

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 2
ВЫПУСК 1
Март 2022**

*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*

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

**Москва
2022**

Промышленные процессы и технологии. М.: РГУ им. А. Н. Косыгина. — 2022. — Т. 2. — № 1. — 100 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 Седяров (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 (Vietnam union 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. Костянян (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

О. А. Арефьева, Л. Н. Ольшанская, В. Ф. Абдуллин Определение стимулирующего воздействия хитозана на проростки основных сельскохозяйственных культур	6
--	---

В. А. Акатьев, И. И. Зенцов Функция уязвимости человека с учетом продолжительности действия поражающего фактора	15
--	----

Химические технологии, науки о материалах

Л. И. Золина, К. О. Грачёва Физико-химические и биохимические свойства металлических наночастиц и их применение	29
--	----

А. Г. Липин, А. А. Липин Прогнозирование равномерности нанесения покрытия при капсулировании в многосекционном аппарате с псевдооживленным слоем	39
---	----

Д. С. Калугина, В. А. Захарова, Н. Р. Кильдеева Применение хитозана для придания антимикробной активности текстильным материалам	50
---	----

В. И. Назаров, Д. А. Макаренков, А. П. Попов, Г. Р. Афлятунова, Н. Ю. Трубачев Разработка процессов и технологий получения порошков и гранул микроэлементов методами распылительной сушки и окатывания на тарельчатом грануляторе.....	66
---	----

Теоретическая и прикладная теплотехника

Т. В. Цыганова, С. С. Кругликов Теплофизические свойства материалов с наноразмерными металлическими частицами	78
--	----

О. Н. Махов, П. С. Рыбкина, И. А. Буданов Использование автономных источников теплоснабжения.....	87
--	----

КОЛОНКА РЕДАКЦИИ

Уважаемые коллеги!

24.12.2021 года ректорат РГУ имени А. Н. Косыгина, кафедра энергоресурсоэффективных технологий, промышленной экологии и безопасности (ЭТПЭБ), редколлегия журнала «Промышленные процессы и технологии», комитет РосСНИО по проблемам энергоресурсоэффективных химических технологий при участии РИА и РосСНИО провели торжественное открытие мемориальной доски выдающемуся учёному, талантливому педагогу и общественному деятелю, многолетнему заведующему кафедрой процессов и аппаратов химической технологии, академику МИА и РИА, доктору технических наук, лауреату премий Правительства СССР и РФ, заслуженному деятелю науки и техники РСФСР, заслуженному химику СССР, профессору Сажину Борису Степановичу.

Б. С. Сажин почти 40 лет заведовал кафедрой процессов и аппаратов химической технологии в МГТУ имени А. Н. Косыгина, более 10 лет был проректором МГТУ по научной работе. Им создана Научная школа в области теоретических основ химической технологии, процессов и аппаратов химических технологий, экологической и производственной безопасности технологических процессов, которая приобрела известность и авторитет в России и за рубежом, научные разработки школы удостоены Премии Правительства РФ в области науки и техники. Борис Степанович Сажин в 2020 году включён в список 100 выдающихся ученых и инженеров Российской Инженерной Академии.

В открытии мемориальной доски, которое состоялось на кафедре энергоресурсоэффективных технологий, промышленной экологии и безопасности, приняли

участие представители Российской инженерной академии, Российского химического общества имени Д. И. Менделеева, Российского Союза научных и инженерных общественных объединений, Института общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, РТУ МИРЭА, Московского политехнического университета, Института повышения квалификации работников химической промышленности, ООО «Химфуд», ученики Б. С. Сажина из Иваново, сотрудники РГУ, а также представители других организаций. Аспиранты, магистранты и бакалавры кафедры ЭТПЭБ помогали в проведении мероприятия, радушно встречали и провожали гостей.

Видеообращения прислали ученики профессора Б. С. Сажина из Грузии, Р. Беларусь, Узбекистана.

Торжественное мероприятие открыли заведующий кафедрой ЭТПЭБ, доцент Олег Иванович Седяров и профессор кафедры Мария Константиновна Кошелева, которая все 40 лет проработала вместе с Б. С. Сажиним, она и стала ведущей церемонии.

