктов горения для сохранения биогенного состава атмосферы (газовая функция биосферы). Здесь также возможно внедрение роботизации, цифровизации (как основы мониторинга процесса), искусственного интеллекта для управления процессом сжигания топлива различной калорийности.

Перспективные природоподобные технологии позволят при сохранении устойчивого равновесия между техносферой и биосферой снизить потребление природных материально-энергетических ресурсов и частично заменить их техногенными.

Обсуждение полученных результатов и сопоставление их с ранее известными. Представленные материалы показывают, что трансформация химической и смежных отраслей промышленности при переходе к постиндустриальному технологическому укладу должно осуществляться с учетом коэволюционных принципов формирования техносферы-биосферы, что соответствует трендам «Четвертой промышленной революции» и планетарным вызовам XXI в.

Заключение

При переходе химической и смежных отраслей промышленности на экологические принципы развития в постиндустриальном технологическом укладе предполагается формирование цикличной экономики (circular economy) производства и потребления, базирующейся на возобновляемых ресурсах.

Ключевым фактором развития химической и смежных отраслей промышленности в постиндустриальном технологическом укладе могут стать природоподобные технологии, формируемые на принципах «зеленой» химии и функциях жизнеобеспечения биосферы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Полный текст выступления президента РФ Владимира Путина на пленарном заседании юбилейной, 70-й сессии Генеральной Ассамблеи ООН в Нью-Йорке 28 сентября 2015 года [Электронный ресурс]: URL: https://rusprav.tv/rech-putina-v-oon-polnyj-tekst-55079/

[2]. Полный текст выступления Владимира Путина на заседании клуба "Валдай" 22.10.2020 г. [Электронный ресурс]: URL: https://zelv.ru/v-rossii/149391-polnyy-tekst-vystupleniya-vladimira-putina-na-zasedanii-kluba-valday.html

[3]. Полный текст выступления Владимира Путина на заседании клуба "Валдай" 21.10.2021 г. [Электронный ресурс]: URL: https://tehnowar.ru/295355-Vystuplenie-Vladimira-Putina-na%C2%A0zasedanii-Valdayskogo-kluba-tekst.html

[4]. Глазьев С. Ю. Мирохозяйственные уклады в глобальном экономическом развитии. Экономика и математические методы. 2016. №2. С.3–29.

[5]. Систер В.Г., Цедилин А.Н. Постиндустриальный технологический уклад как основа глобального устойчивого развития. Сборник тезисов участников Международного научного конгресса «Глобалистика 2020: Глобальные проблемы и будущее человечества». 2020. С. 82–83.

[6]. Кондратьев К. Я. Современное общество потребления и его экологические ограничения. Энергия. 2005. № 10. С. 60-66.

[7]. Яковец Ю.В. Глобальные экономические трансформации XXI века. М., Экономика, 2011, 382 с.

[8]. Карлота Перес. Технологичекая революция и финансовый капитал. Динамика пузырей и периодов процветания. М., Дело, 2011. 231 с.

[9]. Егорова М. С., Глик П. А. Экологизация экономики и «зелёный рост». Успехи современного естествознания. 2014. № 11. С. 77–80.

[10]. Чхутиашвили, Л. В. Экологизация российской экономики как важный фактор роста конкурентоспособности производства и продукции. Вестник университета имени О. Е. Кутафина (МГЮА). 2016. № 4 (20). С. 124–129.

[11]. Клаус Шваб. Четвертая промышленная революция — «Эксмо», 2016, 320 с.

[12]. Вернадский В. И. Биосфера и ноосфера. М., Наука, 1989, 264 с.

[13]. Макаренков Д. А., Цедилин А. Н. Природоподобные технологии в рациональном природопользовании. Современные проблемы экологии: доклады XXVI всерос. науч.-практич. конференции. Тула: Инновационные технологии. 2021. С. 26–28.

[14]. P. T. Anastas, J. C. Warner. Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press, New York, 1998, 30 p.

[15]. Систер В. Г, Покровский Д. Д., Цедилин А. Н. Технико-экологические аспекты разработки природоподобных технологий постиндустриального технологического уклада. Альтернативная энергетика и экология. 2020. № 25–27. С.147–154.

[16]. Уэйн Р. Основы и применение фотохимии. М., Мир, 1991. 304 с.

[17]. Гумеров Ф., Яруллин Р. Сверхкритические флюиды и СКФ-технологии. - The Chemical Journal / Химический журнал. 2008. 10. С. 26–30.

[18]. Корягин В.В. Процессы и аппараты для микробиологических производств. Биотехника-86. М., 1986. С. 10–11.

[19]. Степанов Д. Е., Татарченко И. И. Способ производства ароматизированного кофе. Известия вузов. Пищевая технология. 2009. №2–3. С.121-122.

[20]. Хованская Г. П., Систер В. Г. Цедилин А. Н. Проект «Национальная стратегия внедрения энергоэффективных ресурсосберегающих и экологически безопасных (зеленых) технологий и производств в строительство и жилищно-коммунальное-хозяйство». Эффективные технологии утилизации отходов. 2014. №1. С. 10–14.

[21]. Систер В. Г., Цедилин А. Н. Экологически чистые решения утилизации ТКО. XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т. 3: тез. докл. Санкт-Петербург. 2019. с. 244

Цедилин Андрей Николаевич — канд. техн. наук, исполнитель гранта РФФИ № 20-013-00829\21 «Социальные и технико-экологические аспекты перехода к постиндустриальному укладу», НИЦ «Курчатовский институт» — ИРЕА (Российская Федерация, 107076, Москва, ул. Богородский Вал, д. 3).

Макаренков Дмитрий Анатольевич — д–р техн. наук, доцент, заместитель директора по науке, НИЦ «Курчатовский институт» — ИРЕА (Российская Федерация, 107076, Москва, ул. Богородский Вал, д. 3), доцент кафедры «Процессы и аппараты химических технологий» Московского политехнического университета (Российская Федерация, 107023, Москва, ул. Б. Семеновская, д. 38).

Беренгартен Михаил Георгиевич — канд. хим. наук, профессор, и. о. зав. кафедрой «Аппаратурное оформление и автоматизация технологических производств им. проф. М. Б. Генералова» Московского политехнического университета (Российская Федерация, 107023, Москва, ул. Б. Семеновская, д. 38).

Principles of the transition of the chemical and related industries to the post-industrial technological order

A. N. Tsedilin[1], D. A. Makarenkov[1,*], M. G. Berengarten[2]

[1]National Research Center "Kurchatov Institute" – IREA, Moscow, Russia
[2]Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia

Abstract

The article presents the principles of a possible transition of the chemical and related industries to a post-industrial technological order. The objective reason for the transition is the technosphere activity of industrial technological order, which violated the mechanism of planetary ecological balance, which caused a civilization crisis. It is possible to preserve the existing equilibrium state, which ensures the survival of mankind as a biological species, with the ecological principle of technosphere development, which implies the provision of optimal conditions for human life, the production of the necessary products and services for a reasonable civilizational development in a stable state of the biosphere. The task of the core of the new technological order will be the sustainable development of the techno-biosphere along with the production of the necessary products and services. The supporting industries (including the chemical and related industries) should be formed under the conditions of the dominance of the life-supporting functions of the biosphere over its material and energy resources. The main principle of the transition of the chemical and related industries to the post-industrial technological order in traditional physical and chemical processes should be the introduction of nature-like technologies based on the provisions of "green chemistry" and the principles of life support of the biosphere, the formation of a technogenic material and energy resource, by analogy with natural. At the transitional stage, it is necessary to adapt existing chemical and related industries to the ecological principles of technosphere development and to refine them with the possible introduction of photochemical technologies, photobiological processes, life-supporting principles.

Keywords

technosphere, biosphere, technological order, material and energy resource, life-supporting functions, environmental principles, nature-like technologies

**Corresponding author*
E-mail: makarenkovd@mail.ru

REFERENCES

[1]. Polnyi tekst vystupleniya prezidenta RF Vladimira Putina na plenarnom zasedanii yubileinoi, 70-i sessii General'noi Assamblei OON v N'yu-Iorke 28 sentyabrya 2015 goda [Full text of the speech of the President of the Russian Federation Vladimir Putin at the plenary session of the 70th session of the UN session in New York on September 28, 2015]. URL: https://rusprav.tv/rech-putina-v-oon-polnyj-tekst-55079/ (In Russ.)

[2]. Polnyi tekst vystupleniya Vladimira Putina na zasedanii kluba "Valdai" 22.10.2020 g [Full text of Vladimir Putin's speech at the meeting of the Valdai Club on October 22, 2020]. URL: https://zelv.ru/v-rossii/149391-polnyy-tekst-vystupleniya-vladimira-putina-na-zasedanii-kluba-valday.html (In Russ.)

[3]. Polnyi tekst vystupleniia Vladimira Putina na zasedanii kluba "Valdai" 21.10.2021 g [Full text of Vladimir Putin's speech at the meeting of the Valdai Club on October 21, 2021]. URL: https://tehnowar.ru/295355-Vystuplenie-Vladimira-Putina-na%C2%A0zasedanii-Valdayskogo-kluba-tekst.html. (In Russ.)

[4]. Glaziev S.Yu. Mirokhoziaistvennye uklady v global'nom ekonomicheskom razvitii [National economy structures in the global economic development]. Ekonomika i matematicheskie metody [Economics and Mathematical Methods Publ.] no. 2, 2016, pp.3-29. (In Russ.)

[5]. Sister V. G., Tsedilin A.N. Postindustrial'nyi tekhnologicheskii uklad kak osnova global'nogo ustoichivogo razvitiya [Post-industrial technological structure as a global sustainable development basis]. Sbornik tezisov uchastnikov Mezhdunarodnogo nauchnogo kongressa «Globalistika 2020: Global'nye problemy i budushchee chelovechestva» [Globalistics-2020: Global issues and the future of humankind: collection of articles of the international scientific congress]. pp. 82-83. (In Russ.)

[6]. Kondrat'ev K. Ya. Sovremennoe obshchestvo potrebleniya i ego ekologicheskie ogranicheniya [Modern consumer society and its environmental restrictions]// Energiya [Energy Publ.]. 2005. no. 10. pp. 60-66. (In Russ.)

[7]. Yakovets Yu.V. Global'nye ekonomicheskie transformatsii XXI veka [Global economic transformations of the XXI century]. Moscow. Ekonomika Publ. 2011. 382 p. (In Russ.)

[8]. Carlota Perez. Tekhnologichekaya revoliutsiya i finansovyi kapital. Dinamika puzyrei i periodov protsvetaniya [Technological Revolutions and Financial Capital Cheltenham]. Moscow. Delo Publ. 2011. 231 p. (In Russ)

[9]. Egorova M. S., Glik P. A. Ekologizatsiya ekonomiki i «zelenyi rost» [Greening the economy and “green growth”] // Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya [The successes of modern natural science]. – 2014. – no. 11. – pp. 77-80. (In Russ)

[10]. Chkhutiashvili L. V. Ekologizatsiia rossiiskoi ekonomiki kak vazhnyi faktor rosta konkurentosposobnosti proizvodstva i produktsii [Greening of the russian economy as an important factor of production and competitiveness of production growth] // Vestnik universiteta imeni O. E. Kutafina (MGYuA) [Courier of Kutafin Moscow State Law University (MSAL)]. – 2016. –no. 4 (20). – pp. 124-129. (In Russ)

[11]. Schwab, Klaus. Chetvertaia promyshlennaia revoliutsiya [The fourth industrial revolution] – Eksmo Publ., 2016 — 320 p. (In Russ.)

[12]. Vernadskii V.I. Biosfera i noosfera [Biosphere and noosphere]. Moscow. Nauka Publ., 1989. - 264 p. (In Russ.)

[13]. Makarenkov, D.A., Tsedilin A.N. Prirodopodobnye tekhnologii v ratsional'nom prirodopol'zovanii [Nature-like technologies in the rational use of natural resources]. Sovremennye problemy ekologii: doklady XXVI vseros. nauch.-praktich. Konferentsii [Contemporary problems of ecology: reports of the XXII international scientific-practical conference]. – Tula: Innovatsionnye tekhnologii Publ., 2021, p. 26-28. (in Russ)

[14]. P.T.Anastas, J.C.Warner, Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press, New York, 1998, p.30

[15]. Sister V.G, Pokrovsky D.D., Tsedilin A.N. Tekhniko-ekologicheskie aspekty razrabotki prirodopodobnykh tekhnologii postindustrial'nogo tekhnologicheskogo uklada [Technical and environmental aspects of the development of natural-like technologies of the post-industrial technological order]. - Al'ternativnaia energetika i ekologiia [International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology], 2020, no. 25-27, pp.147-154. (In Russ)

[16]. Richard P. Wayne. Osnovy i primenenie fotokhimii [Principles and applications of photochemistry]. Moscow, Mir Publ., 1991. 304 p.

[17]. Gumerov F., Yarullin R. Sverkhkriticheskie fliuidy i SKF-tekhnologii [Super critical fluids and SCF- technologies]. - Khimicheskii zhurnal [The Chemical Journal], 2008, 10, pp. 26-30.

[18]. Koryagin B.B. Protsessy i apparaty dlya mikrobiologicheskikh proizvodstv. Biotekhnika-86 [Processes and apparatus for microbiological production. Biotechnics-86]. Moscow, 1986. pp. 10-11. (In Russ)

[19]. Stepanov D.E., Tatarchenko I.I. Sposob proizvodstva aromatizirovannogo kofe [Method for the production of flavored coffee]. — Izvestiia vuzov. Pishchevaia tekhnologiia [News of institutes of higher education. Food technology], 2009, no.2-3, pp. 121–122. (In Russ)

[20]. Khovanskaya G. P., Sister V.G. Tsedilin A.N. Proekt «Natsional'naya strategiya vnedreniya energoeffektivnykh resursosberegaiushchikh i ekologicheski bezopasnykh (zelenykh) tekhnologii i proizvodstv v stroitel'stvo i zhilishchno-kommunal'noe khoziaistvo» [The project “National strategy for the introduction of energy-efficient, resource-saving and environmentally friendly (green) technologies and industries in construction and housing and communal services”]. - Effektivnye tekhnologii utilizatsii otkhodov [Effective waste disposal technologies], no.1, 2014 pp. 10–14.

[21]. Sister V.G., Tsedilin A.N. Ekologicheski chistye resheniya utilizatsii TKO [Environmentally friendly solutions for the disposal of MSW] - XXI Mendeleevskii s"ezd po obshchei i prikladnoi khimii. V 6 t., T. 3: tez. dokl. [XXI Mendeleev congress on general and applied chemistry. In 6. Vol. 3: abstracts of the reports] – St. Petersburg, 2019, p. 244. (In Russ).

Tsedilin A. N. — Cand. Sc. (Eng.), executor of the RFBR grant No. 20-013-00829 \ 21 "Social and technical and environmental aspects of the transition to a post-industrial structure" (Bogorodsky Val., 3, Moscow, 107076, Russian Federation).

Makarenkov D. A. — Dr. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Deputy Director for Science, NRC "Kurchatov Institute" — IREA (Bogorodsky Val., 3, Moscow, 107076, Russian Federation), Assoc. Professor, Department "Processes and Apparatus of Chemical Technologies", Moscow Polytechnic University (B. Semenovskaya st., 38, Moscow, 107023, Russian Federation).

Berengarten M. G. — Cand. Sc. (Chem.), Professor, Acting head of Department of "Hardware design and automation of technological production named after prof. M. B. Generalov", Moscow Polytechnic University (B. Semenovskaya st., 38, Moscow, 107023, Russian Federation).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Принципы перехода химической и смежных отраслей промышленности в постиндустриальный технологический уклад / А. Н. Цедилин, Д. А. Макаренков, М. Г. Беренгартен // Промышленные процессы и технологии. 2021. № 1. С. 23 – 34

DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-2-23-34

Please cite this article as:

Tsedilin A. N., Makarenkov D. A., Berengarten M. G. Principles of the transition of the chemical and related industries to the post-industrial technological order. Industrial processes ang Technologies, 2021, no. 1, pp. 23 – 34

DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-2-23-34

Поступила в редакцию *04.11.2021*

УДК 504.064.4: 658.567 DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-2-35-43

Выделение из гальваношламов гидроксида никеля и применение для изготовления катода Ni-Cd аккумулятора

Л. Н. Ольшанская[1,*], Е. Н. Лазарева[1], Е. В. Яковлева[1]

[1]*Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. (СГТУ имени Гагарина Ю. А.), Саратов, Россия*

Аннотация

Наблюдаемый в последнее время рост объемов производства промышленных никель-кадмиевых аккумуляторов (НКА) при одновременном сокращении природных ресурсов стимулирует исследования, целью которых является вовлечение отходов в ранг вторичных материальных ресурсов для производства товаров народного потребления, в том числе — изготовление электродов для аккумуляторов различных классов.

В статье представлены результаты изучения процесса извлечения гидроксида никеля (II) из никель содержащего гальваношлама II класса опасности для изготовления положительных оксидно-никелевых электродов (ОНЭ–катодов) никель-кадмиевых (железных) аккумуляторов (НК/Ж/А). Это позволяет считать, что использование таких отходов не только снижает их вредное воздействие на окружающую природную среду, но и одновременно позволяет превратить гальваноотходы во вторичные сырьевые ресурсы для получения товаров, имеющих народнохозяйственное значение. Проведенные лабораторные и производственные испытания $Ni(OH)_2$ катодов, изготовленных на основе гидроксида никеля, выделенного из гальваношлама, показали высокую стабильность, длительность работы, хорошие электрохимические характеристики при работе в условиях производственного режима. Параметры по ёмкости 0,930–1,014 А·ч и коэффициенту использования 83–86 % в течение более 110 зарядно–разрядных циклов удовлетворяют требованиям, предъявляемым к электродам такого типа.

Ключевые слова

гальваношлам, гидроксид никеля (II), оксидно–никелевый электрод (катод), никель-кадмиевые (железные) аккумуляторы

Введение. Перезаряжаемые химические источники тока широко применяются в различных отраслях народного хозяйства (речные и морские суда, городской наземный и подземный электротранспорт и др.) При этом дорогостоящие новые электрохимические системы в этих сферах пока остаются невостребованными. Потребителей при выборе известных систем интересует их стоимость, надежность и безопасность работы в течение длительного времени. К числу наиболее применяемых вторичных источников тока, несмотря на проблемы, связанные с экологичностью их изготовления, относятся щелочные никель–кадмиевые (железные) аккумуляторы (НК(Ж)А) [1,2]. Эти аккумуляторы благодаря своим

[*] *Для переписки*

Email address: ecos123@mail.ru

эксплуатационным свойствам: хорошая работоспособность при отрицательных температурах, устойчивость к перезарядам, высокая удельная мощность, низкая стоимость, большой ресурс работы и др., в настоящее время пользуются большим спросом.

Наблюдаемый в последнее время рост объемов производства промышленных НКА при одновременном сокращении природных ресурсов стимулирует исследования, целью которых является вовлечение отходов в ранг вторичного сырья для производства товаров народного потребления, в том числе — для изготовления электродов для аккумуляторов различных классов.

В связи с этим применение отходов гальваношламов (ГШ) для изготовления активной массы электродов щелочных аккумуляторов, отличающихся высокими эксплуатационными характеристиками, весьма целесообразно. Основным материалом активной массы оксидно–никелевого электрода (ОНЭ) щелочных Ni-Cd (Fe) аккумуляторов является гидроксид никеля (II) [1 – 3]. Минералы такого состава в природе не встречаются, $Ni(OH)_2$ получают осаждением из растворов различных солей никеля через промежуточную стадию образования продуктов переменного состава. Этот состав зависит от многих факторов: природы и концентрации солей никеля, применяемых осадителей, условий процесса осаждения и др. [3–6].

Авторами [7] предложен предположительный химизм протекающих процессов перехода сульфидов, гидроксидов и карбонатов металлов в водорастворимые хлориды при использовании хлорида натрия:

для сульфидов

$$NiS + 2NaCl + 2O_2 \rightarrow NiCl_2 + Na_2SO_4 \quad (1)$$

для карбонатов

$$NiCO_3 + 2NaCl + 0{,}5O_2 \rightarrow NiO + Na_2O + CO_2 + Cl_2 \quad (2)$$

$$2NiO + 2Cl_2 \rightarrow 2NiCl_2 + O_2 \quad (3)$$

Далее при обработке полученных солей никеля щелочью в выбранной области pH можно получить гидроксид никеля (II):

$$NiCl_2 + 2NaOH \rightarrow Ni(OH)_2 + 2NaCl \quad (4)$$

Целью настоящей работы явилось изучение извлечения гидроксида никеля (II) из никель содержащего гальваношлама и использования его в качестве основного компонента активной массы катода никель-кадмиевого (железного) аккумулятора. В работе решались следующие задачи:

1. Исследовать процессы извлечения гидроксида никеля (II) из ГШ, содержащих никель, определить рациональные условия их извлечения и соответствие ГОСТ и продуктам, используемым в промышленности.

2. Разработать способ получения оксидно–никелевого электрода (катода) на основе извлеченного $Ni(OH)_2$.

3. Провести исследование электрохимических характеристик полученных ОНЭ–катодов и установить их соответствие требованиям ГОСТ.

Результаты. Объектом исследования в работе служил гальваношлам, образовавшийся после ванн никелирования на предприятии ОАО «Роберт-Бош-Саратов» г. Энгельса Саратовской области.