Чсть открытия доски была предоставлена Почётным гостям — Президенту Российской инженерной академии, чл.-корреспонденту РАН Борису Владимировичу Гусеву и Вице-Президенту Российского химического общества имени Д. И. Менделеева, профессору Николаю Николаевичу Кулову — большим друзьям профессора Б. С. Сажина, кафедры ПАХТ и РГУ им. А. Н. Косыгина.

С приветствием от Ректората Университета выступил Первый проректор — проректор по учебно-методической работе профессор Сергей Геннадьевич Дембицкий.

Также участников торжества приветствовали проректор по науке, проф. А. В. Силаков и советник при ректорате РГУ им. А. Н. Косыгина, профессор К. Э. Разумеев.

С тёплыми воспоминаниями выступили ученики профессора Б. С. Сажина: канд. техн. наук Н. Е. Шадрина и канд. техн. наук А. С. Буртник, оба являются руководителями фирм, доцент из Иваново, канд. техн. наук. О. В. Смирнова. Заведующий кафедрой Московского политехнического университета, профессор М. Г. Беренгартен, ректор Института повышения квалификации работников химической промышленности, профессор А. Г. Рыбинский, профессор Г. А. Носов и другие вспомнили о своём сотрудничестве с Борисом Степановичем.

Ученики из бывших Союзных Республик прислали свои обращения с благодарностью Учителю. Из Грузии к участникам торжества обратился бывший заместитель министра охраны окружающей среды Республики Грузия, а ныне Советник крупной компании, член Академии наук экологии Грузии, профессор Т. Ю. Векуа. Ведущий научный сотрудник Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, д-р техн. наук, лауреат Международной Премии имени А. В. Лыкова, профессор П. В. Акулич обратился к присутствующим из Минска. Доценты Ташкентского Государственного Технического Университета, Узбекистан, канд. техн. наук А. Ш. Шаисламов и Н. Т. Ташбаев в

своём видеообращении приветствовали участников торжества из Ташкента. Проректор по науке Белорусского Государственного университета пищевых и химических технологий д-р техн. наук, профессор А. В. Акулич прислал обращение из Могилёва.

Торжественное мероприятие в своих письмах и звонках сердечно приветствовали члены Комитета РосСНИО по проблемам ЭХТ: профессор Р. Ш. Абиев из Санкт-Петербургского государственного технологического университета, профессор О. Р. Дорняк из Воронежского государственного лесотехнического университета имени Г. Ф. Морозова, Заместитель директора по науке НИЦ «Курчатовский институт» — ИРЕА, профессор Д. А. Макаренков, профессор ФГБОУ ВО «СГТУ имени Гагарина Ю. А. (Физико-технический институт)» Л. Н. Ольшанская, профессор ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», заведующий кафедрой процессов и аппаратов химической технологии Л. В. Равичев, профессора из Института тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова (РТУ МИРЭА) А. К. Фролова и М. К. Захаров, заведующие кафедрами Ивановского химико-технологического университета профессора А. Г. Липин и О. И. Одинцова, генеральный директор АО «РЕАТЭКС» Г. А. Кесоян и многие другие.

**Репортаж об открытии мемориальной доски профессору
Борису Степановичу Сажину можно посмотреть на сайте
Комитета РосСНИО по проблемам энергоресурсоэффективных технологий
<http://chem-com.ru>,
А также на сайте кафедры ЭТПЭБ <https://etpeb.ru/>.**

Редакция журнала «Промышленные процессы и технологии»

УДК 615.324: 631.559.2

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-1-6-14

Определение стимулирующего воздействия хитозана на проростки основных сельскохозяйственных культур

О. А. Арефьева^{*,1} Л. Н. Ольшанская^{*}, В. Ф. Абдуллин^{**}

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

*** Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский
государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.» (ЭТИ (филиал)
СГТУ имени Гагарина Ю. А.), Энгельс, Россия*

Аннотация

В статье представлены результаты исследования влияния растворов хитозана концентрацией от 0.005 до 0.2 % на морфофизиологические и биометрические показатели проростков растений: пшеницы *Triticum aestivum* L. сорта Саратовская-29, сорго *Sorghum* сорта Волжское, огурцов *Cucumeryario* сорта Голубчик, фасоли *G, Phaséolus* сорта Франко-вагон, гороха *Pisum* сорта Альфа.

Установлено стимулирующее воздействие хитозана на проростки основных сельскохозяйственных культур. Выявлена концентрационная зависимость положительного влияния обработки и полива растений растворами хитозана на биометрические и морфофизиологические показатели. Увеличение всхожести и ускорение роста злаковых растений в лабораторных условиях достигается при обработке хитозаном в концентрациях: 0.01 % для сорго сорта Волжское и 0.02 % для пшеницы сорта Саратовская-29. Для фасоли положительный эффект достигался при обработке хитозаном в концентрациях: 0.005; 0.01; 0.02; 0.03; 0.05; 0.09; 0.2; 0.5 % на витальные показатели, всхожесть и увеличение массы фасоли сорта Франко-вагон. Положительное влияние хитозана на витальные показатели огурца сорта Голубчик достигалось при концентрациях, %: 0.01; 0.05; 0.09 и 0.02 и 0.2% для всхожести гороха сорта Альфа.

Ключевые слова

Хитозан, всхожесть, энергия прорастания, длина проростков, пшеница, сорго, огурцы, фасоль, горох, биометрические показатели

¹ Для переписки:

Email: oarefeva@inbox.ru

Введение. Использование химических средств в качестве удобрений для сельскохозяйственных культур со временем приводит к деградации почв, понижению урожайности и ухудшению качества получаемой продукции. Подобные проблемы стимулируют поиск новых веществ, которые безопасны для человека и окружающей природы.

Для ускорения роста и усиления защитных свойств растений перспективным представляется применение препаратов на основе хитозана. Этот факт подтверждают последние исследования [1–4].

Действие хитозана усиливает врожденный механизм защиты у растения для борьбы с насекомыми, патогенными микроорганизмами и почвенными болезнями при их попадании на листву или в почву. Хитозан ускоряет процесс фотосинтеза, способствует и усиливает рост растений, стимулирует поглощение питательных веществ семенами, увеличивает всхожесть и энергию прорастания [2–4]. При использовании для обработки или покрытия семян, хитозан стимулирует врожденную реакцию иммунитета, которая проявляется в благоприятном развитии корневой системы, что способствует уничтожению гетеродеридов, не нанося вред полезным нематодам и другим организмам. Применение биополимера хитозана в сельском хозяйстве поможет уменьшить нагрузку на окружающую среду, укрепить жизнеспособность семян, улучшить защитные свойства насаждений и увеличить урожайность.

Из литературных источников известно, что хитозан, изготовленный по различным методикам, обладает неодинаковыми антибактериальными и ростостимулирующими свойствами. На его биологическую активность влияет структурная неоднородность и молекулярная масса [5, 6]. Кроме того, не на всех сельскохозяйственных культурах исследовалось его

воздействие, которое проявляется в болезнеустойчивости растений, укреплении корневой системы, увеличении урожайности.

Цель исследований — изучение влияния различных концентраций хитозана, полученного по уникальной методике [7], на морфофизиологические и биометрические показатели проростков различных сельскохозяйственных растений.

Материалы и методы решения задач, принятые допущения. Объектами исследования являлись семена мягкой яровой пшеницы *Triticum aestivum* L. сорта Саратовская-29, сорго *Sorghum* сорта Волжское, огурца *Cucumero* сорта Голубчик; фасоли *Phaseolus* сорта Франко-вагон, гороха *Pisum* сорта Альфа. В работе использовали порошок хитозана высокой степени химической чистоты, полученный из панцирей ракообразных по оригинальной методике [7] и предоставленный для исследований ООО «Хитозановые технологии». Были выбраны рабочие концентрации хитозана, %: 0.2; 0.5; 0.01; 0.02; 0.03; 0.05; 0.09; 0.005 (pH = 4–5), растворенные в 2 % молочной кислоте. Раствором сравнения (контроль) служила водопроводная вода.