Для определения фазового состава проводили рентгенофазовый анализ ГШ на дифрактометре ДРОН–3 с рентгеновской трубкой БСВ-27 (Cu kx– излучение и никелевый фильтр) [4, 5].

На основании анализа спектров установлены следующие значения концентраций элементов в исходном ГШ в масс. %: в наибольшем процентном соотношении

содержатся Ni — 64,59, Fe — 29,65, в незначительных количествах присутствуют Si — 1,11, Zn — 0,53, Cu — 0,47, Mn — 0,11, Cr — 0,06 и др.

Для извлечения гидроксида никеля исходный ГШ смешивали с дистиллированной водой до консистенции сметаны. На следующем этапе в раствор добавляли концентрированную серную кислоту H_2SO_4, доводя кислотность до pH=2, при которой достигалось наиболее высокое растворение и переход компонентов гальваношлама в сульфаты металлов.

После этого полученный раствор отделяли от глинисто–песочного осадка путем фильтрования. Отобранный раствор, содержащий растворенные сульфаты металлов, использовали для выделения гидроксида никеля. При этом проводили щелочную обработку полученных сульфатных растворов 40 %-ной щелочью NaOH для избирательного осаждения нерастворимых гидроксидов металлов при определенных для каждого из них значениях pH [8] (таблица 1).

Таблица 1 — Последовательный ряд осаждения гидроксидов металлов из кислого раствора [8]

Ион	pH*
Fe (III)	1,5*–4,1**
Cr (III)	4,0–6,8
Cu (II)	5,3–6,2
Zn	5,4–8,0
Fe (II)	6,5–9,7
Ni (II)	6,7–9,5
Mn (II)	7,8–10,4
Mg	9,4–12,4

первая цифра — начало осаждения; вторая** — полное осаждение гидроксида*

Для извлечения $Ni(OH)_2$ из ГШ вначале в диапазоне pH=1,5...7,0 отделяли и отфильтровывали гидроксиды железа, далее — гидроксиды хрома, цинка и меди (их было очень мало), а при достижении pH > 7,0 (до ~ pH = 9,0) образовывались хлопья салатного цвета, соответствующие гидроксиду $Ni(OH)_2$, который использовали для изготовления активной массы положительных электродов (катодов) никель-кадмиевых и никель-железных аккумуляторов [9, 10].

$$NiSO_4 + 2NaOH \rightarrow Ni(OH)_2 + Na_2SO_4 \quad (5)$$

Исследовано влияние величины pH при выщелачивании на стадии растворения и выделения сульфата никеля на количество извлеченного гидроксида никеля при его последующем осаждении щелочью. Выявлено, что наибольшее количество сульфатов металлов на стадии выщелачивания образуется при pH = 2. В этих условиях было также установлено и наибольшее количество извлеченного $Ni(OH)_2$ при pH = 7,7±0,5 (таблица 2).

Таблица 2 — Данные по извлечению $Ni(OH)_2$ из ГШ на стадии осаждения в зависимости от величины pH раствора

Значение pH раствора	Доля извлечения $Ni(OH)_2$	Количество $Ni(OH)_2$, масс. %
6	0,5630	56,30
5	0,5691	56,91
4	0,5711	57,11
3	0,5764	57,64
2	0,5812	58,42
1	0,5836	58,46

Установленная плотность выделенного $Ni(OH)_2$ составила 3,96–4,12 г/см^3. По ТУ 48-3-63-90 [11] этот параметр соответствует гидроксиду никеля 4,09-4,10 г/см^3, то есть получено подтверждение его состава. Проведенный ситовой анализ гидроксида никеля показал, что 94,2 % частиц имеют размер менее 15 мкм, что является приемлемым при изготовлении электродов

аккумуляторных батарей без предварительного измельчения. Состав выделенного кислотно-щелочным методом гидроксида никеля из ГШ контролировали с помощью дериватографического метода (дериватограф Q-1500Д в области температур от 20 до 1000°С со скоростью нагрева 10 °С/мин, рабочая среда — сухой воздух), который позволил установить в составе $Ni(OH)_2$ остаточные количества компонентов гальваношлама (таблица 3).

Сравнение полученных результатов анализа степени чистоты полученного нами гидроксида никеля с характеристиками $Ni(OH)_2$, используемого для изготовления электродов на предприятии ОАО «Завод АИТ», показало, что полученный $Ni(OH)_2$ может применяться для изготовления катодов никель-кадмиевых и никель–железных аккумуляторов.

Состав гидроксида никеля контролировали по стандартной методике в лаборатории предприятия ОАО «Завод АИТ» (г. Саратов) титриметрическим (с трилоном Б) (для оценки содержания $Ni(OH)_2$) и фотометрическим (для оценки содержания SO_4^{2-}) методами (таблица 4) и сравнивали с требованиями [11].

Было установлено, что в составе выделенного нами гидроксида никеля содержатся сульфат-ионы, в концентрациях, превышающих нормативы [11], что может негативно сказаться на разрядных характеристиках электродов.

Таблица 3 — Данные дериватографического анализа $Ni(OH)_2$ выделенного нами кислотно-щелочным растворением – осаждением (числитель) и применяемого на предприятии ОАО «Завод автономных источников тока» («Завод АИТ») г. Саратов (знаменатель)

Наименование компонента	Количество, масс. %	Количество, масс. % по ТУ 48-3-63-90 [11]
Ni	58,42 / 59,4–60,9	Не < 58,5
влага	3,5–3,6 / 0,6–3,5	0,5–5,4
Cu/Ni	0,008 / 0,006	Не > 0,015
Mg/Ni	0,117–0,120 / 0,08–0,118	Не > 0,15
Fe/Ni	0,108 / 0,02–0,03	Не > 0,12
Механические примеси	Не обнаружены	Не обнаружены

Таблица 4 — Содержание компонентов в составе выделенного из ГШ гидроксида никеля при различных значениях pH.

Наименование компонента	Содержание компонентов в составе выделенного при различных значениях pH вещества, масс. %					
	pH раствора					Требования ТУ 48-3-63-90 [11]
	pH=6	pH=5	pH=4	pH=3	pH=2	
Ni^{2+}	56,30	56,91	57,11	57,64	58,42	не <58,5
SO_4^{2-}	1,74	1,95	2,28	2,63	4,58	не >0,7
Cl^-	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	не >0,2
Ca^{2+}	0,005	0,005	0,005	0,06	0,07	не >0,2

Перед изготовлением электродов проводили дополнительную тщательную промывку полученной массы $Ni(OH)_2$ дистиллированной водой методом декантации для снижения содержания сульфат–ионов. Недостатком способа является потеря компонента гидроксида никеля при промывке. Результаты анализа состава образцов после декантации представлены в таблице 5.

Как видно из представленных результатов, образец отличается от требований [11] по процентному содержанию ионов Ni^{2+}, $C1^-$ и SO_4^{2-}.

Исследование электрохимических характеристик ОНЭ, изготовленных из $Ni(OH)_2$

Учитывая допустимые отклонения в составах полученного и промышленного $Ni(OH)_2$ мы провели испытания электрохимической активности нашего гидроксида никеля в составе положительной активной массы электродов типа КН (KL), результаты анализа которой представлены в таблице 6.

Как видно из таблицы 6, в составе положительной активной массы наблюдается повышенное содержание железа.

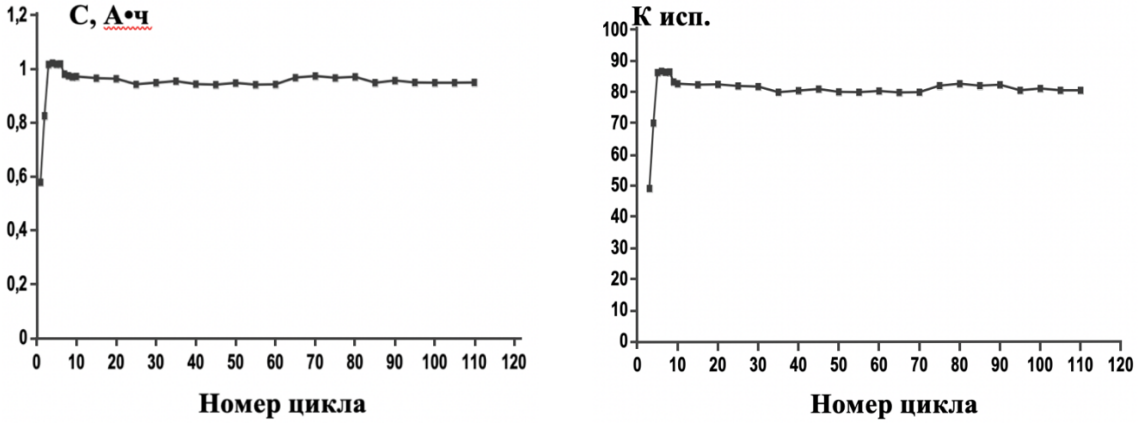
По стандартной методике «Завода АИТ» были изготовлены 3 ламели с навеской 7,5 г и проведены их макетные испытания в лаборатории ОАО «Завод АИТ» г. Саратова. Испытания положительной активной массы, изготовленной на основе извлеченного гидроксида никеля проводили в электролите состава — раствор КОН плотностью $1{,}19 \cdot 10^3 – 1{,}21 \cdot 10^3$ кг/м^3 с добавкой 10 кг/м^3 $LiOH \cdot H_2O$.

Таблица 5 — Данные по анализу массы $Ni(OH)_2$ после отмывки от сульфат-ионов

Наименование компонентов	Результаты анализа, масс.%		Требование ТУ 48-3-63-90 [11]
	исходный	После 1 отмывки / 2 отмывки	
Ni^{2+}	58,42	55,3 / 54,2	≥58,5
$C1^-$	1,0	0,7 / 0,6	≤0,2
влага	15	4	0,5-5,4
Cu^{2+}	0,009		≤0,2
Ca^{2+}	0,07		≤0,4
$Fe_{общ}$	1,5	2,0/ 2,3	≤0,2
SO_4^{2-}	4,58	1,24 / 1,11	≤ 0,9
Механич. примеси	-	-	-

Таблица 6 — Состав активной массы катода никель-кадмиевого аккумулятора

Компонент	$Ni(OH)_2$	C	Co	Fe	Mg	Ba	влага
Содержание, %	54,2	18,4	2,4	2,3	0,006	2,6	10,1
Требование [11], %	≥ 41,5	≥ 17,0	≥ 1,5	≤0,4	≤0,2	≥1,7	10-12,5



а) б)

Рисунок 1 — Зависимость величин емкости (а), отдаваемой электродами, изготовленными из $Ni(OH)_2$, полученного из ГШ и коэффициента использования никеля (б) от длительности циклирования аккумуляторов.

Формирование электродов и наработку в течение 110 циклов проводили производственным режимом: заряд током 200 мА в течение 12 ч, разряд током 140 мА до потенциала 1,58 В относительно цинкового электрода сравнения. Результаты проведенных испытаний при формировании электродов представлены на рисунке 1. Установлено, что ёмкость положительной активной массы постепенно увеличивалась до 6 цикла включительно (с 0,574 А·ч до 1,014 А·ч и с коэффициентом использования 48,7% и 86,1 % для 1 и 6 циклов, соответственно). При циклировании НКА в течение 110 зарядно–разрядных циклов ёмкость стабилизировалась и составила порядка 0,944–0,976 А·ч с коэффициентом использования 80,1–82,9%, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к ним.

Заключение

Изучен процесс извлечения из никель содержащего ГШ гидроксида никеля (II), который использован в качестве основного компонента оксидно–никелевого катода для никель-кадмиевых (железных) аккумуляторов. При этом решаются две важные проблемы: 1 — утилизация токсичного ГШ, что снижает вредное воздействие таких отходов на окружающую природную среду и позволяет превратить гальваноотходы во вторичные сырьевые ресурсы; и 2 — получение товарного продукта ОНЭ (катода) для Ni–Cd (Fe) аккумуляторов.

Лабораторные и производственные испытания $Ni(OH)_2$ катодов, изготовленных на основе гидроксида никеля, выделенного из гальваношлама, показали высокую стабильность, длительность работы, хорошие электрохимические характеристики при работе в условиях производственного режима. Параметры НКА в течение более 110 зарядно–разрядных циклов по емкости составили 0,930–1,014 А·ч и коэффициенту использования 83–86 %, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к ним.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Хрусталёв Д. А. Аккумуляторы. М., Изумруд, 2008, 220 с.

[2]. Волынский В. А. Новые технологии получения и переработки электродных материалов для никель-кадмиевых аккумуляторов: дисс. докт. технич. наук /Волынский Виталий Анатольевич. Саратов, СГТУ, 2007, 334 с.

[3]. Song Q.S., Li Y.Y., Chan S.L. Physical and electrochemical characteristics of nanostructured nickel hydroxide powder. J. of Applied Electrochemistry, 2005, vol. 35, № 2, pp. 157–162.

[4]. Волынский В. В., Попова С. С. Улучшение электрохимических характеристик никель-кадмиевого аккумулятора с намазными электродами волокновой структуры. Журнал Прикладной химии. 1999. т. 72. №5. С. 785–789.

[5]. Волынский В. В. и др. Снижение материальных и энергетических затрат при производстве гидроксида никеля (II) в ОАО «Завод АИТ». Электрохимическая энергетика. 2006. т. 6. № 3. С. 150–156.

[6]. Патент № 2310951 РФ. Способ получения гидрата закиси никеля для оксидно-никелевого электрода щелочного аккумулятора. МПК H01M 10/30, МПК H01M 4/26 / Волынская В. В., Волынский В. В., Лопашев А. В., Семенов Н. Е., Тюгаев В. Н., Чипига И. В.: заявитель и патентообладатель Открытое Акционерное общество «Завод автономных источников тока. Заяв. 30.03.2006, опубл. 20 ноября 2007 г.

[7]. Верболь С. В, Запарий М. М., Козлов В. В. и др. Обезвреживание гальваношламов с выделением металлов. Экология и промышленность России. 2000, апрель. С. 28–29.

[8]. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., Химия, 1971, 454 с.

[9]. Лазарева Е. Н., Егоров В. В., Ольшанская Л. Н. и др. Переработка металлосодержащих гальваношламов в реагенты многофункционального назначения. Эколого-правовые и экономические аспекты техногенной безопасности регионов: материалы V Междунар. научно-практической конференции г. Харьков 19 – 21 октября 2011 г. Харьков, ХНАДУ, 2011, с. 324–327.

[10]. Лазарева Е. Н., Ольшанская Л. Н., Егоров В. В. и др. Использование шламов гальванических производств при изготовлении товаров народного потребления. Журнал «Ползуновский вестник». 2011. № 4–2. С. 203–206.

[11]. ТУ 48-3-63-90. Никеля гидрат закиси. – Л., Стандартизация и метрология, 1990, 36 с. [Документ ТУ 48-3-63-90 предоставлен предприятием ООО «Производственная Компания Лантан» и передан 02.10.2019 г.]

Ольшанская Любовь Николаевна — д–р хим. наук, профессор, кафедра «Экология и техносферная безопасность» ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.» (Российская Федерация, 410054, Саратов, ул. Политехническая 77).

Лазарева Елена Николаевна — канд. хим. наук, доцент, кафедра «Естественные и математические науки» ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.» (Российская Федерация, 410054, Саратов, ул. Политехническая 77).

Яковлева Елена Владимировна — канд. хим. наук, доцент, кафедра «Экология и техносферная безопасность» ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.» (Российская Федерация, 410054, Саратов, ул. Политехническая 77).

Isolation of nickel hydroxide from galvano sludges and application for the manufacture of a Ni-Cd battery cathode

L. N. Olshanskaya[1,*], E. N. Lazareva[1], E. V. Yakovleva[1]

[1]*Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov Russia*

Abstract

The recent increase in the production of industrial NSA with a simultaneous reduction in natural resources stimulates research, the purpose of which is to involve waste in the rank of secondary material resources to produce consumer goods, including the manufacture of electrodes for batteries of various classes.

The article presents the results of studying the process of extracting nickel (II) hydroxide from nickel-containing galvanic sludge of hazard class II for the manufacture of positive oxide-nickel electrodes (ONE–cathodes) of nickel-cadmium (iron) batteries (NK / W / A). This allows us to believe that the use of such wastes not only reduces their harmful effects on the environment, but at the same time makes it possible to turn galvanized waste into secondary raw materials for obtaining goods of national economic importance. Laboratory and production tests of $Ni(OH)_2$ cathodes made on the basis of nickel hydroxide isolated from galvanic sludge have shown high stability, durability, good electrochemical characteristics when operating under production conditions. The parameters in terms of capacity 0,930–1,014 Ah and a utilization rate of 83–86 % for more than 110 charge and discharge cycles meet the requirements for electrodes of this type.

Keywords

galvanic sludge, nickel (II) hydroxide, oxide–nickel electrode (cathode), nickel-cadmium (iron) batteries

REFERENCES

[1]. Khrustalev D. A. Batteries. – M: Izumrud, 2008 . – 220 p.

[2]. Volynsky, V.A. New technologies for the production and processing of electrode materials for nickel-cadmium batteries: diss. doct. technical Nauk / Volynsky Vitaly Anatolyevich. - Saratov: SSTU, 2007. – 334 p. (In Russ.)

[3]. Song Q.S., Li Y.Y., Chan S.L. Physical and electrochemical characteristics of nanostructured nickel hydroxide powder // J. of Applied Electrochemistry, 2005, vol. 35, № 2, pp.157–162.

[4]. Volynsky, V. V., Popova S. S. Improving the electrochemical characteristics of a nickel-cadmium battery with fiber-bonded electrodes. // Journal of Applied Chemistry, 1999, v. 72, no. 5, p. 785–789. (In Russ.)

[5]. Volynsky V.V. et al. Reducing material and energy costs in the production of nickel (II) hydroxide in JSC "Plant AIT" // Electrochemical energy, 2006, v.6, № 3, pp. 150-156. (In Russ.)

[6]. Patent No. 2310951 RF. A method of obtaining a hydrate of nickel oxide for an oxide-nickel electrode of an alkaline battery.

*Corresponding author
Email address: ecos123@mail.ru

IPC H01M 10/30, IPC H01M 4/26 / Volynskaya V.V., Volynsky V.V., Lopashev A.V., Semenov N.E., Tyugaev V.N., Chipiga I.V.: applicant and patentee Open Joint Stock Company "Plant of Autonomous Power Sources" Date of filing of the application and the priority of the invention from March 30, 2006, published on November 20, 2007 (In Russ.)

[7]. Verbol S.V., Zapariy M.M., Kozlov V.V. et al. Neutralization of galvanic sludge with the release of metals // Ecology and Industry of Russia, 2000, April, p. 28–29. (In Russ.)

[8]. Lurie Yu.Yu. Analytical Chemistry Handbook. Moscow: Chemistry, 1971, 454 p. (In Russ.)

[9]. Lazareva E.N., Egorov V.V., Olshanskaya L.N. et al. Processing of metal-containing galvanic sludge into multifunctional reagents // Ecological-legal and economic aspects of technogenic safety of regions: materials of the V Intern. scientific-practical conference Kharkov 19 - 21 October 2011 Kharkov: KhNADU, 2011, p. 324–327. (In Russ.)

[10]. Lazareva E.N., Olshanskaya L.N., Egorov V.V. et al. The use of sludge from electroplating industries in the manufacture of consumer goods // Journal «Polzunovsky Bulletin», 2011.-№ 4 – 2, p. 203–206. (In Russ.)

[11]. TU 48-3-63-90. Nickel nitrous hydrate. – L.: Standardization and metrology. 1990,- 36 p. The document TU 48-3-63-90 was provided by the LLC Production Company Lantan and transferred on 02.10.2019. (In Russ.)

Olshanskaya L. N. — Dr. Sc. (Chem.), Professor, Department of Ecology and Technosphere Safety, Saratov State Technical University named after Y. Gagarin, (Polytechnic st. 77, Saratov, 410054 Russian Federation).

Lazareva E. N. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Natural and mathematical sciences, Saratov State Technical University named after Y. Gagarin (Polytechnic st. 77, Saratov, 410054 Russian Federation).

Yakovleva E. V. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Ecology and Technosphere Safety, Saratov State Technical University named after Y. Gagarin, (Polytechnic st. 77, Saratov, 410054 Russian Federation).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Выделение из гальваношламов гидроксида никеля и применение для изготовления катода Ni-Cd аккумулятора / Л. Н. Ольшанская, Е. Н. Лазарева, Е. В. Яковлева // Промышленные процессы и технологии. 2021. № 2. С. 35 – 43.

DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-2-35-43

Please cite this article as:

Olshanskaya L. N., Lazareva E. N., Yakovleva E. V. Isolation of nickel hydroxide from galvano sludges and application for the manufacture of a Ni-Cd battery cathode. Industrial processes ang Technologies, 2021, no. 2, pp. 35 – 43

DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-2-35-43

Поступила в редакцию *04.11.2021*

УДК 667.017.86 DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-2-44-54

Исследование влияния особенностей строения красителей на антимикробную активность текстильных материалов

Г. И. Хазанов[1], М. А. Апарушкина[1,*]

[1]Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Россия

Аннотация

Целью работы является изучение влияния особенностей строения красителей на антимикробную активность окрашенного текстильного материала. В статье, исходя из известных свойств ферментов, фенольных соединений, красителей и текстильного материала, изучались свойства окрашенного текстильного материала. В работе рассмотрены различные способы защиты текстильных материалов, а также вопросы влияния особенностей строения и химических свойств фенольных соединений на защитные свойства живых организмов к воздействию микроорганизмов. Показано, что их защитные свойства обусловлены способностью фенольных соединений ингибировать активность протеолитических ферментов микроорганизмов. Показана роль ферментной системы в разрушении белкового субстрата и особенности строения активных центров ферментов микроорганизмов. Рассмотрены вопросы появления устойчивости к действию плесневых грибов у окрашенного текстильного материала. Грибостойкость текстильного материала определялась по стандартной методике. Крашение хромовыми красителями осуществлялось без хромирования. Выбор препаратов, для антимикробной отделки текстильных материалов, проводился исходя из их способности образовывать стабильные хелатные циклы с металлами — активаторами ферментов микроорганизмов. Сделано предположение, что причиной устойчивости к плесневению является наличие на внешней поверхности изделия барьера из групп, способных ингибировать активность ферментов. Что может являться одним из критериев выбора антимикробных препаратов. Полученные данные объясняются особенностями геометрического строения применяемых соединений и их расположением на текстильном материале.

Ключевые слова

Плесневые грибы, ферменты, хелатный цикл, прессовые сукна.

Авторы выражают благодарность Заслуженному деятелю науки и техники РСФСР, д–р техн. наук, профессору Михаилу Владимировичу Корчагину, одному из самых известных специалистов в области химической технологии волокнистых материалов, который поставил задачи работы в направлении, рассматриваемом в статье.

Введение. При эксплуатации текстильные материалы разрушаются под действием микроорганизмов. Поэтому они подвергаются антимикробной отделке, обеспечивающей готовым изделиям необходимую устойчивость к биоразрушению.

**Для переписки*

Email address: aparushkina-ma@rguk.ru

Для защиты живых организмов и материалов, созданных человеком, используются разнообразные способы защиты от вредителей и других неблагоприятных факторов. Можно выделить активный, пассивный и контактный способы защиты материалов и организмов [1].

При активном способе защиты материал постоянно выделяет биоцид, препятствующий развитию вредителей. Активная защита не долговечна, вследствие отщепления биоцида, и вызывает загрязнение окружающей среды. Часто для активной защиты применяются вещества 1–2 класса опасности.

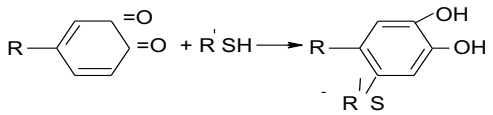
Пассивная защита делает изделие не съедобным для микроорганизмов, но не защищает материал от биообрастания. Так сукна для прессовой части бумагоделательных машин выходят из строя в результате забивания пор текстильного материала слизью, которая выделяется микроорганизмами, развивающимися за счет компонентов бумажной массы [2-3].

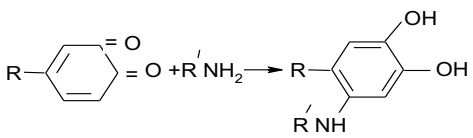
Контактная защита обеспечивает защиту организмов и материалов от биоразрушения и биообрастания за счет образования на внешней поверхности субстрата защитного барьера. Она связана с избирательным взаимодействием с функциональными группами ферментов микроорганизмов, что приводит к ингибированию их активности. При контактной защите отсутствует отщепление биоцида от текстильного материала и загрязнение окружающей среды. При этом способе защиты используются различные фенольные соединения, относящиеся к веществам 3 класса опасности.

Однако не все препараты, содержащие в своем составе группы, способные ингибировать активность ферментов микроорганизмов, способны предавать окрашенным текстильным материалам биостойкость [4]. Данный момент может быть связан с особенностью строения препаратов и красителей, что и предполагается изучить в представленной работе.

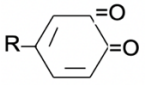
Материалы и методы исследования. В настоящее время для защиты текстильных материалов от биоразрушения применяют соединения, полученные на основе: гексахлорофена, салициловой кислоты, салициланилида, гидрохинона, являющимися производными фенола [5,6].

Наиболее широким спектром биологической активности обладают фенольные соединения с орто, пара и рядовым расположением гидроксильных групп. Расположение гидроксильных групп делает эти вещества способными к обратимым окислительно-восстановительным реакциям, протекающим по одноэлектронному механизму с образованием хинонов и промежуточных продуктов семихинонных (феноксильных, ароксильных) радикалов и ион радикалов [7]. Фенольные соединения обладают высокими окислительно-восстановительными потенциалами; способны отнимать атом водорода от аминокислот, пептидов и даже белков; блокируют сульфогидрильные и аминогруппы ферментов, что ведет к ингибированию их активности. Антимикробными свойствами могут обладать не сами фенольные соединения, а соответствующие им хиноны, которые энергично взаимодействуют с ферментами [7].





где

 — окисленная форма применяемого фенола;

R'SH; R'NH2 – белок.

Фенолы с орто-, пара и рядовым расположением гидроксильных групп

способны гасить свободнорадикальные процессы; связывать ионы металлов, образовывать устойчивые комплексы с белками. Наличие системы сопряженных углерод-углеродных, углерод-кислородных связей облегчает делокализацию π-электронов; делает фенольные соединения энергичными донорами электронов, что создает возможность их участия в биохимических реакциях [6]. Участие в окислительно-восстановительных реакциях, способность гасить цепные свободнорадикальные процессы, образовывать комплексы с металлами и ингибировать действие ферментов микроорганизмов (в частности медь, марганец, железо, кобальт, цинк содержащих ферментов), прямо вытекает из особенностей строения их молекул [6]. Например, механизм действия близких по строению к фенолам производных 8-оксихинолина полностью не изучен, однако имеются данные, что соединения на его основе способны образовывать хелатные циклы с металлами — активаторами микробных ферментов, тем самым ингибируя их активность [8-9].

В реальных условиях шерсть подвергается воздействию сразу нескольких видов микроорганизмов, причем каждый вид имеет свой собственный набор протеолитических ферментов [10].

Следует отметить, что хотя все пептидазы катализируют разрыв пептидных связей, но ни одна из них не способна гидролизовать все пептиды. Как правило, один фермент может осуществлять только одну реакцию, катализируя только одну какую-либо стадию в цепи обменных реакций. Поэтому любой обменный процесс требует для своего осуществления наличия координированной системы, состоящей из несколько ферментов, специфичность которых обеспечивает непрерывную цепь превращений, так, что продукт, образованный под действием одного фермента, оказывается субстратом для другого фермента, присутствующего в системе.

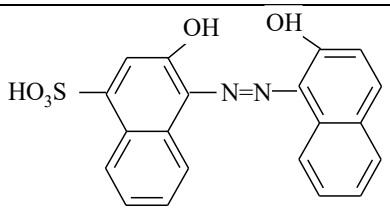
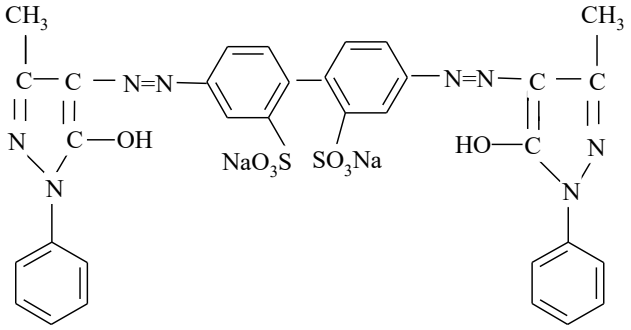
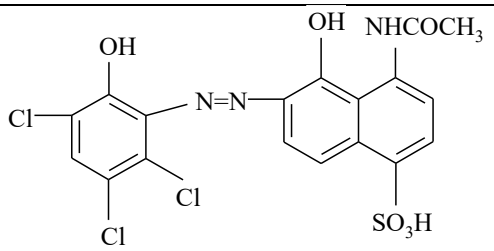
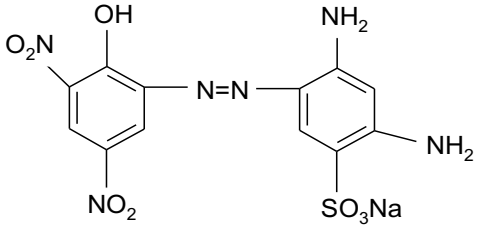
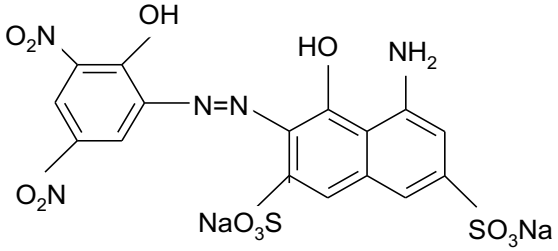
Важно, чтобы цепь реакций была полной и непрерывной. Если один из ферментов отсутствует или если он, например, отравлен, то процесс будет блокирован на данном этапе и вся система выйдет из строя [9].

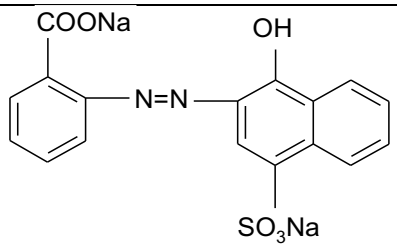
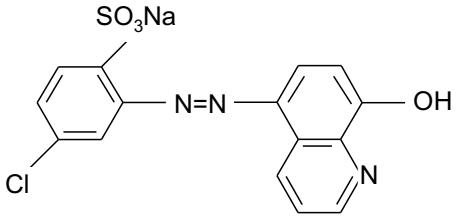
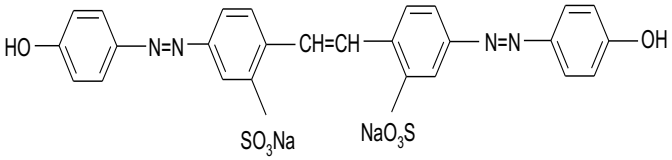
Микроорганизмы выделяют в значительных количествах нейтральные протеиназы с максимумом активности pH около 7, большинство из которых являются металлоферментами, ингибирующимися соединениями способными связывать ионы металлов [11].

Текстильной промышленностью для крашения волокнистых материалов применяется ряд красителей: производных парадигидроксинафталина, 8-оксихинолина, о,о/-дигидроксиазосоединений, о,о/-аминогидроксиазосоединений, о,о/-гидроксикарбоксиазосоединений, упрочняющихся на волокне солями металлов, главным образом хрома, за счет образования хелатных циклов [1,7,8].

Результаты и обсуждение. Была изучена возможность применения подобного типа красителей для защиты текстильных материалов от действия микроорганизмов, в частности от плесневых грибов. Объектом исследования являлись прессовые технические сукна марки ИКП-13 сырьевого состава: шерсть — 37 %, лавсан — 31 %, капрон — 32 %. В нашем случае крашение хромовыми красителями осуществлялось без хромирования. Исследование устойчивости сукна к действию нанесенной на него суспензии плесневых грибов проводилось по ГОСТ 9.802-84. Данные исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Устойчивость окрашенного сукна к действию суспензии плесневых грибов

№ п.п.	Название и строение красителя	Концентрация красителя, %	Устойчивость к плесневению в баллах
1	 Хромовый сине-черный	1,5 1,0	1 2
2	 Кислотный желтый К	1,5 1,0 0,5	0 0 1
3	 Однохромовый синий З	1,5 1,0	1 2
4	 Хромовый коричневый К	1,5 1,0 0,5	0 1 2
5	 Хромовый темно-зеленый С	1,5 1,0 0,5	0 1 2

№ п.п.	Название и строение красителя	Концентрация красителя, %	Устойчивость к плесневению в баллах
6	 Хромовый бордо С	1,5 1,0 0,5	0 1 2
7	 Хромовый прочно-оранжевый Г	1,5 1,0 0,5	0 0 2
8	 Бриллиантовый желтый	3,0 1,5	4 4

Из таблицы видно, что устойчивость к действию плесневых грибов проявляется у окрашенного сукна при наличии в ароматическом ядре применяемых веществ 1–3 гидроксильной группы в орто-положении к азогруппе и возможности возникновения хелатных циклов.

Можно предположить, что антимикробная активность усиливается при введении в бензольное ядро исследуемых красителей 4–5 в орто-положении к гидроксильной группе нитрогруппы, что объясняется возможностью образования комплекса с металлами в результате его взаимодействия с гидроксильной и азогруппами (как при рассмотрении веществ 1–3), а также возникновением хелатного цикла с гидроксильной и нитрогруппами [1, 7, 8]. Как видно из таблицы 1, устойчивость к действию плесневых грибов проявляется у сукна, обработанного соединением 6, способным связывать ионы металлов за счет карбоксильной и азогрупп, и красителем 7, в котором образующие комплекс группы находятся в параположении. Таким образом, на основании приведенных данных можно предположить, что появление устойчивости к действию плесневых грибов у окрашенного сукна связано с образованием хелатных циклов с металлами-активаторами ферментов.

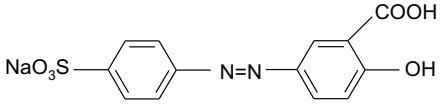
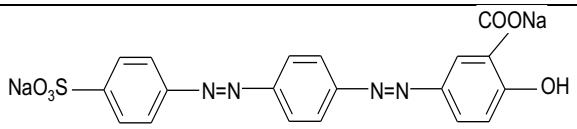
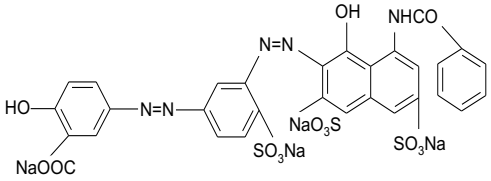
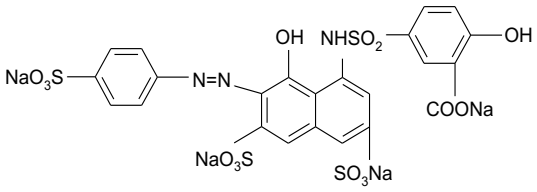
При отсутствии в бензольном ядре исследованного соединения 8 в орто-положении к гидроксильной группе групп, придающих ему хелатные свойства, у обработанного им текстильного материала фунгицидной активности не наблюдается, даже при значительно больших концентрациях препарата по сравнению с другими исследованными веществами.

Отсутствие биологической активности у текстильного материала, обработанного веществом 8, и ее появление при использовании препаратов 1–7 указывают на необходимость наличия в ароматическом ядре применяемых соединений в орто- и параположениях групп, способных связывать ионы металлов и образующих активный центр. Данное положение может служить одним из критериев выбора антимикробных препаратов.

Если причина появления устойчивости окрашенного шерстяного материала к действию плесневых грибов связана с образованием комплексов красителя с металлами-активаторами микробных ферментов, то после хромирования она не должна проявляться в результате блокирования активных центров.

Для обработки технических сукон применялись некоторые хромовые красители, производные салициловой кислоты, причем крашение осуществлялось как без хромирования, так и с последующим хромированием. Полученные при исследовании данные приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Устойчивость окрашенного сукна хромовыми красителями к действию плесневых грибов

№ п.п.	Название и строение красителя	Концентрация красителя, в %	Устойчивость к плесневению по ГОСТ 9.802-84	
			без хромирования	с хромированием
9	 Хромовый желтый К	1,5 1,0 0,5 0,3	0 0 0 2	- - 3 -
10	 Хромовый оранжевый	1,5 1,0 0,5 0,3	0 0 1 2	- - 4 -
11	 Хромовый ярко-красный	1,5 1,0 0,5	0 0 2	- - 4
12	 Хромовый ярко-красный 2С	1,5 1,0 0,5	0 0 2	- - 4

Из таблицы 2 видно, что устойчивость к действию плесневых грибов проявилась только у окрашенного сукна красителями 9–12, применяемыми без хромирования, содержащими в орто-положении к гидроксильной группе карбоксильную группу, способными образовывать хелатные циклы.

При рассмотрении ряда соединений 9–12 наблюдается тенденция, заключающаяся в увеличении концентрации препаратов, необходимых для придания текстильным материалам устойчивости к действию микроорганизмов, по мере возрастания их молекулярной массы. Приведенные данные подтверждают, что появление антимикробной активности у текстильного материала связано с образованием хелатных циклов с металлами-активаторами ферментов.

Однако, не все препараты, содержащие в своем составе хелатообразующие группы, способны придавать сукну устойчивость к действию плесневых грибов. Были изучены некоторые кислотные красители, фиксирующиеся на волокне за счет активного центра или сульфогруппы, расположенной в непосредственной близости от него.

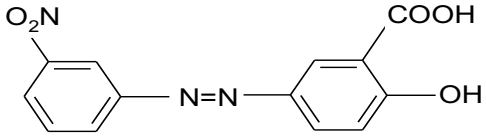
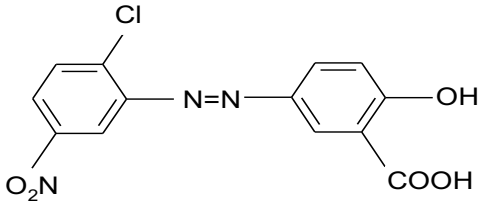
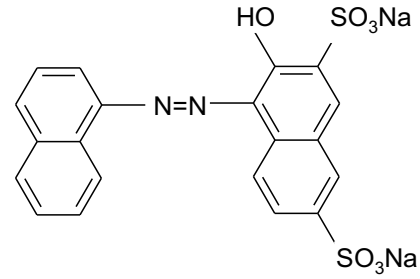
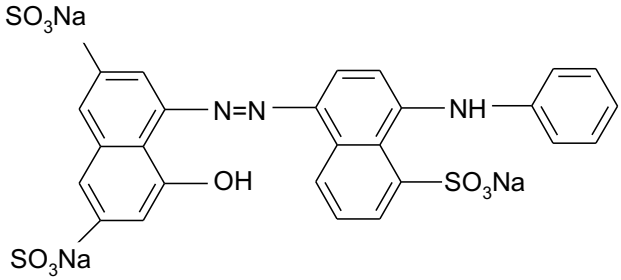
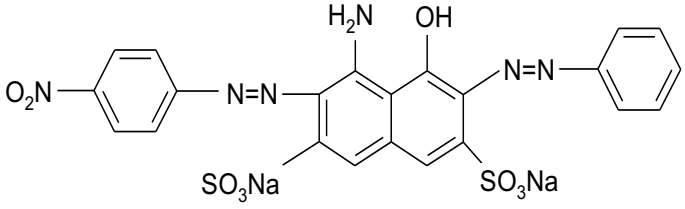
Результаты исследований, представленные в таблице 3, показывают, что после крашения шерстяного материала красителями 13, 14, фиксирующимися на волокне за счет карбоксильной группы, входящей в состав активного центра, устойчивость к плесневению не наблюдается. Вероятно, в результате образования солевой связи между препаратом и волокном, хелатообразующие группы оказываются заблокированными.

Антимикробная активность не проявляется у окрашенного сукна красителями 15–17, в которых сульфогруппы находятся в непосредственной близости от групп, образующих активный центр, расположенных в орто-положении 15, пери-положении 16 или в орто- и пери-положениях 17. Можно предположить, что при использовании соединений 15–17 в результате их фиксации на волокне хелатообразующие группы так же оказываются заблокированными

Результаты исследований, приведенные в таблице 3, показывают, что для придания шерстяным материалам устойчивости к действию микроорганизмов необходимо использовать препараты, содержащие активные центры, достаточно далеко удаленные от групп, за счет которых происходит присоединение красителя к сукну.

Полученные данные объясняются особенностями геометрического строения применяемых соединений и их расположения на текстильном материале. Вероятно, причиной появления устойчивости у окрашенных технических сукон к действию плесневых грибов является наличие на внешней поверхности изделия барьера из групп, способных ингибировать активность ферментов. Образование барьера из активных центров связано с определенной ориентацией молекул красителя на волокне. Текстильный материал с нарушенной ориентацией красителя (см. таблицу 3) антимикробной активностью не обладает.

Таблица 3 — Устойчивость окрашенного сукна кислотными красителями к действию плесневых грибов

№ п.п.	Наименование и строение красителей	Концентрация красителей в %	Устойчивость к плесневению по ГОСТ 9.802-84 в баллах
13	 Протравной желтый	1,5 3,0	4 4
14	 Однохромовый оранжевый 4К	1,5 3,0	4 4
15	 Кислотный бордо	1,5 1,0	4 4
16	 Кислотный синий 2К	1,5 1,0	4 4
17	 Кислотный сине-черный	1,5 1,0	4 4

Заключение

Показано, что появление устойчивости к действию плесневых грибов у окрашенного текстильного материала может быть связано с образованием на внешней поверхности волокон барьера из активных центров, способных связывать ионы металлов-активаторов ферментов микроорганизмов.

Активные центры образуются из групп, находящихся в орто- и пара-положениях, способных образовывать хелатные циклы. Данное положение может служить одним из критериев выбора антимикробных препаратов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Хазанов Г. И. Способы защиты текстильных материалов. Экология и промышленность России. 2002. №6. С. 12—14.

[2]. Овсянникова Е. А., Дулькин Д. А., Спиридонов В. А., Канарский А. В. Микроорганизмы в производстве бумаги и картона. Вестник Казанского технологического университета. 2014. № 9. С. 205–209.

[3]. Хазанов Г. И. Зависимость антимикробной активности текстильных материалов от характера распределения препаратов на волокне. Текстильная промышленность. 2000. №1. С. 29–30.