Проращивание семян злаковых в лабораторных условиях. Отбирали 4 пробы по 100 семян. Семена пшеницы и сорго встряхивали с мыльным раствором, затем промывали проточной водой, обрабатывали спиртом в течение 2–3 минут и далее тщательно промывали дистиллированной водой.

После обработки семена пшеницы и сорго замачивали на 12 ч в водопроводной воде (контроль), и в рабочих растворах хитозана. Затем набухшие семена раскладывали зародышами вверх на фильтровальную бумагу в чашки Петри, помещали в климатостат Р2 на 24 ч для наклевывания при температуре 25 °С.

Проращивание семян фасоли, гороха, огурца в лабораторных условиях. Отбирали 4 пробы по 50 семян. Семена фасоли промывали водопроводной водой и раскладывали на фильтровальную бумагу в чашки Петри для обработки рабочими растворами хитозана. Контроль обрабатывался водопроводной водой. Фасоль помещали в климатостат Р2 при температуре 22 °С для прорастания.

Для проращивания семена гороха и огурцов заворачивали в фильтровальную бумагу, конец бумаги опускали в стаканчики с водопроводной водой (контроль) и рабочими растворами хитозана. Затем стаканы помещали в климатостат Р2 при температуре 25 °С и постоянной влажности.

После проращивания семян злаковых, огурца, гороха, фасоли рассчитывали их энергию прорастания. Затем семена высаживали в суглинистую почву (характерна для Правобережья Саратовского региона) и определяли всхожесть.

Определение всхожести и длины проростков семян в лабораторных условиях. Проклюнувшиеся семена высаживали в специальные ящики, заполненные черноземом на глубину 3–5 см. Были созданы условия, близкие к природным: растения выращивали при 18 часовом световом режиме и температуре 25 ± 2 °С. Полив водопроводной водой проводили каждые 48 часов по мере высыхания верхнего слоя чернозема. Длину растений контролировали начиная с первых суток. У злаковых всхожесть подсчитывали через 10 дней, у остальных растений на 7 сутки.

Определение биометрических показателей растений в природных условиях. Опыт был заложен на садовом участке, расположенном в Энгельсском районе, Саратовской области. Весной, когда почва достигла физической спелости, провели культивацию, затем боронование поверхности почвы для сохранения влаги. Посев протравленных

хитозаном семян огурца, гороха и фасоли был проведен во второй половине мая, непосредственно в грунт, расстояние между растениями — 20 см, междурядья — 30 см. Каждый вариант опыта повторяли 4 раза. Помимо основного полива водопроводной водой, раз в неделю осуществляли полив раствором хитозана в рабочих концентрациях. Определяли длину и массу побегов.

Результаты исследований. В лабораторных опытах по изучению влияния растворов хитозана на энергию прорастания, всхожесть и длину проростков злаковых культур выявили, что благоприятное воздействие биополимер проявляет не одинаково, и это действие зависит от его концентрации и рода растения. При добавлении в воду хитозана лучшая всхожесть и энергия прорастания выявлена у сорго сорта *Волжское* при концентрации биополимера 0,01 %, а у пшеницы сорта *Саратовская-29* — при его концентрации 0,02 % и 0,09 %. Наибольшая длина и масса растений сорго достигалась при воздействии хитозана в концентрациях 0,01 и 0,02 %, а у пшеницы — при его концентрациях 0,02; 0,03 и 0,2 %. Таким образом, минимальной оптимальной концентрацией хитозана, при которой достигается увеличение всхожести и ускорение роста растений в лабораторных условиях является 0,01 % для сорго сорта *Волжское*, и 0,02 % для пшеницы сорта *Саратовская-29* (таблица 1).

В лабораторных условиях также определили энергию прорастания и всхожесть семян огурца, гороха и фасоли при воздействии на них растворами хитозана. Было выявлено положительное влияние биополимера на витальные показатели фасоли во всех рабочих концентрациях, %: 0.005; 0.01; 0.02; 0.03; 0.05; 0.09; 0.2; 0.5 (таблица 2, рисунок 1). Для огурца значительное увеличение всхожести по сравнению с контролем наблюдали при обработке семян хитозаном

в концентрации, %: 0.01; 0.05; 0.09. В экспериментах с горохом оптимальными для всхожести оказались концентрации биополимера 0,02 и 0,2 %.

Таким образом, положительная динамика развития растений в зависимости от обработки семян хитозаном характеризовалась концентрационным эффектом. Такая

концентрационная зависимость уже отмечалась ранее в литературе [8]. Чем ниже молекулярная масса полимера, тем легче он проникает в ядра клеток растений, способствуя ускорению морфогенеза, накоплению фитоалексинов и хитиназ, вызывая ускорение роста и повышенную устойчивость к фитопатогенам [8, 9].

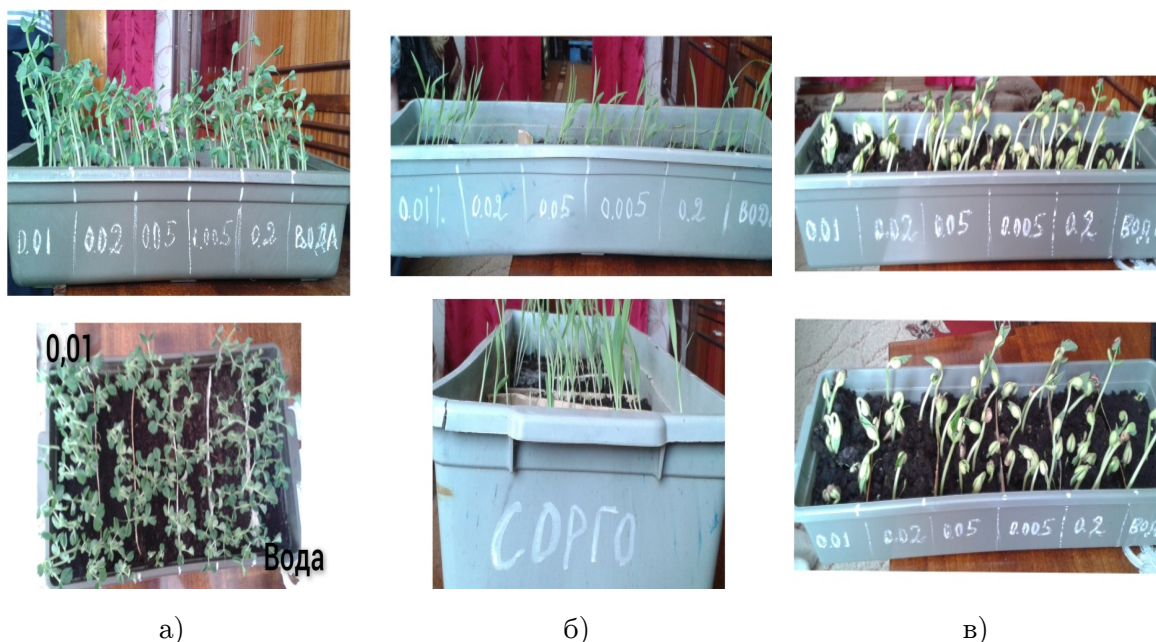
Таблица 1 — Зависимость витальных и биометрических показателей злаковых растений от воздействия растворов хитозана