[4]. Хазанов Г. И., Апарушкина М. А. Новые красители с антимикробными свойствами. Химические волокна. 2019. №6. С. 17–18.

[5]. Меньщикова Е. Б., Ланкин В. З., Кондалинцева Н. В. Фенольные антиоксиданты в биологии и медицине. Строение, свойства, механизм действия. Lambert AP, 2012, 488 с.

[6]. Зенков Н. К., Кондалинцева Н. В., Ланкин В. З., Меньщикова Е. Б., Просенко А. С. Фенольные биоантиоксиданты. Новосибирск: СО РАМН, 2003. 328 с.

[7]. Волынец А. П. Фенольные соединения в жизнедеятельности растений. Минск: Белорусская наука, 2013. 283 с.

[8]. Диксон М., Уэбб Э. Ферменты. – М.: Иностранная литература, 2007. 730 с.

[9]. Montes V. A., Pohl R., Anzenbocher P. Jr. Effective Manipulation of the Electronic Effects and its influence on the Emission of 5-Substituted Tris (8-quinolilate) Aluminum (111) Complexs. Chemistry – A Europen Journal: Jornal, 2006, Vol. 12, № 17, P. 4523–4535.
DOI: 10.1002/chem.200501403

[10]. Пехташева Е. Л., Неверов А. Н., Заиков Г. Е., Софьина С. Ю., Стоянов О. В. Биостойкость натуральных и синтетических текстильных волокон. Вестник Казанского технологического университета. 2012. № 7. С. 292–304.

[11]. Пехташева Е. Л., Неверов А. Н., Заиков Г. Е., Шевцова С. А., Темникова Н. Е. Способы защиты материалов от биоповреждений. Вестник Казанского технологического университета. 2012. № 8. С. 167–173.

Хазанов Григорий Игоревич — канд. техн. наук, доцент, кафедра Энергоресурсоэффективных технологий, промышленной экологии и безопасности, Российский государственный университет имени А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) (Российская Федерация, 119071, Москва, Малая Калужская ул., д. 1).

Апарушкина Маргарита Алексеевна — канд. техн. наук, доцент, кафедра энергоресурсоэффективных технологий, промышленной экологии и безопасности, Российский государственный университет имени А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) (Российская Федерация, 119071, Москва, Малая Калужская ул., д. 1).

Study of the effect of the structure of dyes on the antimicrobial activity of textile materials

G. I. Khazanov[1], M. A. Aparushkina[1,*]

[1]The Kosygin State University of Russia, Moscow, Russia

Abstract

The purpose of the work is to study the influence of the features of the structure of dyes on the anthymicrobial activity of colored textile material. Based on the known properties of enzymes, phenolic compounds, dyes and textile material, the article described the properties of colored textile material. The paper considers three-component methods of protection of textile materials, as well as issues of influence of peculiarities of structure and chemical properties of phenolic compounds on protective properties of living organisms to action of microorganisms. It has been shown that their protective properties are due to the ability of phenolic compounds to inhibit the activity of proteolytic enzymes of microorganisms. The role of enzyme system in destruction of protein substrate and peculiarities of structure of active centers of enzymes of microorganisms is shown. The issues of appearance of resistance to action of mold mushrooms in painted textile material are considered. The mushroom resistance of textile material was determined according to the standard method. Dyeing with chromium dyes was carried out without chromium plating. The choice of preparations for antimicrobial finishing of textile materials was made based on their ability to form stable chelating cycles with metals — activators of microorganism enzymes. It has been suggested that the reason for mold resistance is the presence of a barrier on the outer surface of the product from groups capable of inhibiting the activity of enzymes. Which can be one of the criteria for choosing antimicrobial drugs. The obtained data are explained by peculiarities of geometrical structure of used compounds and their arrangement on textile material.

Keywords

Molds, enzymes, chelate cycle, press cloths

REFERENCES

[1]. Khazanov G. I. Sposoby zashchity tekstil'nykh materialov [Methods of protection of textile materials] // Ekologiia i promyshlennost' Rossii [Ecology and industry of Russia], 2002, no 6, pp. 12–14. (In Russ.)

[2]. Ovsiannikova E.A., Dul'kin D.A., Spiridonov V.A., Kanarskii A.V.. Mikroorganizmy v proizvodstve bumagi i kartona [Microorganisms in the production of paper and cardboard] // Vestnik Ka-zanskogo tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of Kazan Technological University], 2014, no 9, pp. 205–209. (In Russ.)

[3]. Khazanov G.I. Zavisimost' antimikrobnoi aktivnosti tekstil'nykh materialov ot kharaktera raspredele-niia preparatov na volokne [Dependence of antimicrobial activity of textile materials on the nature of the distribution of drugs on the fiber] //

**Corresponding author*

Email address: aparushkina-ma@rguk.ru

Tekstil'naia promyshlennost' [Textile industry], 2000, no 1, pp. 29–30. (In Russ.)

[4]. Khazanov G.I., Aparushkina M.A. Novye krasiteli s antimikrobnymi svoistvami [New beauties with antimicrobial properties] // Khimicheskie volokna [Chemical fibers], 2019, no 6, pp. 17–18. (In Russ.)

[5]. Men'shchikova E.B., Lankin V.Z., Kondalintseva N.V. Fenol'nye antioksidanty v biologii i meditsine. Stroenie, svoistva, mekhanizm deistviia [Phenolic antioxidants in biology and medicine. Structure, properties, mechanism of action]. Lambert AP Publ., 2012. 488 p. (In Russ.)

[6]. Zenkov N.K., Kondalintseva N.V., Lankin V.Z., Men'shchikova E.B., Prosenko A.S. Fenol'nye bio-antioksidanty [Phenolic bioantioxidants]. Novosibirsk: SO RAMN Publ., 2003. 328 p. (In Russ.)

[7]. Volynets A.P. Fenol'nye soedineniia v zhiznedeiatel'nosti rastenii [Phenolic compounds in plant life]. Minsk: Belorusskaia nauka Publ., 2013. 283 p. (In Russ.)

[8]. Dikson M., Uebb E. Fermenty [Enzymes]. Moscow: Inostrannaia literature Publ., 2007. 730 p. (In Russ.)

[9]. Montes V.A., Pohl R., Anzenbocher P.Jr. Effective Manipulation of the Electronic Effects and its in-fluence on the Emission of 5-Substituted Tris (8-quinolilate) Aluminum (111) Complexs //Chemistry – A Europen Journal: Jornal, 2006, Vol. 12, no 17, pp. 4523–4535.
DOI: 10.1002/chem.200501403

[10]. Pekhtasheva E. L., Neverov A. N., Zaikov G. E., Sof'ina S. Iu., Stoianov O. V. Biostoikost' natu-ral'nykh i sinteticheskikh tekstil'nykh volokon [Biostability of natural and synthetic textile fibers] // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of Kazan Technological University], 2012, no 7, pp. 292–304. (In Russ.)

[11]. Pekhtasheva E.L., Neverov A.N., Zaikov G.E., Shevtsova S.A., Temnikova N.E. Sposoby zashchity materialov ot biopovrezhdenii [Methods of protecting materials from bio-damage] // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of Kazan Technological University], 2012, no 8, pp. 167–173. (In Russ.)

Khazanov G. I. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Energy and Resource Efficient Technologies, Industrial Ecology and Safety, The Kosygin State University of Russia (Sadovnicheskaya ul. 33, str. 1, Moscow, 115035 Russian Federation).

Aparushkina M. A. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Energy and Resource Efficient Technologies, Industrial Ecology and Safety, The Kosygin State University of Russia (Sadovnicheskaya ul. 33, str. 1, Moscow, 115035 Russian Federation).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Исследование влияния особенностей строения красителей на антимикробную активность текстильных материалов / Г. И. Хазанов, М. А. Апарушкина // Промышленные процессы и технологии. 2021. № 2. С. 44 – 54.

DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-2-44-54

Please cite this article as:

Khazanov G. I., Aparushkina M. A. Study of the effect of the structure of dyes on the antimicrobial activity of textile materials. Industrial processes ang Technologies, 2021, no. 2, pp. 44 – 54.

DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-2-44-54

Поступила в редакцию *25.05.2021*

УДК 620.193.46: 196.9 DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-2-55-61

Формирование защитных покрытий в некоторых температурно-гидродинамических условиях

А. В. Чеховский[1,*], В. А. Муров

[1]*Московский политехнический университет (МИХМ-МГУИЭ), Москва, Россия*

Аннотация

Изучено электрохимическое поведения меди в растворах сульфата меди в изотермических условиях и при теплопередаче в различных гидродинамических режимах. Выявлено нарушение Нернстовской зависимости потенциала металла от активности его ионов в растворе в некоторых условиях движения среды и теплопередачи. Обнаружено влияние на потенциал металла освещенности поверхности электрода. Эффекты связаны с образованием в данных температурно-гидродинамических условиях оксидной плёнки на поверхности металла. Показано, что пленка обладает защитными свойствами, тормозит анодное растворение металла.

Ключевые слова

Медь, потенциал, гидродинамика, теплопередача, освещенность, защитная пленка

Введение

Коррозия теплообменного оборудования является большой проблемой для химической промышленности [1, 2]. В Московском институте химического машиностроения (МИХМ-МГУИЭ) на кафедре «Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии» разрабатывалось, под руководством академика Я. М. Колотыркина и д.т.н., профессора В. С. Пахомова, научно-техническое направление «Коррозия и защита теплообменного оборудования» [3–7]. В одной из этих работ, в диссертационной работе А. В. Чеховского «Активное растворение металлов в условиях теплопередачи», были получены достаточно интересные в научном и прикладном плане результаты, имеющие актуальность на настоящий момент.

Материалы и методы решения задачи, принятые допущения.

В работе исследовалось электрохимическое поведение меди в деаэрированном растворе соли меди (Cu / $CuSO_4$) в различных условиях движения среды и теплопередачи. Использовалась установка «Вращающийся теплопередающий цилиндрический электрод». Предложенное авторами изобретение позволяет проводить электрохимические измерения и коррозионные испытания в агрессивных средах при различных температурных условиях и в различных гидродинамических режимах (ламинарном, турбулентном) движения среды.

[*] *Для переписки*

Email address: vitalich46@mail.ru

Расшифровка условных обозначений

Φ_{Me} — Потенциал металла, мВ

A_{Me} — Активность металла, моль/кг

t_w — Температура металла, ^{0}C

t_f — Температура раствора, ^{0}C

& — угловая скорость вращения электрода, $с^{-1}$

Re — Критерий Рейнольдса

Результаты и обсуждение

В данной системе (Cu / $CuSO_4$) реализуется обратимый электродный процесс: $Cu^0 \leftrightarrows Cu^{2+}+2e^-$, и устанавливается равновесный электродный потенциал. Известна линейная зависимость электродного потенциала металла от логарифма активности его ионов в растворе — иллюстрация уравнения Нернста.

В изотермических условиях на всех исследованных температурных уровнях наблюдается линейная (Нернстовская) зависимость потенциала от активности ионов металла в растворе, то есть устанавливаются равновесные потенциалы, величина которых определяется концентрацией и температурой раствора (рисунок 1). Результаты измерений имели статистическую обработку.

Наличие температурного перепада между металлом и раствором оказывает существенное влияние на потенциал медного электрода. Обнаружилось, что в некоторых условиях движения среды и теплопередачи Нернстовская зависимость нарушается: меняется угол наклона прямой, т. е. меняются константы в уравнении Нернста (рисунок 1). Это совершенно противоречит теории.

Кроме того, стандартная, известная зависимость $\Phi_{Me} = {RT}/{nF \cdot \ln A_{Me}}$ — менялась в зависимости от освещенности лабораторного стола и электрохимической ячейки с электродами. При зашторенном окне – одна зависимость, при ярком освещении (окно без штор) – другая зависимость (рисунок 2). Более детальная зависимость равновесного потенциала металла от освещенности электрода представлена на рисунке 3. Видно, что потенциал неподвижного электрода в изотермических условиях не зависит от освещенности, а потенциал вращающегося цилиндрического электрода (турбулентный режим течения жидкости) при теплоотдаче от металла к раствору сильно изменяется с изменением освещенности.

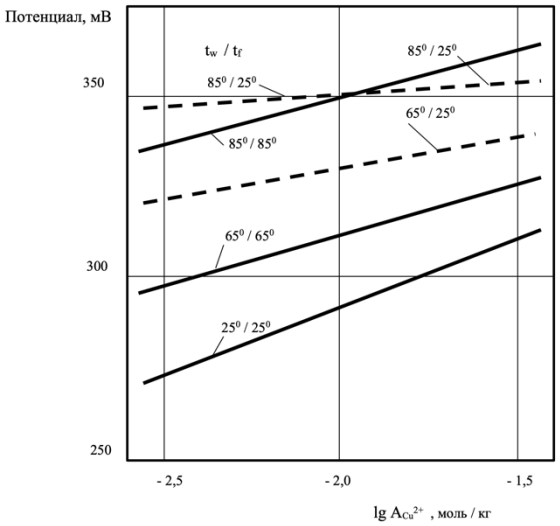


Рисунок 1 — Зависимость потенциала меди от активности ионов Cu2+ в растворе CuSO4 в изотермических условиях и при теплопередаче.

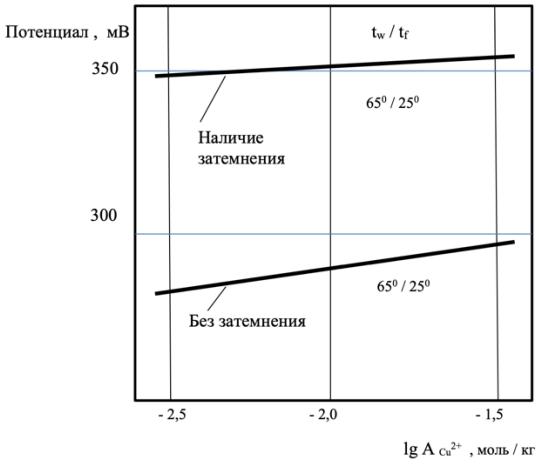


Рисунок 2 — Зависимость потенциала меди от активности ионов Cu^2 в растворе $CuSO_4$ при различной освещенности.

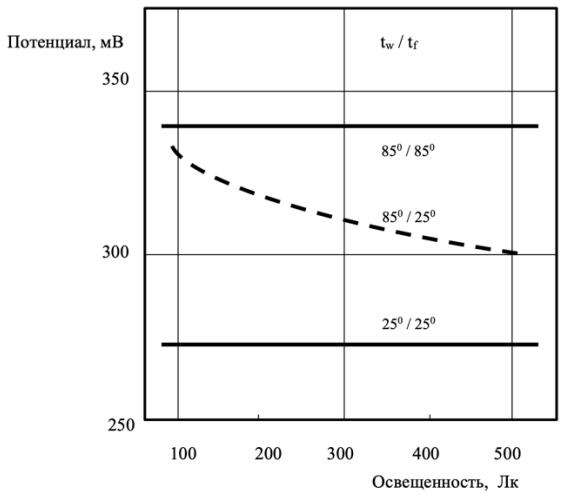


Рисунок 3 — Зависимость потенциала меди в растворе 0,01 н CuSO4 от освещенности в изотермических условиях и при теплопередаче.

Полученные данные и анализ литературы позволили предположить, что в этих температурных и гидродинамических условиях — турбулентный режим течения, теплоотдача от металла к раствору ($t_w > t_f$) — на поверхности металла образуется тонкая плёнка оксида меди, и система выходит из состояния стандартного равновесия. Этот полупроводниковый слой оксида меди обладает свойством фото-чувствительности [8]. Поэтому поверхность электрода реагирует на степень освещенности. Реализуются совершенно другие электродные реакции:

$$Cu_2O + H_2O \leftrightarrows 2Cu + 2OH^-$$

и величина потенциала металла не зависит от активности ионов Cu^{2+} в растворе.

Об образовании поверхностной пленки оксида меди свидетельствует изменение потенциала электрода во времени — сдвиг в положительную сторону — при длительных выдержках в условиях теплоотдачи от металла к раствору, по сравнению с изотермическими условиями (рисунок 4). При этом ток обмена при установившемся потенциале и скорость анодного растворения металла резко уменьшается (таблица 1, рисунок 5). В изотермических условиях и при теплоотдаче от раствора к металлу ($t_w < t_f$) потенциал металла во времени не менялся. Таким образом, при наличии температурного перепада между металлом и раствором, когда горячий металл контактирует с холодной жидкостью, растворение меди может протекать с меньшей скоростью, чем в изотермических условиях, соответствующих температуре металла, и даже с меньшей скоростью, чем при температуре раствора.

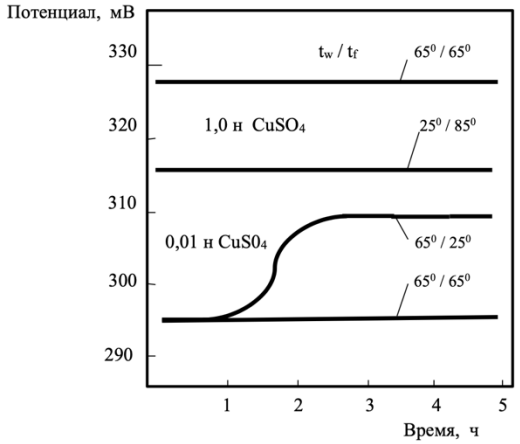


Рисунок 4 — Потенциалы меди в растворах $CuSO_4$ в изотермических условиях и при теплопередаче.

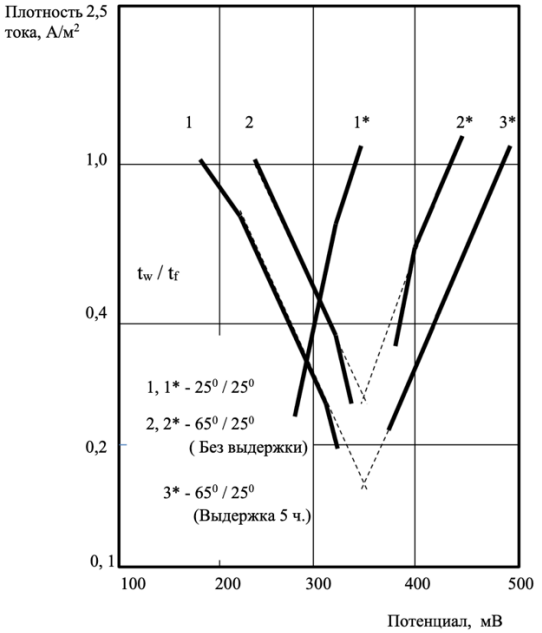


Рисунок 5 — Катодная (1, 2) и анодная (1*, 2*, 3*) поляризация меди в 0,01н $CuSO_4$ в изотермических условиях и при теплоотдаче.

Таблица 1 — Ток обмена ($А/м^2$) на меди в 0,01н $CuSO_4$ в изотермических условиях и при теплопередаче.

Метод определения	Температура металла, °С / Температура раствора, °С			
	25 / 25	85 / 85	25 / 85	85 / 25
Измерение поляризационного сопротивления	0.24	0.52	0.33	0.28 (0.19*)
Экстраполяция линейных участков поляризационных кривых	0.10	0.50	0.36	0.28 (0.17*)

*После выдержки 6 часов.

Визуальные наблюдения показали, что в условиях теплопередачи на поверхности вращающегося цилиндрического электрода образуется тонкая непрозрачная пленка тёмно-красного цвета, трудноудаляемая механически (наждачной бумагой). В изотермических условиях при высокой температуре на поверхности металла образовывался рыхлый, легкоудаляемый налет более темного цвета, не обладающий защитными свойствами, а при низкой температуре поверхность оставалась гладкой и блестящей при достаточно длительных (5 час) испытаниях.

Образование на меди в условиях теплоотдачи от металла к раствору пленки закиси меди, обладающей защитными свойствами и уменьшающей скорость анодного растворения, наблюдали также в работе [9].

Требуется более широкое и глубокое исследование этого вопроса. Необходимо выявить наиболее рациональные режимы гидродинамики (число Re) и температурные условия, формирующие защитную пленку на поверхности металла.

Заключение

1. Экспериментально установлено, что линейная Нернстовская зависимость потенциала металла от активности ионов металла в растворе нарушается в некоторых условиях движения среды и теплопередачи.

2. Выявлена зависимость электродного потенциала металла в растворе его ионов от освещенности поверхности электрода.

3. Парциальные электродные процессы на металле в растворе своей соли в условиях теплоотдачи к раствору затрудняются по сравнению с изотермическими условиями при той же температуре металла.

4. Показана возможность формирования на поверхности металла в растворе электролита оксидных защитных пленок при турбулентном режиме движения среды и теплоотдаче от металла к жидкости.

5. Обнаруженные эффекты могут явиться основой для разработки способа защиты оборудования от коррозии — формирования пассивирующих пленок путем создания специальных гидродинамических и температурных режимов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Обухов А. С. Конструкционные материалы и методы расчета на прочность химических аппаратов. – В кн. Итоги науки и техники. Сер. Химическое, нефтеперерабатывающее и полимерное машиностроение. М., 1979, т. 3, с. 157–302.

[2]. Кагава Н., Сато К. Случаи коррозионного разрушения теплообменников и противокоррозионные мероприятия. – Кэмикару Эндзиниярин, Chem. Eng., 1980, vol. 25, № 3, p. 202–206.

[3]. Паршин А. Г. Влияние теплопередачи на коррозию нержавеющих сталей в концентрированной фосфорной кислоте: Дисс... канд. техн. Наук. – М., 1980. – 203 с.

[4]. Чеховский А.В. Влияние теплопередачи на коррозию металлов в активном состоянии: Дисс... канд. техн. Наук. – М., 1983. – 258 с.

[5]. Макарцев В.В. Питтинговая коррозия нержавеющей стали I2XI8HIOT в условиях движения среды и теплопередачи: Дисс... канд. техн. Наук. – М., 1984. – 201 с.

[6]. Виденбек Р.И. Щелевая коррозия нержавеющей стали 12Х18Н10Т при теплопередаче: Дисс... канд. техн. Наук. – М., 1986. – 201 с.

[7]. Абрамов А.С. Коррозия чугуна в концентрированной серной кислоте при теплопередаче: Дисс... канд. техн. Наук. – М., 1989. – 208 с.

[8]. Грушевская С. Н., Елисеев Д. С., Ганжа С. В., Введенский А. В. Свойства полупроводниковых оксидов меди, сформированных на сплавах Cu–Au. Конденсированные среды и межфазные границы. 2013 Том 15. № 3. С. 253—265.

[9]. Склярова Э. В. Термогальваническая коррозия в условиях теплопереноса: Дисс... канд. техн. Наук. – Воронеж, 1974. – 130 с

Чеховский Андрей Витальевич — канд. техн. наук, ст. научн. сотрудник кафедры «Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии» Московского института химического машиностроения (МИХМ-МГУИЭ) Московского политехнического университета, в настоящее время — пенсионер.

Муров Владимир Александрович — д–р техн. наук, профессор кафедры «Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии» Московского института химического машиностроения (МИХМ-МГУИЭ) Московского политехнического университета, скончался в июле 2021 г.

Formation of protective coatings in some temperature and hydrodynamic conditions

A. V. Chekhovsky[1,*], V. A. Murov

[1]*Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia*

Abstract

The electrochemical behavior of copper in copper sulfate solutions is studied under isothermal conditions and during heat transfer in various hydrodynamic regimes. The violation of the Nernst dependence of the metal potential on the activity of its ions in solution under certain conditions of medium motion and heat transfer was revealed. The effect of the illumination of the electrode surface on the metal potential is found. The effects are associated with the formation of an oxide film on the metal surface under the given temperature and hydrodynamic conditions. It is shown that the film has protective properties and inhibits the anodic dissolution of the metal.

Keywords

Copper, potential, hydrodynamics, heat transfer, illumination, protective film.

REFERENCES

[1]. Obukhov A.S. Structural materials and methods for calculating the strength of chemical devices. – In the book. Results of Science and Technology. Ser. Chemical, oil refining and polymer engineering. – M., 1979, t. 3, p. 157-302. (In Russ.)

[2]. Kagawa N., Sato K. Cases of corrosion destruction of heat exchangers and anti-corrosion measures. – Kamikaru Endziniarin, Chem. Eng., 1980, vol. 25, no. 3, p. 202–206. (In Russ.)

[3]. Parshin A.G. Influence of heat transfer on corrosion of stainless steels in concentrated phosphoric acid: Diss ... cand. Tech. sciences. – M., 1980.– 203 p. (In Russ.)

[4]. Chekhovsky A.V. Influence of heat transfer on corrosion of metals in an active state: Diss ... cand. Tech. sciences. – M., 1983.– 258 p. (In Russ.)

[5]. V.V. Makartsev Pitting corrosion of stainless steel I2XI8HIOT in conditions of fluid movement and heat transfer: Diss ... cand. Tech. sciences. – M., 1984 .– 201 p. (In Russ.)

[6]. Videnbek R.I. Crevice corrosion of stainless steel 12X18H10T during heat transfer: Diss ... cand. Tech. sciences. – M., 1986 .– 201 p. (In Russ.)

[7]. Abramov A.S. Corrosion of cast iron in concentrated sulfuric acid during heat transfer: Diss ... cand. Tech. sciences. – M., 1989 .– 208 p. (In Russ.)

**Corresponding author*
Email address: vitalich46@mail.ru

[8]. Grushevskaya S. N., Eliseev D. S., Ganzha S. V., Vvedenskiy A. V. Properties of semiconductor copper oxides formed on Cu-Au alloys. – Condensed media and interphase boundaries, Vol. 15, No. 3, pp. 253-265. – Voronezh, 2013. (In Russ.)

[9]. E. V. Sklyarova Thermal galvanic corrosion under heat transfer conditions: Diss ... cand. Tech. sciences. – Voronezh, 1974.– 130 p. (In Russ.)

Chekhovsky A. V. — Cand. Sc. (Eng.), Senior Researcher of the Department of Chemical Resistance of Materials and Protection against Corrosion of the Moscow Institute of Chemical Engineering, Moscow Polytechnic University (B. Semenovskaya st., 38, Moscow, 107023, Russian Federation), currently a retired person.

Murov V. A. — Dr. Sc. (Eng.), Professor of the Department of Chemical Resistance of Materials and Protection against Corrosion of the Moscow Institute of Chemical Engineering, Moscow Polytechnic University passed away in July 2021.

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Формирование защитных покрытий в некоторых температурно-гидродинамических условиях / А. В. Чеховский, В. А. Муров // Промышленные процессы и технологии. 2021. № 2. С. 55 – 61.

DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-2-55-61

Please cite this article as:

Chekhovsky A. V., Murov V. A. Formation of protective coatings in some temperature and hydrodynamic conditions. Industrial processes ang Technologies, 2021, no. 2, pp. 55 – 61

DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-2-55-61

Поступила в редакцию *08.11.2021*

УДК 66.087.97 DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-2-62-69

Разработка математического описания электродиализа

Л. В. Равичев[1,*], С. И. Ильина[1,*]

[1]*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия*

Аннотация

В работе рассмотрен процесс электродиализного разделения как один из методов решения проблем энерго- и ресурсосбережения. Отмечено, что одним из факторов, ограничивающих применение электродиализа, является отсутствие математического описания, что в свою очередь приводит к сложности в планировании проведения процесса. Предложено использовать подход к математическому описанию, основанный на критериальных уравнениях. С этой целью рассмотрены процессы, протекающие при электродиализном разделении, определены их движущие силы. Показано, что если процессы, движущей силой которых является разность концентраций, могут быть описаны с помощью критериев диффузионного подобия, то процессы, протекающие под действием разности потенциалов, могут описываться критериями электрического подобия. Проведен анализ возможности существования таких критериев. Отмечено, что заряд является видом субстанции, и таким образом его перенос может быть описан уравнением переноса субстанции. На основании уравнения переноса заряда можно получить критерии электрического подобия, которые в дальнейшем будут являться определяющими в критериальных уравнениях электро-массообменных процессов, к которым, в частности, относится электродиализ.

Ключевые слова

электродиализ, мембранная технология, уравнение переноса субстанции, критерии подобия, перенос заряда

Введение

Решение задач энерго– и ресурсосбережения в настоящее время вышло на передний план в мировых масштабах. В этой связи развитие получили мембранные технологии. Движущей силой мембранных методов разделения могут быть разность концентраций, давлений, температур, потенциалов. Также встречаются и сопряженные процессы, в которых различные движущие силы вносят соизмеримый вклад в течение процесса. Примером такого процесса может являться электродиализ (рисунок 1) [1].

Под воздействием электрического поля, когда к электродам приложена разность потенциалов, начинается симметричный процесс. Во время этого процесса катионы движутся к катоду, а анионы — в противоположном направлении к аноду. Например, при нумерации отсеков слева направо и расположении анода слева, во время электромиграции к катоду катионы из четных отсеков встречаются на своем

**Для переписки*

Email address: ravichevlv@list.ru, electis@yandex.ru

пути с анионообменной мембраной, которая разделяет нечетный и четный отсеки.

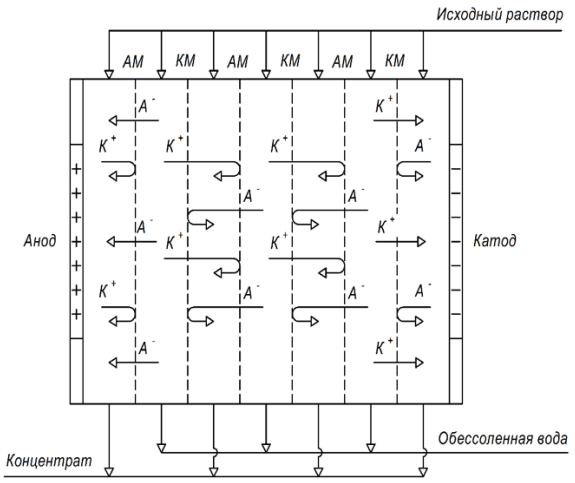


Рисунок 1 — Общая схема процесса электродиализа в многокамерном аппарате.

Эта мембрана останавливает дальнейшую миграцию катионов к катоду. Следовательно, катионы собираются в растворе в нечетном отсеке. С другой стороны, происходит электромиграция анионов из четного отсека в раствор в нечетном отсеке. Эта электромиграция ограничена наличием проницаемой для катионов мембраны, разделяющей четные и нечетные отсеки. Таким образом в четных отсеках происходит уменьшение концентрации ионов (обессоливание раствора), а в нечетных — увеличение ионов (концентрирование раствора).

Первые технологии, включающие электродиализ, появились в конце XIX века, однако, до сих пор ограничены в применении. Одной из причин является отсутствие математического описания процесса, что в свою очередь приводит к невозможности планирования и выбора оптимальных режимов его проведения.

Необходимо отметить, что были предприняты попытки к разработке математического описания [2–6], однако, универсального удобного описания до сих пор нет. Это обусловлено, в основном, тем, что при электродиализном разделении протекают одновременно несколько процессов, а именно: перенос вещества за счет разности потенциалов, перенос вещества за счет разности концентраций, осмоса и электроосмоса.

Математическое описание процесса. Одним из выражений, используемых для расчетов электромембранных процессов, является классическое уравнение Нернста — Планка, описывающее перенос ионов в поле электрохимического потенциала в стационарном режиме:

$$J = -D \cdot \frac{dc}{dx} - z \cdot F \cdot t_g \cdot c \cdot \frac{du}{dx},$$

где D — коэффициент диффузии, z — валентность иона, F — число Фарадея, t_g — подвижность иона, c — молярная концентрация, u — электрический потенциал.

Первое слагаемое фактически является выражением первого закона Фика и определяет перенос ионов за счет градиента концентраций, в то время как второе слагаемое учитывает перенос ионов за счет разности потенциалов.

Однако в этом уравнении ограниченно представлен конвективный перенос, кроме этого, уравнение не учитывает изменения характеристик переноса во времени.

В связи с этим было принято решение использовать другой подход к построению математического описания.

Как было отмечено ранее, наблюдается два вида переноса: перенос массы и перенос заряда.

Расчет массообменных процессов проводят на основании уравнения конвективной диффузии:

$$\frac{dc}{dt} + w_x \cdot \frac{dc}{dx} + w_y \cdot \frac{dc}{dy} + w_z \cdot \frac{dc}{dz} = D \cdot \left(\frac{d^2c}{dx^2} + \frac{d^2c}{dy^2} + \frac{d^2c}{dz^2}\right) = D \cdot \nabla^2 c$$

Часто в технологических расчетах это уравнение является базовым для определения безразмерных величин — критериев

протекания процессов массопередачи. Однако, как известно, на протекание массообмена влияют и гидродинамические характеристики, в связи с чем критериальные уравнения содержат и критерии гидродинамического подобия, полученные в результате подобного преобразования уравнений Навье-Стокса:

$$Nu_D = f(Re, Pr_D, Fo_D)$$

Вид функции в значительной степени зависит от условий, при которых происходит конкретный процесс. Например, для стационарных процессов исключается критерий Fo_D, содержащий временной параметр. Если в описываемом объеме имеются зоны или точки с разными плотностями, то в набор определяющих критериев вводится критерий Архимеда $Ar = gl^3\Delta\rho/\rho\nu^2$, также для характеристики геометрии аппаратов и каналов вводятся критерии геометрического подобия Г1, Г2,...

Используя перечисленные критерии и учитывая стационарность процесса, диффузионный критерий Нуссельта можно представить с другом виде:

$$Nu_D = f(Re, Pr_D, Ar, \Gamma_1, \Gamma_2, \dots)$$

Логично, что так как электродиализ является массообменным процессом, то, соответственно, возможно составить критериальные уравнения, адекватно описывающие протекание процесса в электродиализном аппарате. Однако для этого необходимо сформировать критерии, характеризующие электрическую составляющую процесса. Как показано в работе [7] можно представить зависимость электрического сопротивления в модуле от безразмерной величины $i/i_{\text{пр}}$ (рисунок 2).

Эта зависимость косвенно характеризует перенос ионов электролита на разных стадиях поляризации.

Основываясь на результатах экспериментов, а также на графиках, представленных в литературе [8-10], нами была отмечена следующая зависимость сопротивления в модуле от плотности тока.

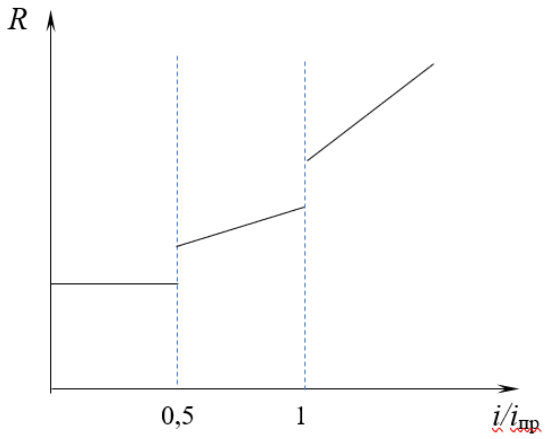


Рисунок 2 – Зависимость электрического сопротивления в модуле от безразмерной величины $i/i_{\text{пр}}$.

При	$i/i_{\text{пр}} < 0.5$	R = const,
при	$0{,}5 < i/i_{\text{пр}} < 1$	R = ai + b
при	$i/i_{\text{пр}} > 1$	R = a'i + b'

Нужно заметить, что скачки сопротивления могут зависеть от конструкции аппарата, геометрии канала, гидродинамики потока, концентрации раствора.

При изменении сопротивления как функции от плотности тока могут происходить изменения следующих лимитирующих стадий процесса.

В первом случае при ($i/i_{\text{пр}} > 0.5$) протекание процесса определяется скоростью переноса ионов соли через мембрану, это можно утверждать, опираясь на то, что количество ионов, переносимых через мембрану, прямо пропорционально плотности тока. Следовательно, при низких рабочих плотностях тока в растворе существует избыток ионов электролита.

В случае $i/i_{\text{пр}} > 1$, наоборот, протекание процесса определяется скоростью подвода ионов раствора к поверхности мембраны. При их недостатке ток осуществляется за счет переноса ионов H^+ и OH^-, образующихся при расщеплении воды под действием приложенного напряжения. В этом случае энергия расходуется на

непроизводительный транспорт, что ведет к резкому увеличению энергозатрат на единицу массы перенесенной соли.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что при $0.5 < i/i_{пр} < 1$ процесс переноса ионов контролируется как скоростью переноса ионов соли через мембрану, так и скоростью подвода ионов раствора к поверхности мембраны.

Необходимо также заметить, что во всех случаях, рассмотренных выше, под концентрацией и распределением ионов в растворе подразумевалась концентрация и распределение ионов в толщине диффузионного слоя.

Анализируя эту зависимость, можно провести аналогию с гидромеханическими процессами, где гидравлическое сопротивление жидкой (или газообразной) фазы выступает функцией безразмерного комплекса (критерия Рейнольдса). Причем необходимо отметить, что в гидромеханике также выделяют три области, хотя автомодельная область наблюдается при высоких значениях критерия Re, в то время как в рассматриваемой зависимости автомодельность наблюдается при низких значениях соотношения рабочей и предельной плотностей тока. Таким образом, критерий $i/i_{пр}$ может в электродиализе играть роль своеобразного критерия Рейнольдса.

Как упоминалось ранее, диффузионные и гидродинамические критерии подобия получаются путем преобразования дифференциальных уравнений конвективной диффузии и Навье — Стокса. В свою очередь эти уравнения могут быть получены из основного уравнения переноса субстанции.

$$\partial\varphi / \partial\tau = -div\,\vec{j} + \gamma \qquad (1)$$

где φ — потенциал переноса, а именно, отнесенная к единице объема рассматриваемая субстанция; τ — время; j — плотность потока субстанции, складывающаяся из переноса на молекулярном (микро-) уровне и конвективном (макро-) уровне; γ — удельная объемная плотность притока.

Размерности величин варьируются в зависимости от переносимой субстанции.

Здесь стоит отметить, что уравнение Нернста — Планка также не противоречит уравнению переноса субстанции с учетом, что перенос ионов за счет разности электрических потенциалов будет характеризовать удельную объемную плотность притока (γ) при переносе массы.

На основании вышесказанного можно сделать вывод, что, получив уравнение переноса заряда (т. к. заряд тоже является субстанцией) и преобразовав его, можно сформировать критерии электрического подобия. По аналогии с уравнениями переноса массы, тепла и импульса, используя те же условные обозначения, что и в уравнении (1), запишем:

$$\partial\rho_v/\partial\tau = -div\,\overrightarrow{J_q} + \gamma_q, \qquad (2)$$

где ρ_v — плотность заряда; $[\rho_v] = [\text{Кл/м}^3]$, $[\gamma_q] = [\text{Кл/м}^3\cdot\text{с}]$.

В плотность потока субстанции в уравнении переноса заряда (2) входят две составляющие, представленные в уравнениях (3) и (4):

$$\overrightarrow{J_q} = \overrightarrow{J_{q_м}} + \overrightarrow{J_{q_к}}.$$

В случае протекания процесса на молекулярном уровне, плотность тока заряда описывается уравнением электропроводности:

$$\overrightarrow{J_{q_м}} = -\sigma\frac{\partial u}{\partial n}, \qquad (3)$$

где $\left[\overrightarrow{J_{q_м}}\right] = \left[\frac{\text{Кл}}{\text{с}\cdot\text{м}^2}\right]$; σ — удельная электропроводность, $\left[\frac{\text{См}}{\text{м}}\right]$.

Конвективную составляющую можно выразить:

$$\overrightarrow{J_{q_к}} = \vec{\omega}\cdot\rho_v, \qquad (4)$$

где $\overrightarrow{J_{q_к}}$ также имеет размерность $\left[\frac{м}{с}\cdot\frac{Кл}{м^3}\right]=\left[\frac{Кл}{с\cdot м^2}\right]$.

Проведя аналогию между тепловыми и электрическими процессами и используя анализ размерностей, появляется возможным преобразовывать уравнение (2) в различные виды с последующим получением критериев электрического подобия, например, электрический критерий Прандтля:

$$Pr_q = \frac{c_m \cdot \mu}{\sigma}$$

где c_m — удельная ёмкость [Ф/кг], μ — коэффициент динамической вязкости [Па·с].

Итак, на основании вышеизложенного можно сделать вывод, что для описания электромембранных процессов также можно использовать критериальный подход.

Помимо критериев диффузионного и электрического подобия, в уравнение также должен входить критерий Рейнольдса, так как концентрационная поляризация мембран непосредственно зависит от режима течения жидкости, а именно, предельная плотность тока зависит от толщины диффузионного слоя (δ):

$$i_{пр} = \frac{zFc}{\bar{t}_g - t_g}\left(\frac{D}{\delta} + \frac{4\bar{D}c}{Xd}\right),$$

где X — число фиксированных ионов в мембране; t_g — подвижность иона в растворе; $\bar{t}_g$ — подвижность иона в мембране; D — коэффициент диффузии в растворе; $\bar{D}$ — коэффициент диффузии в мембране; d — толщина мембраны.

Кроме этого необходимо учитывать конфигурацию канала, размеры турбулизаторов и т.п.

Тогда для стационарного сопряженного электро–массообменного процесса можно предположить следующую функцию:

$$Nu_D = f(Re, Pr_D, Pr_q, i/i_{пр}, \Gamma_1, \Gamma_2 \ \ldots).$$

Заключение

В заключение стоит обобщить вышесказанное:

Так как электрический ток относится к явлениям переноса, то для описания процессов, проходящих под действием разности потенциалов, можно использовать уравнение переноса субстанции.

Следует отметить, что, так как уравнение основано на базовых законах и определениях, помимо получения критериев электрического подобия, может стать универсальным методом описания процессов, связанных с переносом заряда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Быков В. И., Ильина С.И., Логинов В. Я., Равичев Л. В., Свитцов А. А. Электродиализ: история и перспективы развития. Вестник Технологического университета. 2021. Т.24. №7. С. 5–10

[2]. Кононов А. В. Моделирование сверхпредельного массопереноса в процессе электродиализа промышленных стоков. В книге: XXVIII Менделеевская конференция молодых ученых. Сборник тезисов. 2018. С. 65.

[3]. Заболоцкий В. И., Лебедев К. А., Василенко П. А., Васильева В. И., Шапошник В. А., Жильцова А. В. Математическое моделирование влияния электроконвекции на вольтамперные кривые и числа переноса в запредельных режимах электродиализа. Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 3. С. 332–337.

[4]. Шапошник В. А., Васильева В. И., Григорчук О. В. Теоретическое и экспериментальное моделирование электродиализа. В сборнике: Проблемы химии и химической технологии. 1998. С. 58–64.