Вариант	Сорго					Пшеница			
Содержание хитозана, %	Всхожесть, %	Энергия прорастания, %	Длина проростка*, мм	Длина проростка**, мм	Сухой вес надземной части растений**, г	Всхожесть, %	Энергия прорастания, %	Длина проростка**, мм	Сухой вес надземной части растений**, г
К	50±0,1	70±0,1	3.5±0.5	47,2±0,1	4±0,1	65±0,1	70±0,1	27±0,2	9,8±0,1
0,005	55±0,2	70±0,2	3.5±0.5	60±0,4	5.3±0,2	65±0,2	70±0,2	20±0,2	6,8±0,1
0,01	75±0,1	75±0,1	3.8 ±0.3	74±0,1	14,3±0,1	60±0,2	80±0,2	22±0,2	6,9±0,2
0,02	60±0,2	65±0,2	3.8 ±0.3	75±0,1	14,45±0,1	80±0,2	85±0,2	30±0,2	12,3±0,3
0,03	55±0,2	55±0,2	6.5 ±0.3	65±0,3	6,1±0,3	65±0,2	80±0,2	34±0,2	12.8±0,2
0,05	50±0,1	65±0,1	3.5±0.5	55±0,2	5,8±0,2	60±0,1	65±0,1	23±0,2	7,1±0,3
0,09	60 ±0,1	60±0,1	3.7 ±0.3	40,34±0,1	3,1±0,1	70±0,3	95±0,3	28±0,3	10,2±0,2
0,2	55±0,1	55±0,1	5.5 ±0.3	45±0,1	5,75±0,1	55±0,2	65±0,2	38±0,2	13,1±0,2
0,5	60±0,2	60±0,2	3.5±0.3	43±0,2	3,2±0,1	55±0,3	60±0,3	16±0,2	5,6±0,2

К — контроль; * на 7-е сутки эксперимента; ** на 34-е сутки эксперимента

Таблица 2 — Зависимость энергии прорастания и всхожести семян огурца сорта Голубчик, фасоли сорта Франко-вагон и гороха сорта Альфа от воздействия растворов хитозана

Вариант Содержание хитозана, %	Огурцы		Фасоль		Горох	
	Всхожесть, %	Энергия прорастания, %	Всхожесть, %	Энергия прорастания, %	Всхожесть, %	Энергия прорастания, %
Контроль	25±0,1	30±0,1	35±0,1	40±0,1	70±0,1	75±0,1
0,005	25±0,1	30±0,1	95±0,2	100±0,2	53±0,1	65±0,1
0,01	35±0,1	45±0,1	85±0,1	90±0,1	70±0,1	70±0,1
0,02	35±0,1	35±0,1	95±0,1	100±0,1	80±0,1	90±0,1
0,03	34±0,1	34±0,1	100±0,1	100±0,1	55±0,1	75±0,1
0,05	55±0,2	55±0,2	100±0,2	100±0,2	55±0,1	60±0,1
0,09	50±0,1	55±0,1	100±0,1	100±0,1	70±0,3	75±0,3
0,	25±0,1	35±0,1	95±0,1	100±0,1	80±0,1	90±0,1
0,5	30±0,1	32±0,1	80±0,3	90±0,3	50±0,1	55±0,1



а) б) в)
Рисунок 1 — Проростки а) огурца сорта Голубчик; б) сорго сорта Волжское; в) фасоли сорта Франко-вагон

Опыты, заложенные в природных условиях, по определению длины и массы надземной части растений гороха, огурцов и фасоли показали, что обработка семян растворами хитозана и полив ими почвы положительно влияли на формирование растений (таблица 3, рисунок 2).

Таблица 3 — Средняя длина надземной части растений (см), после предпосевной обработки семян, и полива растворами хитозана на 34 сутки

Концентрация хитозана, %	Горох	Фасоль	Огурцы
0.2	27 ± 2	95 ± 2	34 ± 2
0.09	22 ± 2	95 ± 2	35 ± 2
0.03	22 ± 2	76 ± 2	21 ± 2
0.02	25 ± 2	78 ± 2	28 ± 2
0.01	20 ± 1	94 ± 2	36 ± 2
0.005	23 ± 1	95 ± 2	38 ± 1
К	19 ± 1	94 ± 2	32 ± 2

Как видно из таблицы 3, наибольшая длина стеблей огурца сорта Голубчик достигалась после обработки семян растворами хитозана и поливом им в почвы при концентрации биополимера 0.005 %. При этом было отмечено, что стебель и боковые побеги огурцов характеризовались более прочным строением по сравнению с контрольными растениями и обработанными растворами хитозана в концентрациях, %: 0.2; 0.09; 0.03; 0.02; 0.01. Растворы хитозана во всех концентрациях благоприятно влияли на развитие фасоли. Для развития гороха оптимальными концентрациями хитозана оказались 0.2 и 0.02 %. Эти же концентрации биополимера способствовали заложению завязи у гороха и цветению по сравнению с растениями рабочей группы и контролем.