[5]. Гнусин Н. П. Моделирование электромассопереноса в электродиализной ячейке. Теор. основы хим. технол. 2004. Т. 38. № 3. С. 316–320.

[6]. Коваленко А. В., Никоненко В. В., Уртенов М. А. Х., Лойко В. И. Физический смысл некоторых критериев подобия процесса переноса в канале обессоливания электродиализного аппарата с учетом электроконвекции. Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2015. № 105. С. 846-865.

[7]. Ильина С. И. Процессы обессоливания и концентрирования в однопоточных электродиализаторах: Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. М., 2001. 113 с.

[8]. Бесман В. Л. Гидродинамические и поляризационные характеристики ЭДА лабиринтного типа: Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Алма-Ата. 1969.

[9]. Заболоцкий В. И., Никоненко В. В. Перенос ионов в мембранах. М., «Наука», 1996. 392 с.

[10]. Гнусин Н. П. Электродиффузионный перенос в электродиализной ячейке, работающей в режиме обессоливания и концентрирования солевых растворов. Режим допредельного состояния. Кинетическая задача. Электрохимия. 1999. Т. 35, № 6. С. 747–752.

Равичев Леонид Владимирович — д–р техн. наук, зав. кафедрой процессов и аппаратов химической технологии РХТУ им. Д. И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская площадь, д.9).

Ильина Светлана Игоревна — канд. техн. наук, доцент кафедры процессов и аппаратов химической технологии РХТУ им. Д. И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская площадь, д.9).

Development of a mathematical description of electrodialysis

L. V. Ravichev[1,*], S. I. Ilyina[1,*]

[1]*Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia*

Abstract

The paper considers the process of electrodialysis separation as one of the methods for solving problems of energy and resource conservation. It is noted that one of the factors limiting the use of electrodialysis is the lack of a mathematical description, which in turn leads to difficulties in planning the process. It is proposed to use an approach to mathematical description based on criteria equations. For this purpose, the processes occurring during electrodialysis separation are considered, their driving forces are determined. It is shown that if the processes, the driving force of which is the concentration difference, can be described using the criteria of diffusion similarity, then the processes occurring under the action of the potential difference can be described by the criteria of electrical similarity. The analysis of the possibility of the existence of such criteria is carried out. It is noted that the charge is a type of substance, and thus its transfer can be described by the mass transfer equation. Based on the series transfer equation, it is possible to obtain criteria of electrical similarity, which in the future will be decisive in the criteria equations of electro-mass transfer processes, which include electrodialysis.

Keywords

Electrodialysis, membrane technology, substance transfer equation, similarity criteria, charge transfer

REFERENCES

[1]. Bykov V.I., Il'ina S.I., Loginov V.Ja., Ravichev L.V., Svitcov A.A. Electrodialysis: History and development prospects. *Vestnik Tehnologicheskogo universiteta*. 2021. T.24. №7, pp. 5-10. (In Russ.).

[2]. Kononov A.V. Modeling of over-the-limit mass transfer in the process of electrodialysis of industrial effluents. *XXVIII Mendeleev Conference of Young Scientists. Collection of abstracts*. 2018, p. 65. (In Russ.).

[3]. Zabolockij V.I., Lebedev K.A., Vasilenko P.A., Vasil'eva V.I., Shaposhnik V.A., Zhil'cova A.V. Mathematical modeling of the effect of electroconvection on current-voltage curves and transfer numbers in exorbitant electrodialysis modes. // *Sorption and chromatography processes*. 2012. T. 12. № 3, pp. 332-337. (In Russ.).

[4]. Shaposhnik V.A., Vasil'eva V.I., Grigorchuk O.V. Theoretical and experimental modeling of electrodialysis. // *Problems of chemistry and chemical technology*. 1998, pp. 58-64. (In Russ.).

[5]. Gnusin N. P. Modeling of mass electrotransfer in an electrodialysis cell. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2004. V. 38, № 3, pp. 296-300.

[6]. Kovalenko A.V., Nikonenko V.V., Urtenov M.A.H., Lojko V.I. The physical meaning of some criteria for the similarity of the transfer process in the desalination channel of the electrodialysis apparatus, taking into

*Corresponding author

Email address: ravichevlv@list.ru, electis@yandex.ru

account electroconvection. // *Polythematic online scientific journal of Kuban state agrarian university* .2015. № 105, pp. 846-865. (In Russ.).

[7]. Il'ina S.I. Desalination and concentration processes in single-flow electrodialysts.: Thesis for the degree in Eng. Sc. M.: 2001. – 113 p. (In Russ.).

[8]. Besman V.L. Hydrodynamic and polarization characteristics of labyrinth-type ED.: Thesis for the degree in Eng. Sc. — Alma-Ata. 1969. (In Russ.).

[9]. Zabolockij V.I., Nikonenko V.V. Ion transfer in membranes. — M.: «Nauka». 1996. — 392 p. (In Russ.).

[10]. Gnusin N.P. Eelectrodiffusion transfer in electrodialysis cells operating in the mode of desalination and concentration of salt solutions: the sublimiting mode and the kinetic problem. // *Russian journal of electrochemistry.* 1999. V. 35, № 6, pp. 669 – 674.

Ravichev L. V. — Dr. Sc. (Eng.), Head of the Department of Processes and Devices of Chemical Technology of D.I. Mendeleev Russian State Technical University (Miusskaya square, 9, Moscow, 125047, Russian Federation).

Ilyina S. I. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Processes and Devices of Chemical Technology of D.I. Mendeleev Russian State Technical University (Miusskaya square, 9, Moscow, 125047, Russian Federation).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Разработка математического описания электродиализа / Л. В. Равичев, С. И. Ильина // Промышленные процессы и технологии. 2021. № 2. С. 62 – 69.

DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-2-62-69

Please cite this article as:

Ravichev L. V., Ilyina S. I. Development of a mathematical description of electrodialysis. Industrial processes ang Technologies, 2021, no. 2, pp. 62 – 69

DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-2-62-69

Поступила в редакцию *02.12.2021*

УДК 66.047 DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-2-70-80

Исследование гидродинамических процессов с помощью имитационной модели на примере аппарата фонтанирующего слоя

Е. В. Отрубянников[1], О. И. Седляров[1], А. П. Полиефтова[1,*]

[1]Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Россия

Аннотация

В работе рассмотрен подход к исследованию гидродинамики аппаратов на базе имитационного моделирования. В качестве примера рассмотрен аппарат фонтанирующего слоя с активной периферийной зоной. В частности, выбранная для анализа конструкция аппарата фонтанирующего слоя отличается от классической конструкции наличием трех дополнительных подводов теплоносителя, расположенных в конической части аппарата. Выделены особенности гидродинамики и специфические зоны аппарата. Построена функциональная схема имитационной модели. Реализованы подходы к созданию базовых элементов — ячейки идеального смешения и ячейки идеального вытеснения. Выполнена программная реализация предложенных алгоритмов. Для иллюстрации возможностей реализована классическая ячеечная модель на базе алгоритма ячейки идеального смешения. Полученная модель показывает хорошую сходимость. Анализ полученных с помощью имитационной модели C–кривых отклика показывает, что в режиме фонтанирующего слоя с дополнительными хордальными вводами можно управлять структурой потоков в зависимости от стоящей технологической задачи. Выявлено, что изменение структуры потоков отражается на форме C-кривой отклика. Проведен анализ формирования вида C-кривой отклика в разработанной имитационной модели. Выявлены характерные точки кривой отклика, формируемые при импульсном возмущении на входе аппарата. Полученная модель позволяет определить оптимальные геометрические соотношения аппарата фонтанирующего слоя в зависимости от поставленной задачи.

Ключевые слова

Гидродинамика, имитационное моделирование, фонтанирующий слой, активные гидродинамические режимы, ячеечная модель, C-кривые отклика

Введение. Имитационное моделирование — это построение алгоритмов, программная реализация которых на ЭВМ приводит к воспроизведению функционирования моделируемой системы во времени. По сути, этот вид моделирования является математическим, однако, он не обладает конечным набором математических уравнений, но зачастую позволяет более наглядно исследовать моделируемую систему. Такого рода модель позволяет эффективно исследовать поведение системы с целью понимания ее физической сущности и определения количественных характеристик.

**Для переписки*

Email address: polieftova-ap@rguk.ru

Для построения имитационной модели необходимо составить общее представление о структуре потоков в предложенной конструкции аппарата. Ряд авторов, оценивая гидродинамическую обстановку в аппаратах фонтанирующего слоя, отмечают, что данный аппарат по своей модели приближается к аппаратам идеального смешения [1]. Другие считают, что в периферийной зоне аппарата потоки скорее соответствуют ячейке идеального вытеснения [2, 3] Поэтому чаще всего классический аппарат фонтанирующего слоя представляют в виде модели, состоящей из параллельно соединенных ячейки идеального смешения и ячейки идеального вытеснения, причем в ячейке идеального вытеснения материал движется от выхода аппарата к входу.

Материалы и методы решения задачи. Выбранная для анализа конструкция аппарата фонтанирующего слоя (рисунок 1а) отличается от классической конструкции наличием трех дополнительных подводов теплоносителя, расположенных в конической части аппарата, с хордальностью 0,6. Хордальные вводы позволяют интенсифицировать потоки в периферийной зоне, и тем самым решить проблему застойных зон в нисходящих потоках фонтана [4].

В данном аппарате выделено три основные зоны: ядро фонтана, включающее «шапку» фонтана, зона действия хордальных вводов и периферийная зона. Известно, что основное перемешивание в аппаратах фонтанирующего слоя происходит в ядре и «шапке» фонтана, что позволяет ставить в соответствие данной зоне ячейку идеального смешения. Зона действия хордальных вводов, с точки зрения поведения материала, также соответствует ячейке идеального смешения [5–7].

В периферийной области движение материала является поступательным (в рассматриваемой конструкции аппарата периферийная зона мала) и ей в соответствие ставится ячейка идеального вытеснения [5, 8].

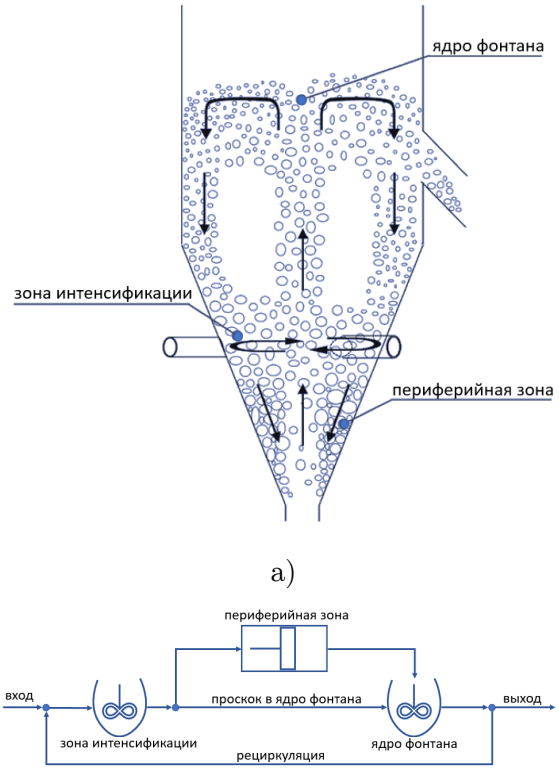


Рисунок 1 — Аппарат фонтанирующего слоя: а) конструкция аппарата; б) схема гидродинамической модели.

Данная модель дополняется проскоком, образующимся в области действия хордальных вводов, так как часть метки под их действием выталкивается в ядро фонтана. Модель дополняется рециклом, образующимся за счет не попавшего в переливное отверстие материала. Рассматривать переход материала из начала периферийной зоны аппарата в ядро фонтана как проскок не имеет смысла, так как, во-первых, периферийная зона в аппарате мала, и, во-вторых, данный переход материала при моделировании будет сглажен уменьшением времени в ячейке идеального вытеснения. Полученная схема гидродинамической модели представлена на рисунке 1б.

Полученная функциональная схема аппарата состоит из идеальных представлений о структуре потоков, поэтому первоначальным этапом является моделирование поведения ячеек идеального смешения и идеального вытеснения.

Математическое описание ячейки идеального вытеснения имеет вид:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = -V\frac{\partial c}{\partial x}, \qquad (1)$$

где c — концентрация вещества, τ — время, V — скорость потока, x — координата.

В соответствии с данной моделью принимается поршневое течение без перемешивания вдоль потока при равномерном распределении материала в направлении, перпендикулярном движению. Очевидно, что имитацией данной модели является алгоритм с задержкой. Математическое описание ячейки идеального смешения имеет вид:

$$\frac{dc_{вых}}{d\tau} = \frac{G_c}{m}(c_{вх} - c_{вых}). \qquad (2)$$

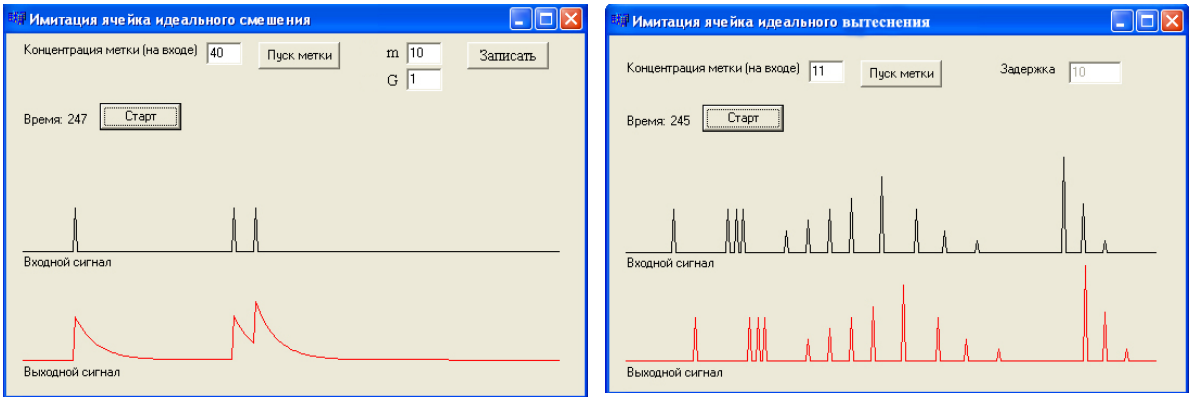
Согласно данной модели, метка равномерно распределяется во всем объеме ячейки, при этом перемешивание происходит мгновенно.

Каждый узел имитационной модели синхронизирован по времени. Это означает, что существуют дискретные моменты времени и состояние системы вычисляется с помощью алгоритма последовательно в каждый из них. Результат работы системы в определенный момент времени зависит от состояния системы в предыдущий момент времени. Для рассматриваемой модели работа системы начинается в нулевой момент времени, когда концентрация метки во всех узлах модели равна нулю. При моделировании принято, что концентрация метки соответствует поведению массовой скорости потока, то есть в узлах, где поток разделяется, концентрация метки делится в том же соотношении.

В целях исследования полученной функциональной схемы необходимо определить её основные параметры. Основным параметром, характеризующим движение метки, можно считать массовую скорость всего потока через аппарат (G_0). Так как условно система работает в непрерывном режиме, эта массовая скорость характерна для входа и выхода материала из аппарата. В разветвлениях поток делится в соответствии с некоторым соотношением. Пусть через ячейку смешения, описывающую зону действия хордальных вводов, проходит поток G_1. В начале периферийной зоны данный поток делится на два: G_2 — поток, проходящий через ячейку идеального вытеснения, и G_3 — проскок. Перед зоной ядра фонтана потоки объединяются и через ячейку идеального смешения проходит поток, равный G_1. На выходе поток делится на выходной G_0 и G_4 — поток рециркуляции. Исходя из вышесказанного, можно составить уравнения материального баланса:

$$G_1 = G_2 + G_3 \text{ и } G_1 = G_0 + G_4. \qquad (3)$$

Реализация данных алгоритмов и общей функциональной схемы аппарата была выполнена на языке программирования C++ в визуальной среде Borland C++ Bulder. Интерфейс программы, имитирующей работу ячейки идеального смешения и ячейки идеального вытеснения, изображен на рисунках 2а и 2б соответственно. Особенностью данной программы является возможность установления массы ячейки (m) и массовой скорости потока (G). Для этого надо ввести значения в соответствующие поля и нажать кнопку «Записать» для сохранения параметров в алгоритме. Данное действие можно выполнять на работающем алгоритме.



а) б)

Рисунок 2 — Интерфейс программы, имитирующей работу ячейки а) идеального смешения; б) идеального вытеснения.

Значение введенной метки немедленно отображается на графике входного сигнала, и в соответствии с работой алгоритма отображается на графике выходного сигнала.

Для примера иллюстрации возможностей данного подхода на рисунке 3 показано функционирование ячеечной модели на базе имитации работы ячеек идеального смешения.

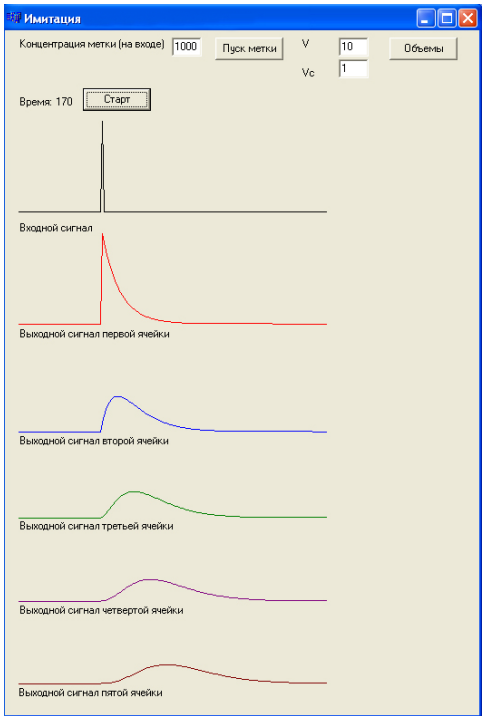


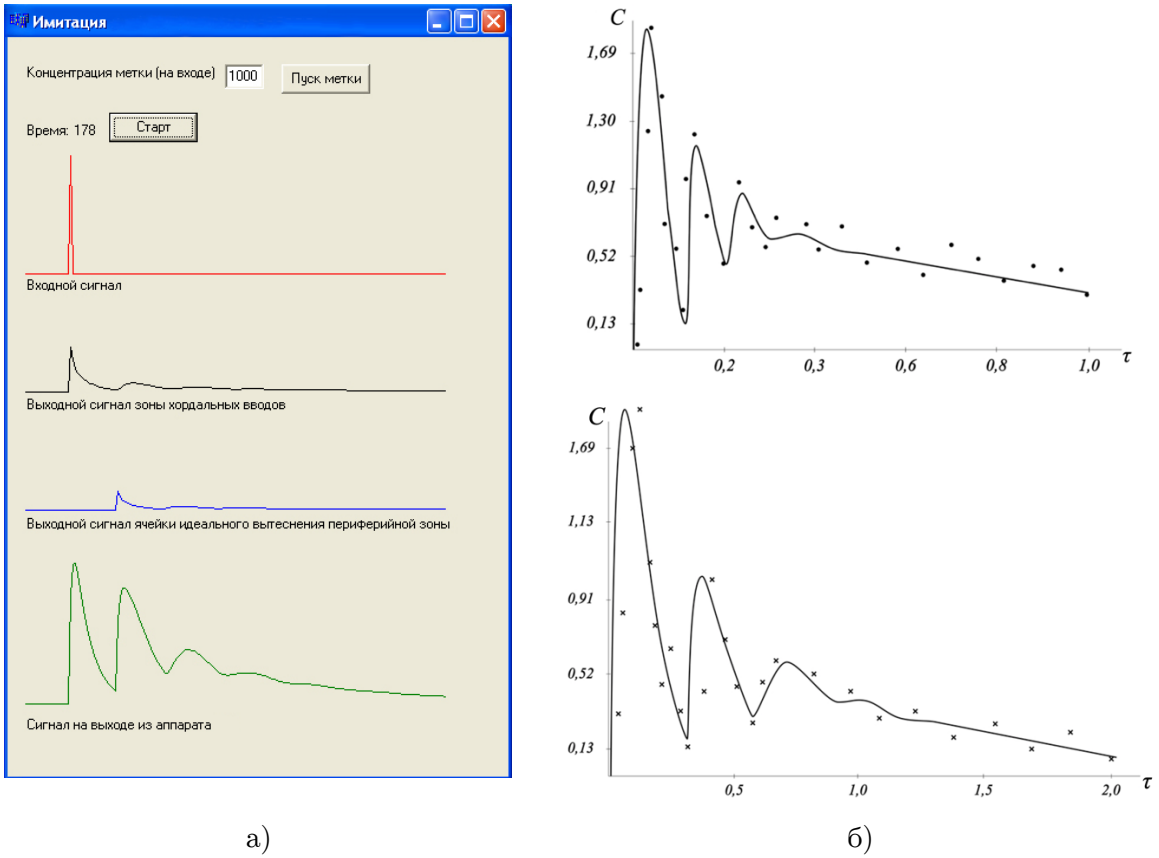
Рисунок 3 — Имитация работы ячеечной модели, количество ячеек 1-5.

Как известно [2, 9, 10] основой ячеечной модели является представление об ячейках идеального смешения, которые соединены последовательно и не имеют перемешивания между ячейками. Параметром данной модели является число ячеек — n. Для проиллюстрированной ячеечной модели n=1-5. Сравнение работы модели с данными, представленными в [5], показывают хорошую сходимость.