Благоприятное воздействие растворов хитозана на развитие растений можно объяснить следующими причинами. Известно, что одним из стимулирующих эффектов хитозана является активация защитных иммунных систем растений [10].

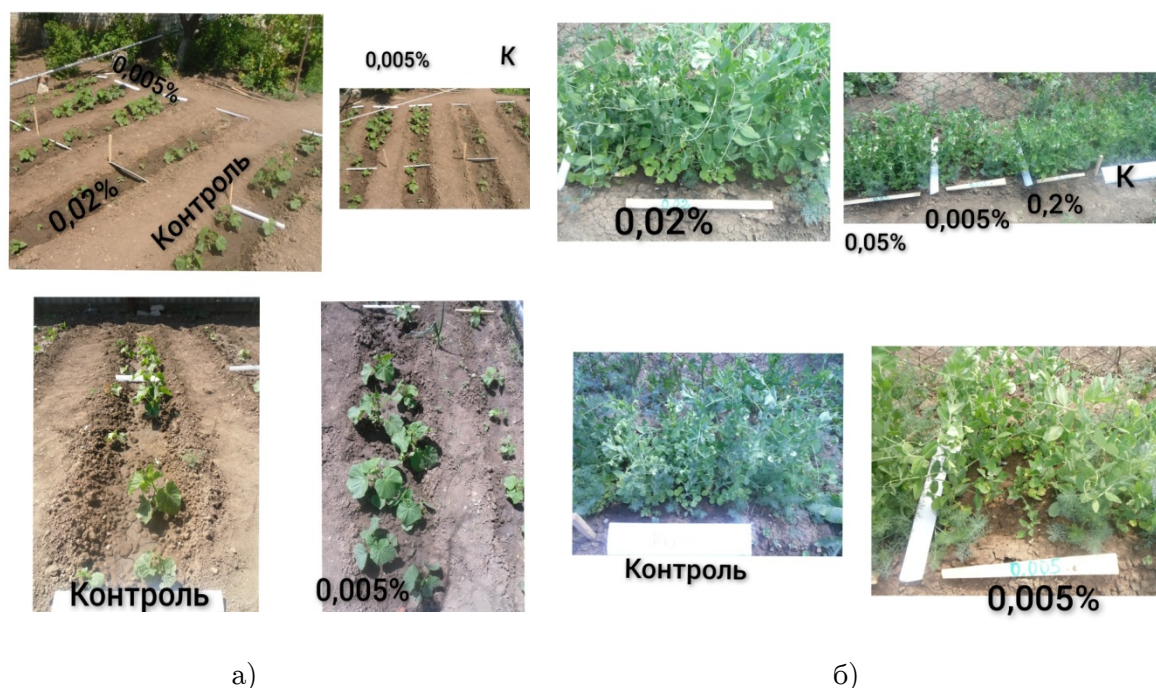


Рисунок 2 — Растения на 34 сутки: а) огурцы *Cucumetario* сорта Голубчик,
б) горох *Pisum* сорта Альфа

Молекулы хитозана структурно аналогичны компонентам клеточных стенок патогенных грибов [10]. При контакте хитозана с рецепторами на поверхности растительных стенок запускается каскад внутриклеточных реакций, который приводит к синтезу защитных соединений (фитоалексинов, лигнина, флавиновых пигментов и др.) и повышению активности некоторых антиоксидантных ферментов [2–6]. Все это способствует ускорению роста и развития растений, так как это повышение метаболической активности не расходуется на борьбу с патогеном.

Заключение. Таким образом проведенные исследования позволили выявить стимулирующее воздействие хитозана на проростки основных сельскохозяйственных культур. Установлена рациональная концентрация хитозана, полученного по уникальной технологии [7], при которой достигаются увеличение всхожести и ускорение роста злаковых растений в лабораторных условиях: 0.01 % для сорго сорта

Волжское, и 0.02 % для пшеницы сорта Саратовская-29.

Показано положительное влияние при обработке семян фасоли и поливе растений биополимером в концентрациях, %: 0.005