Результаты и обсуждение

Результатом реализации модели является программа, пример работы которой представлен на рисунках 4а и 4б.

Анализ полученных с помощью данной модели С–кривых отклика показывает, что в режиме фонтанирующего слоя с дополнительными хордальными вводами можно управлять структурой потоков в зависимости от стоящей технологической задачи, что является очень важным [8]. Изменение структуры потоков отражается на форме С–кривой отклика, поэтому целесообразно рассмотреть формирование вида С–кривой отклика в разработанной имитационной модели. В общем случае С–кривая имеет характерные точки, которые четко отражены на рисунке 5.



а) б)

Рисунок 4 — Пример программной реализации модели (а) в сравнении с экспериментальными данными (б).

Важно отметить, что представленный на рисунке 5 вид С–кривой отклика характерен для исследуемого аппарата по экспериментальным данным и хорошо согласуется с предложенной реализацией. На ее примере можно рассмотреть влияние различных параметров на структуру потоков и результат работы модели.

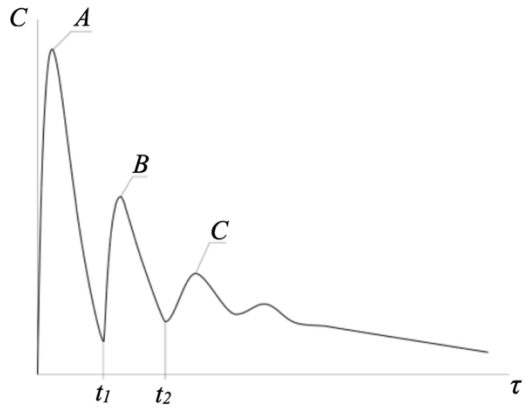


Рисунок 5 — Общий вид С–кривой отклика для аппарата фонтанирующего слоя с дополнительным подводом теплоносителя.

Точка А — является первым пиком кривой отклика, который появляется за счет метки, прошедшей через ячейку идеального смешения в зоне действия хордальных вводов, проскок, ячейку идеального смешения в ядре фонтана и попавшую в переливное отверстие. Анализ показывает, что на пик в точке А влияет масса ячейки идеального смешения в области хордальных вводов, доля метки, попавшей в ячейку идеального вытеснения в периферийной области, и масса ячейки идеального смешения в области ядра фонтана.

От того, в каком соотношении делится метка на выходе из аппарата (доля рецикла и доля на выходе), величина пика в точке А не зависит, так как в принятой модели это соотношение во времени линейно. В случае использования более сложных зависимостей существует возможность появления существенного влияния и этого фактора. Можно

предположить, что увеличение массы материала, находящегося в области действия хордальных вводов при прочих равных условиях, приведет к незначительному уменьшению пика и сдвигу точки А в правую сторону относительно оси времени. Это связано с тем, что количество отводимой метки из ячейки идеального смешения уменьшится (соотношение массы ячейки к массовому расходу), тем самым «растягивая» поступление метки в ячейку идеального смешения ядра фонтана. Увеличение объема ячейки идеального смешения в ядре фонтана будет иметь такой же эффект для выхода из аппарата. Особо стоит отметить долю метки, попавшую в ячейку идеального вытеснения в периферийной зоне. Чем больше эта доля, тем меньше метки будет на выходе из аппарата. Можно предположить, что наиболее целесообразным с точки зрения эффективности обработки материала аппаратом фонтанирующего слоя является аппарат, обладающий ячейкой идеального вытеснения в периферийной зоне равной ячейке идеального смешения в области действия хордальных вводов, и не имеющий проскока в этой области. Для большей эффективности аппарат должен обладать тороидальным переливным отверстием. Тогда С-кривая будет иметь один явный пик, выходящий из аппарата в момент времени, соответствующий времени задержки в ячейке идеального смешения.

Второй пик кривой отклика (в точке В) соответствует материалу, прошедшему через ячейку идеального вытеснения. Возрастание концентрации на выходе аппарата начинается в момент t_1, соответствующий времени задержки в ячейке идеального вытеснения. Метка начинает поступать из периферийной зоны в ячейку идеального смешения ядра фонтана, смешивается с меткой в самой ячейке и меткой, поступающей из проскока. Таким образом, в момент времени t_1 концентрация на выходе из аппарата начинает возрастать и достигает своего максимума в точке В, где концентрация метки, входящая в ячейку, становится равной концентрации на выходе из ячейки. При увеличении доли материала, находящегося в периферийной области (например, при увеличении длины нижнего конуса аппарата), пик в точке В будет более выраженным, а уменьшение проскока за счет вставки ограничивающих проскок конструктивных элементов, позволит получить в точке В более высокую концентрацию, чем даже в точке А.

В дальнейшем С–кривая убывает до момента времени t_2, когда рецикл пройдя ячейку идеального смешения в области хордальных вводовв, проскок и ячейку идеального смешения в ядре фонтана, проявит себя на выходе из аппарата. Кривая отклика приобретает периодические экстремумы, которые постепенно сглаживаются за счет сдвига каждого следующего пика из-за задержки в ячейке идеального вытеснения.

На основе анализа полученной модели возможно определить оптимальные геометрические соотношения аппарата фонтанирующего слоя в зависимости от поставленной задачи. Например, для сушки широкопористых материалов целесообразно использовать аппараты с небольшим временем пребывания материала. Для этого достаточно уменьшить угол конуса нижней части аппарата, тем самым уменьшая долю материала, находящегося в ячейке идеального вытеснения периферийной зоны. Однородность обработки материала можно повысить за счет использования переливного отверстия тороидальной формы, что так же решает проблему рецикла материала.

Заключение

В работе показаны возможности использования имитационного моделирования для исследования гидродинамических процессов. Предложенная модель позволяет подобрать оптимальные геометрические соотношения аппарата фонтанирующего слоя в зависимости от поставленной задачи и среднего времени пребывания материала в аппарате. Например, для сушки широкопористых материалов целесообразно использовать аппараты с небольшим временем пребывания, для чего достаточно уменьшить угол конуса нижней части аппарата, уменьшая долю материала, находящегося в ячейке идеального вытеснения периферийной зоны, а однородность обработки материала можно повысить за счет использования переливного отверстия тороидальной формы. С другой стороны, для материалов, проявляющих аутогезионные свойства, целесообразно увеличить объём материала, находящегося в ячейке идеального смешения в области хордальных вводов, для чего достаточно увеличить соотношение теплоносителя, подаваемого в область интенсификации, по отношению к теплоносителю основного ядра фонтана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Кафаров В. В., Дорохов И. Н. Моделирование тепло- и массообменных процессов в фонтанирующем слое. Теоретические основы химической технологии, 1986, №2. с. 163–168.

[2]. Долидович А.Ф. Некоторые вопросы внутренней гидродинамики и теплообмена аппаратов фонтанирующего слоя, Тепломассообмен — ММФ. Тез. докл. Минского международного форума. – Минск: ИТМО, 1971, с. 75–84.

[3]. Романков П. Г., Рашковская Н. Б. Сушка во взвешенном состоянии. Л., Химия, 1968. 272 с.

[4]. Пат. 2377487 Российская Федерация, МПК F26B 17/10. Аппарат фонтанирующего слоя со встречным дополнительным подводом теплоносителя / Сажин Б. С., Кочетов О. С., Отрубянников Е. В., Апарушкина М. А.; заявитель и патентообладатель Кочетов Олег Савельевич. – № 2008151526/06; заявл. 25.12.2008; опубл. 27.12.2009, Бюл. № 36. – 5 с.

[5]. Bridwater J., Mathur K.B. Prediction of spout diameter in a spouted bed — a theoretical model. Powder Technology, 1972, №4, pp. 183–187.

[6]. Zhou L., Han C., Bai L., et al. CFD-DEM bidirectional coupling simulation and experimental investigation of particle ejections and energy conversion in a spouted bed. Energy, 2020, vol. 211, p. 118672. DOI 10.1016/j.energy.2020.118672

[7]. Batista J., Béttega R. Evaluation of different mathematical models in the CFD-DEM simulation of conical spouted bed fluid dynamics. Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly, 2021, OnLine-First Issue 00, 33 p.

DOI 10.2298/CICEQ110707002B

[8]. Ahmadabadi E. F., Haghshenasfard M., Esfahany M. N. CFD simulation and experimental validation of nanoparticles fluidization in a conical spouted bed. Chemical Engineering Research and Design, 2020, vol. 160, pp. 476-485.

DOI 10.1016/j.cherd.2020.06.018

[9]. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии: 4-е изд., перераб., доп. М., Химия, 1985, 448 с.

[10]. Кафаров В. В., Перов В. Л., Мешалкин В. П. Принципы математического моделирования химико-технологических систем. М., Химия, 1974, 344 с.

[11]. Белоусов А. С., Сажин Б. С., Отрубянников Е. В. Структура потоков в аппаратах со взвешенным слоем. Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, 2008, №7, с. 332–337.

Отрубянников Егор Владимирович — канд. техн. наук, доцент кафедры «Энергоресурсоэффективные технологии, промышленная экология и безопасность» Российского государственного университета им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) (Российская Федерация, 119071, Москва, Малая Калужская ул., д. 1).

Седляров Олег Иванович — канд. техн. наук, заведующий кафедрой «Энергоресурсоэффективные технологии, промышленная экология и безопасность» Российского государственного университета им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) (Российская Федерация, 119071, Москва, Малая Калужская ул., д. 1).

Полиефтова Анна Павловна — аспирант, старший преподаватель кафедры «Энергоресурсоэффективные технологии, промышленная экология и безопасность» Российского государственного университета им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) (Российская Федерация, 119071, Москва, Малая Калужская ул., д. 1).

Investigation of hydrodynamic processes using a simulation model apply the example of a spouted bed apparatus

E. V. Otrubyannikov[1], O. I. Sedlyarov[1], A. P. Polieftova[1,*]

[1]*The Kosygin State University of Russia, Moscow, Russia*

Abstract

The paper considers an approach to the study of the hydrodynamics of apparatus based on simulation modeling. As an example, the apparatus of a spouted bed with an active peripheral zone is considered. In particular the design of the spouting bed apparatus chosen for the analysis differs from the classical design by the presence of three additional coolant inlets located in the conical part of the apparatus. The features of hydrodynamics and specific zones of the apparatus has been distinguished. A functional diagram of the simulation model has been built. Approaches to the creation of basic elements (ideal mixing cells and ideal displacement cells) have been implemented. The software implementation of the proposed algorithms has been completed. To illustrate the possibilities, a classical cell model is implemented based on the ideal mixing cell algorithm. The resulting model shows a good convergence. Analysis of the C-response curves obtained with the help of the simulation model shows that in the mode of a gushing layer with additional chordal inputs, it is possible to control the structure of flows depending on the technological task at hand. It was revealed that the change in the structure of flows is reflected in the shape of the C-curve of the response. The analysis of the formation of the form of the C-response curve in the developed simulation model is carried out. The characteristic points of the response curve formed during impulse disturbance at the input of the apparatus, are revealed. The resulting model makes it possible to determine the optimal geometric ratios of the apparatus of the gushing layer depending on the task at hand.

Keywords

Hydrodynamics, simulation, spouted bed, active hydrodynamic modes, cell model, C-response curves

REFERENCES

[1]. Kafarov V. V., Dorokhov I. N. Modelirovanie teplo- i massoobmennykh protsessov v fontaniruiushchem sloe [Modeling heat and mass transfer processes in the spouted bed]. Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii [Theoretical foundations of chemical technology]. 1986. №2. pp. 163–168. (In Russ.)

[2]. Dolidovich A.F. Nekotorye voprosy vnutrennei gidrodinamiki i teploob-mena apparatov fontaniruiushchego sloia [Some issues of internal hydrodynamics and heat transfer of devices of the spouted bed], Teplomassoobmen — MMF. Tez. dokl. Minskogo mezhdunarodnogo foruma [Heat and mass transfer - MMF. Abstracts of the Minsk

*Corresponding author
Email address: polieftova-ap@rguk.ru

International Forum]. – Minsk: ITMO Publ., 1971, pp. 75–84. (In Russ.)

[3]. Romankov P. G., Rashkovskaia N. B. Sushka vo vzveshennom sostoianii [Drying in suspension]. Leningrad, Khimiia, 1968. 272 p. (In Russ.)

[4]. Pat. 2377487 Russian Federation, MPK F26B 17/10. Apparat fontaniruiushchego sloia so vstrechnym dopolnitel'nym podvodom teplonositelia [Spouting bed apparatus with counter additional coolant supply] / Sazhin B. S., Kochetov O. S., Otrubiannikov E. V., Aparushkina M. A.; applicant and patentee Kochetov Oleg S. – № 2008151526/06; application 25.12.2008; publ. 27.12.2009, Bulletin. № 36. – 5 p. (In Russ.)

[5]. Bridwater J., Mathur K.B. Prediction of spout diameter in a spouted bed — a theoretical model. Powder Technology, 1972, №4, pp. 183–187.

[6]. Zhou L., Han C., Bai L., et al. CFD-DEM bidirectional coupling simulation and experimental investigation of particle ejections and energy conversion in a spouted bed. Energy, 2020, vol. 211, p. 118672. DOI 10.1016/j.energy.2020.118672

[7]. Batista J., Béttega R. Evaluation of different mathematical models in the CFD-DEM simulation of conical spouted bed fluid dynamics. Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly, 2021, OnLine-First Issue 00, 33 p.

DOI 10.2298/CICEQ110707002B

[8]. Ahmadabadi E. F., Haghshenasfard M., Esfahany M. N. CFD simulation and experimental validation of nanoparticles fluidization in a conical spouted bed. Chemical Engineering Research and Design, 2020, vol. 160, pp. 476-485.

DOI 10.1016/j.cherd.2020.06.018

[9]. Kafarov V. V. Metody kibernetiki v khimii i khimicheskoi tekhnologii: 4-e izd., pererab., dop. [Methods of Cybernetics in Chemistry and Chemical Technology: 4th ed., Revised, add.] Moscow, Khimiia Publ., 1985, 448 p.

[10]. Kafarov V. V., Perov V. L., Meshalkin V. P. Printsipy matematicheskogo modelirovaniia khimiko-tekhnologicheskikh system [Principles of mathematical modeling of chemical technological systems]. Moscow, Khimiia Publ., 1974, 344 p. (In Russ.)

[11]. Belousov A. S., Sazhin B. S., Otrubiannikov E. V. Struktura potokov v apparatakh so vzveshennym sloem [The structure of flows in devices with a suspended bed]. Izvestiia VUZov. Khimiia i khimicheskaia tekhnologiia [Proc. of higher educational institutions. Chemistry and chemical technology], 2008, №7, pp. 332–337. (In Russ.)

Otrubyannikov E. V. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Energy and Resource Efficient Technologies, Industrial Ecology and Safety, The Kosygin State University of Russia (Malaya Kaluzhskaya ul. 1, Moscow, 119071 Russian Federation).

Sedlyarov O. I. — Cand. Sc. (Eng.), Head of Department of Energy and Resource Efficient Technologies, Industrial Ecology and Safety, The Kosygin State University of Russia (Malaya Kaluzhskaya ul. 1, Moscow, 119071 Russian Federation).

Polieftova A. P. — Postgraduate Student, Lecturer, Department of Energy and Resource Efficient Technologies, Industrial Ecology and Safety, The Kosygin State University of Russia (Malaya Kaluzhskaya ul. 1, Moscow, 119071 Russian Federation).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Исследование гидродинамических процессов с помощью имитационной модели на примере аппарата фонтанирующего слоя / Е. В. Отрубянников, О. И. Седляров, А. П. Полиефтова // Промышленные процессы и технологии. 2021. № 2. С. 70 – 80.

DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-2-70-80

Please cite this article as:

Otrubyannikov E. V., Sedlyarov O. I., Polieftova A. P. Investigation of hydrodynamic processes using a simulation model apply the example of a spouted bed apparatus. Industrial processes ang Technologies, 2021, no. 2, pp. 70 – 80

DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-2-70-80

Поступила в редакцию *16.11.2021*

УДК 662.62 DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-2-81-90

Изменение теплоты сгорания древесных пеллет в зависимости от степени их торрефикации

Ю. А. Геллер[1,*], Е. О. Ходяшов[2]

[1]Национальный исследовательский университет "МЭИ", Москва, Россия
[2]Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Россия

Аннотация

Для улучшения физико-химических свойств древесных пеллет, например, увеличения насыпной плотности, повышения теплоты сгорания, снижения гигроскопичности применяется торрефикация — процесс медленного нагрева (не более 50°C/мин.) древесины в инертной среде при температуре до 300°C.

В работе проведено сравнение характеристик торрефицированных и неподвергшихся термической обработке древесных пеллет. Представлены результаты эксперимента по потере массы образца, выходу летучих, изменению температуры образца в процессе разложения образца древесной биомассы. Эксперимент проводился на термоанализаторе SDT Q600 с программным обеспечением Universal Analisys 2000.

В процессе эксперимента пеллеты сперва нагревались до 103°C в течение 15 минут, что сопровождалось удалением влаги, затем с нагревом до 800°C происходило термическое разложение образца с выделением летучих органических веществ. В результате обработки данных получены значения теплоты сгорания неторрефицированных (≈19 МДж/кг) и (от 21 до 24 МДж/кг) торрефицированных пеллет.

Ключевые слова

Торрефикация древесных пеллет, теплота сгорания, возобновляемые углеводородные ресурсы

Введение

Россия располагает свыше 25% мировых запасов леса, занимается активной переработкой древесного материала, поэтому использование древесной биомассы становится достаточно актуальным. Биомасса используется как возобновляемый источник при выработке энергии.

Увеличение насыпной плотности, снижение технологической влажности и повышение теплового потенциала древесного топлива, можно добиться способом торрефикации, заключающимся в медленном нагреве (скорость нагрева не более 50 °C/мин.) древесины в инертной среде при температуре 250–300 °C. В результате процесса термического преобразования древесины, в том числе мягких древесных отходов, получается твердый однородный гидрофобный биологически стойкий продукт [1, 2]

В процессе торрефикации биомасса приобретает новые характеристики, которые, несомненно, увеличивают КПД использования топлива. В процессе торрефикации возникает экзотермическая

**Для переписки*
Email address: yul4@yandex.ru

реакция, которая требует особого изучения, поскольку непосредственно влияет на успех торрефикации, косвенно на полезное использование топлива в газопоршневых установках, которые используются в некоторых схемах для активации процесса в целом [3].

Сырьем для производства торрефицированных пеллет служат отходы деревообработки, растениеводства, а также биомасса из специально выращенных энергетических культур. Теплотворная способность 1 т торрефицированной древесной биомассы составляет 5–5,2 Гкал, а изготовленные из этой биомассы гранулы не боятся влаги. Древесная биомасса состоит из трех основных полимерных структур: целлюлозы (45–55%), гемицеллюлозы (24–30%) и лигнина (20–29%). Лигнин в биомассе – основной связующий элемент. Более высокое содержание лигнина улучшает связывание материала и условия прессования.

В процессе торрефикации из древесины извлекается влага, а также летучие вещества, образующиеся в ходе распада гемицеллюлозы и частичного разложения целлюлозы и лигнина. Так как из лигнина и целлюлозы происходит выделение лишь небольшого количества летучих компонентов, торрефицированная древесина сохраняет большую часть своей энергии. Во время торрефикации происходит значительная потеря массы материала (до 20-30%), происходит уплотнение энергии потенциального древесного топлива [4, 5]. В результате получается более пористая биомасса с меньшей объемной плотностью, что позволяет значительно снизить энергетические затраты при пеллетизации по сравнению с процессом получения «обычных» древесных пеллет. Содержание лигнина и жирных насыщенных структур в торрефицированной древесной биомассе позволяет получить гранулы с высокой насыпной плотностью — 750–850 кг/м^3.

Отличия торрефицированных пеллет от обычных:

- лучшая энергоемкость, по сравнению с обычными пеллетами, низшая теплота сгорания торрефиката составляет 20-23 мДж/кг;
- не подвержены биологическим процессам гниения;
- устойчивы к поглощению влаги, не требуют специальных условий хранения;
- нет жестких требований к размеру, качеству и влажности древесного сырья
- Промышленное производство торрефицированных пеллет сдерживает несколько факторов:
- При некорректном управлении процессом и несовершенной технологии легко перейти из стадии торрефикации в стадию глубокого пиролиза. Если выход торрефиката составляет 60-70%, то неточное управление процессом приведет к падению выхода вдвое. Поэтому температурный режим на установках для торрефикации надо выдерживать намного строже, чем при углежжении.
- Требуется автоматизированное управление процессом и использование иных источников теплоносителя.
- При всех своих преимуществах процесс торрефикации древесины является дополнительной операцией для производства гранул, требующей дополнительной энергии, и ведет к удорожанию конечного продукта.
- Разные размеры частиц древесины и их различная влажность могут привести к неравномерной карбонизации древесины, так как теплопередача будет неравномерна. Самые мелкие фракции превратятся в уголь, в то время как крупные еще не будут полностью подвержены торрефикации.

Материалы и методы решения задач, принятые допущения

Для подробного изучения процессов, происходящих во время торрефикации и сгорания торрефицированных пеллет был использован Термоанализатор SDT Q600. Этот прибор позволяет одновременно проводить дифференциальный сканирующий калориметрический (ДСК) и термогравиметрический (ТГ) анализ. Термоанализатор измеряет тепловой поток и изменение массы, сопровождающие энергетические переходы и реакции в материалах в диапазоне температур до 1500 ° C. Полученная информация позволяет отличить эндотермические и экзотермические процессы, не сопровождающиеся изменением массы (например, плавление и кристаллизацию), от тех процессов, которые проходят с изменением массы (например, термическое разложение образца). Одновременное проведение калориметрического и термогравиметрического анализа одного и того же образца обеспечивает высокую точность анализа и позволяет существенно снизить экспериментальную погрешность.

Вместе с устройством управления и соответствующим программным обеспечением Universal Analisys 2000 термоанализатор SDT Q600 образует систему для термического анализа [8,9].

В качестве устройства управления выступает компьютер, который выполняет следующие функции:

- Обеспечивает связь между пользователем и аналитическим оборудованием;
- Позволяет пользователю задать условия эксперимента (конечная температура, темп нагрева) и ввести значения констант;
- Сохраняет экспериментальные данные;
- Запускает программы для анализа данных.

Измерительная часть термоанализатора SDT Q600 состоит из трех основных деталей:

- аналитические весы, имеющие два луча (для измеряемого образца и образца сравнения), снабженных термопарами и обеспечивающие измерение теплового потока и массы;
- печь, с контролируемой газовой средой атмосферы и температурой образца;
- кожух, в который заключены все электронные и механические детали прибора.

Для эксперимента были использованы 4 образца пеллетизированной древесины: 1 — исходный, 3 — образца древесины, прошедшие торрефикацию.

Для экспериментов на Q600 используются платиновые (40 и 110 мкл) и керамические тигли (40 и 90 мкл). Платиновые тигли рекомендуются для работы при температуре 1000°C, а также из–за их общей инертности и простоты очистки. Керамические тигли рекомендуются для работы при температуре 1500°C, а также для образцов, которые реагируют с платиной.

После тарировки весов с пустыми тиглями образец измельчался до соответствующего размера и помещался в очищенный тигель (в проведённых мной экспериментах использовался керамический тигель).

После этого с помощью программного обеспечения прибора оба тигля автоматически закрывались в герметичной камере печи.

Эксперимент начинается с непрерывной продувки рабочим газом (в данном случае — атмосферным воздухом, 100 мл/мин.), после установления равновесия лучей весов с тиглями запускается нагрев.

Процесс нагрева идет в несколько этапов. Первый — процесс сушки с

температурой до 103°C в течение 15 минут, второй — термическое разложение образца — с нагревом до 800°C. Во время второго этапа происходит выделение летучих органических веществ и остаётся угольный остаток. Поскольку эксперименты проводились в атмосфере воздуха, то одновременно происходило окисление как летучих продуктов, так твердого остатка. Интенсивность процесса изменялась с изменением температуры.

После достижения заданной температуры образец под действием непрерывной продувки воздухом охлаждается до 30 °C. Затем происходит остановка работы прибора, извлекается тигель, удаляются остатки образца. Весь эксперимент может занимать от 1.5 до 2.5 часов.

Результаты

Один из таких экспериментов, полученный в программе Universal Analisys 2000, для примера приведён на рисунке 1. Остальные данные приведены в таблице 1.

Здесь показано несколько кривых: кривая (1) отвечает за изменение веса с течением времени, кривая (2) отвечает за изменение производной по весу от времени, линия (3) показывает изменение температуры в процессе нагрева, кривая (4) – величину теплового потока к образцу и впоследствии при экзотермической реакции от образца в инертную среду, линия (5) является касательной к (4).

На графике хорошо заметна полочка линии (1) в начале процесса нагрева, точно такая же полочка есть у кривой (3), которая показывает, что данный процесс сушки проходит изотермически при 103°C. Можно мысленно провести горизонтальную прямую влево от крайней точки зелёной полки на графике и получить значение в 94%, что показывает остаток массы образца после испарения влаги, значит изначально в образце содержалось 6% влаги.

Далее программой задано повышение температуры процесса: кривая (3) устремляется в правый верхний угол, а на кривой (2) теперь отчётливо виден первый пик, что говорит о процессе выхода летучих, потери массы образца.

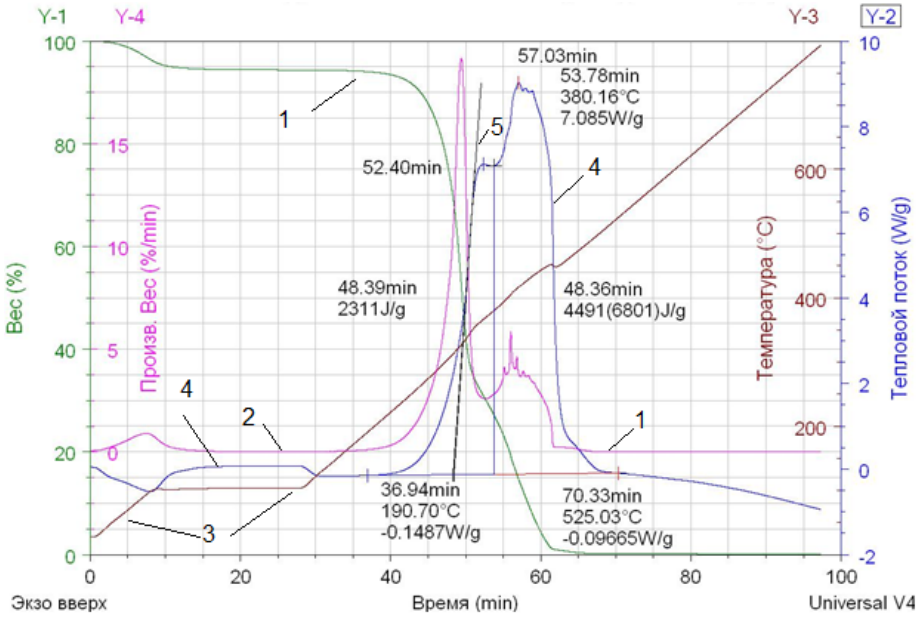


Рисунок 1 — График процесса разложения образца древесной необработанной биомассы.

Затем, переходя к кривой (4), заметно, что изначально от печи шёл стабильный тепловой поток к образцу, но после выхода почти всех летучих наблюдается небольшая полочка на 52й минуте эксперимента, затем вновь повышение теплового потока. Это и есть момент начала экзотермической реакции в процессе нагрева образца, когда внешний тепловой поток от печи к образцу останавливается, и биомасса начинает испускать собственный тепловой поток. Величина теплового потока определяется из площади под синей кривой, с помощью программного обеспечения. Так же с помощью программы Universal Analisys 2000 были найдены другие значения, которые возможно получить в ходе обработки экспериментальных графиков. Полученные данные сведены в таблицу 1.

Обсуждение полученных результатов и сопоставление их с ранее известными

Обработка результатов заключалась в вычислении таких величин как:

– зольность на сухое состояние (daf), %, с помощью которой можно было вычислить массовую потерю при торрефикации, %.

– количество выделившихся летучих веществ, г;

– количество твёрдого остатка, г;

– количество суммарной выделяемой теплоты при окислении, отнесённое к начальной массе образца — **Q.о.общ.**, Дж/г;

– количество выделяемой теплоты при окислении летучих вещ-в, отнесённое к начальной массе образца — **Q.о.лет.**, Дж/г;

– количество выделяемой теплоты при окислении твёрдого остатка, отнесённое к начальной массе образца — **Q.о.тв.ост.**, Дж/г;

– количество суммарной выделяемой теплоты при окислении, отнесённое к потере массы образца (daf) — **Q.1.общ.**, Дж/г;

– количество выделяемой теплоты при окислении летучих вещ-в, отнесённое к потере массы образца (daf) — **Q.1.лет.**, Дж/г;

– количество выделяемой теплоты при окислении твёрдого остатка, отнесённое к потере массы образца (daf) — **Q.1.тв.ост.**, Дж/г;

– количество выделяемой теплоты при окислении летучих вещ-в, отнесённое к массе летучих (daf) — **Q.1.удел.теплота горения лет.**, Дж/г;

– количество выделяемой теплоты при окислении твёрдого остатка, отнесённое к массе твёрдого остатка (daf) — **Q.1.удел.теплота горения тв.ост**, Дж/г.

Где последние две величины по сути являются удельной теплотой сгорания летучих и твёрдого остатка.

Необработанной древесной пеллеты:

$$\text{Q.1.удел.теплота горения лет. } + \text{Q.1.удел.теплота горения тв.ост} = 3238{,}14 + 15683{,}68 = 18921{,}82 \ \frac{\text{Дж}}{\text{гр}} = 18{,}9 \frac{\text{МДж}}{\text{кг}} \quad (1)$$

Торрефицированной пеллеты №1:

$$\text{Q.1.удел.теплота горения лет.} + \text{Q.1.удел.теплота горения тв.ост.} = 4806{,}33 + 16172{,}88 = 20979{,}21 \ \frac{\text{Дж}}{\text{гр}} = 20{,}9 \frac{\text{МДж}}{\text{кг}} \quad (2)$$

Торрефицированной пеллеты №2:

Q.1.удел.теплота горения лет.+Q.1.удел.теплота горения тв.ост.=

$$=5520{,}31+16188{,}82=21709{,}13\ \frac{\text{Дж}}{\text{гр}}=21{,}7\frac{\text{МДж}}{\text{кг}} \qquad (3)$$

Торрефицированной пеллеты №3:

Q.1.удел.теплота горения лет.+Q.1.удел.теплота горения тв.ост.=

$$=8395{,}32+15428{,}99=23824{,}31\ \frac{\text{Дж}}{\text{гр}}=23{,}8\frac{\text{МДж}}{\text{кг}} \qquad (4)$$

Таблица 1 — Данные обработки графиков процесса разложения образцов древесной биомассы

	Сырая пеллета	Торрификат 1	Торрификат 2	Торрификат 3
Исходная масса образца, г	45,012	30,847	14,971	20,124
Зольность в конце кривой потери массы, %	0,2312	0,5855	0,2797	0,5824
Точка на кривой потери массы в начале процесса (без влажности), доли	0,9404	0,978	0,9734	0,9743
зольность на сухое состояние (daf), %,	0,2459	0,5987	0,2873	0,5978
Массовая потеря при торрефикации, %		58,93	14,44	58,87
Исходная органическая масса (на daf), доли	42,224	29,986	19,384	19,489
Середина потери массы на кривой графика (на daf), доли	0,289	0,471	0,387	0,532
Середина потери массы на кривой графика (на daf), г	12,195	14,135	7,489	10,368
Количество выделившихся летучих веществ, г	30,134	16,034	11,942	9,239
Количество твердого остатка, г	12,091	13,954	7,442	10,250
Q.o.общ., Дж/г;	6380	9814	9334	11743
Q.o.лет., Дж/г;	2168	2498	3301	3854
Q.o.тв.ост., Дж/г;	4212	7316	6033	7858
Q.1.общ., Дж/г;	6801	10096	9617	12094
Q.1.лет., Дж/г;	2311	2570	3401	3980
Q.1.тв. ост., Дж/г;	4491	7526	6215	8115
Q.1.удел.теплота горения тв. ост., Дж/г;	15683,68	16172,88	16188,82	15428,99
Q.1.удел.теплота горения лет., Дж/г;	3238,14	4806,33	5520,34	8395,32

Исходя из таблицы 1, при сложении удельной теплоты сгорания твёрдого остатка и летучих, получаем интервал низшей теплоты сгорания торрефицированных пеллет от 21 до 24 МДж/кг, что согласуется с данными ранее полученными другими авторами [5,7]. Также, это говорит о целесообразности использования торрефицированных пеллет в качестве альтернативы или совместно с другими твёрдыми топливами, так как низшая теплота сгорания торфа – 23 МДж/кг, бурого угля – 28 МДж/кг [6].

Заключение

По результатам расчетов можно сделать вывод, что торрефикация пеллет целесообразна. В случае использования реактора торрефикации в режиме, когда в летний период вся тепловая энергия используется на производство торрефицированных пеллет, а в зимний – на собственные нужды позволяет снизить срок окупаемости в 1,23 раза.

Учитывая опыт, изложенный в источнике [7] нужно отметить, что производство торрефицированного топлива тем выгоднее, чем дальше находится потребитель от места производства. Поскольку торрефикат не подвержен воздействию окружающей среды, как обычные пеллеты, а значит не требует дополнительных мер топливо приготовления перед использованием. В частности, как отмечает [7,8] пеллеты, прошедшие торрефикацию, обладают в два раза более низким пределом гигроскопичности по сравнению с необработанными пеллетами. Стоит отметить, что даже при условии длительного хранения основные потребительские характеристики торрефиката остаются неизменными, что в свою очередь позволяет создавать резервные запасы топлива, тем самым обеспечивая энергонезависимость конечного потребителя такого биотоплива.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Basu P. Biomass Gasification, Pyrolysis, and Torrefaction. Practical Design and Theory, 2nd ed. San Diego, CA: Acad. Press, 2013.

[2]. Фомина О. А. Анализ теплотворной способности различных видов топлива и способы ее повышения. Актуальные вопросы науки и хозяйства: новые вызовы и решения. Сб. Мат. LIV Студенческой научно-практической конференции. 2020. С. 169–179.

[3]. Риполь-Сарагоси Т. Л. Кууск А. Б., Возобновляемые и нетрадиционные источники энергии. Учебно-методическое пособие. Ростов н/Д., Рост. гос. ун-т. путей сообщения, 2019. 122 с

[4]. Шегельман И. Р., Васильев А. С. Зарубежный опыт торрефикации биомассы. Наука и бизнес: пути развития. 2013. № 6 (24). С. 42–44.

[5]. Зайченко В. М. Размышления о концепции развития энергетики. Водородные энергетические технологии. Материалы семинара лаборатории ВЭТ ОИВТ РАН: сборник научных трудов. Редколлегия: Д.О. Дуников (отв. ред.) [и др.]. Москва, 2017. С. 31–38.

[6]. Основы теории горения: Учеб. пособие по курсу "Основы теории горения" для студентов, обучающихся по направлению "Теплоэнергетика" / Л. Т. Пашков; М-во образования Рос. Федерации. Гос. образоват. учреждение высш. проф. образования Моск. энергет. ин-т (Техн. ун-т). М., Изд-во МЭИ, 2002. 135 с.

[7]. Любов В. К., Попова Е. И., Шкаева Н. В. и др. Исследование процесса торрефикации древесины. Вестник Череповецкого государственного университета. 2017. № 3 (78). С. 38–45.

[8]. TA Instruments SDT Q600 (Eng), www.tainst.com;

[9]. Совмещённый ДСК-ТГА Q600. Руководство пользователя. Intertech Corporation, Москва 2003 г.

[10]. Зайченко В. М., Сычев Г. А. Шевченко А. Л. Использование тепла экзотермических реакций для повышения производительности установки по торрефикации биомассы Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность — 2018. Сборник статей по материалам международной научно-практической конференции. под ред. Л. И. Лукиной, Н. А. Бежина, Н. В. Ляминой. 2018. С. 413–416.

Геллер Юлия Александровна — канд. техн. наук, доцент кафедры Теоретических основ теплотехники, Национальный исследовательский университет «МЭИ» (Российская Федерация, 111250, Москва, Красноказарменная ул., д. 14)

Ходяшов Евгений Олегович — аспирант кафедры «Энергоресурсоэффективные технологии, промышленная экология и безопасность» Российского государственного университета им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) (Российская Федерация, 119071, Москва, Малая Калужская ул., д. 1).

Changes in the heat of combustion of wood pellets depending on the degree of their torrefaction

Yu. A. Geller[1,*], E. O. Khodyashov[2]

[1]*National Research University Moscow Power Engineering Institute*
[2]*The Kosygin State University of Russia, Moscow, Russia*

Abstract

To improve the physicochemical properties of wood pellets, for example, to increase the bulk density, increase the heat of combustion, reduce hygroscopicity, torrefaction is used — a process of slow heating (no more than 50 °C/min) of wood in an inert environment at temperatures up to 300 °C.

The paper compares the characteristics of torrefied and non-heat-treated wood pellets. The results of an experiment on the loss of mass of the sample, the release of volatiles, and the change in the temperature of the sample during the decomposition of a sample of woody biomass are presented. The experiment was carried out on a SDT Q600 thermal analyzer with the Universal Analisys 2000 software.

During the experiment, the pellets were first heated to 103 °C for 15 minutes, which was accompanied by the removal of moisture, then with heating to 800 ° C, thermal decomposition of the sample took place with the release of volatile organic substances. As a result of data processing, the values of the calorific value of untreated (≈19 MJ/kg) and (from 21 to 24 MJ/kg) torrefied pellets were obtained.

Keywords

Wood pellet torrefaction, calorific value, renewable hydrocarbon resources

REFERENCES

[1]. Basu P. Biomass Gasification, Pyrolysis, and Torrefacation. Practical Design and Theory, 2nd ed. San Diego, CA: Acad. Press, 2013.

[2]. Fomina O.A. Analiz teplotvornoj sposobnosti razlichnyh vidov topliva i sposoby ee povyshenija [Analysis of the calorific value of various types of fuel and ways to increase it]// V sb.: Aktual''nye voprosy nauki i hozjajstva: novye vyzovy i reshenija. Sb. Mat. LIV Studencheskoj nauchno-prakticheskoj konferencii. [In the collection: Actual issues of science and economy: new challenges and solutions. Collection of materials of the LIV Student scientific-practical conference.] 2020. pp. 169-179. (In Russ.)

[3]. Ripol'-Saragosi T.L. Kuusk A.B., Vozobnovljaemye i netradicionnye istochniki jenergii [Renewable and unconventional energy sources]. Uchebno-metodicheskoe posobie. Rostov n/D: Rost. gos. un-t. putej soobshhenija Publ. [Study guide. Rostov n/D: Growth. state un-t. railways] 2019. – 122 p (In Russ.)

[4]. Shegel'man I.R., Vasil'ev A.S. Zarubezhnyj opyt torrefikacii biomassy [Foreign experience of biomass torrefaction] // Nauka i biznes: puti razvitija [Science and business:

*Corresponding author
Email address: yul4@yandex.ru

ways of development]. 2013. № 6 (24). pp. 42-44. (In Russ.)

[5]. Zajchenko V.M. Razmyshlenija o koncepcii razvitija jenergetiki [Reflections on the concept of energy development]//V sb.: Vodorodnye jenergeticheskie tehnologii. Materialy seminara laboratorii VJeT OIVT RAN: sbornik nauchnyh trudov. [In the collection: Hydrogen energy technologies. Materials of the seminar of the laboratory of VET JIHT RAS: collection of scientific papers. Moscow, 2017. S. 31-38. (In Russ.)

[6]. Osnovy teorii gorenija: Uch.[Fundamentals of the theory of combustion: Textbook. allowance] Pos. po kursu "Osnovy teorii gorenija"/ L.T. Pashkov. – Moscow: Izdvo MPEI, 2002. – 135 p. (In Russ.)

[7]. Ljubov V. K., Popova E. I. Issledovanie processa torrefikacii drevesiny [Investigation of the process of torrefaction of wood] // Ljubov V. K., Popova E.I., Shkaeva N.V., Bolotova K.S., Solnyshkova L.M. Vestnik Cherepoveckogo gosudarstvennogo universiteta [Bulletin of the Cherepovets State University.]. 2017. № 3 (78). S. 38-45. (In Russ.)

[8]. TA Instruments SDT Q600 (Eng), www.tainst.com ;

[9]. Sovmeshhjonnyj DSK-TGA Q600. Rukovodstvo pol'zovatelja. – Intertech Corporation, Moscow 2003.; (In Russ.)

[10]. Zajchenko V.M., Sychev G.A. Ispol'zovanie tepla jekzotermicheskih reakcij dlja povyshenija proizvoditel'nosti ustanovki po torrefikacii biomassy [Using the heat of exothermic reactions to increase the productivity of the biomass torrefaction plant // Zajchenko V.M., Sychev G.A., Shevchenko A.L. V sbornike: Jekologicheskaja, promyshlennaja i jenergeticheskaja bezopasnost' - 2018. sbornik statej po materialam mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferencii. [Environmental, industrial and energy security — 2018. Collection of articles based on the materials of the international scientific and practical conference] 2018. pp. 413-416. (In Russ.).

Geller Yu. A. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Theoretical Foundations of Heat Engineering, National Research University Moscow Power Engineering Institute (Krasnokazarmennaya 14, Moscow, 111250 Russian Federation)

Khodyashov E. O. — postgraduate student, Department of Energy and Resource Efficient Technologies, Industrial Ecology and Safety, The Kosygin State University of Russia (Malaya Kaluzhskaya ul. 1, Moscow, 119071 Russian Federation).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Изменение теплоты сгорания древесных пеллет в зависимости от степени их торрефикации / Ю. А. Геллер, Е. О. Ходяшов// Промышленные процессы и технологии. 2021. № 2. С. 81 – 90.

DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-2-81-90

Please cite this article as:

Geller Yu. A., Khodyashov E. O. Changes in the heat of combustion of wood pellets depending on the degree of their torrefaction. Industrial processes ang Technologies, 2021, no. 2, pp. 81 – 90

DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-2-81-90

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Научный журнал

Том 1
Выпуск 2
Декабрь 2021

Выходит 4 раза в год

Формат 60 × 84 1/8. Усл. печ. л. 10,58. Тираж 200 экз.

Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина
(Технологии. Дизайн. Искусство)

115035, Москва, ул. Садовническая, 33, стр.1
Отпечатано в РИО ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина»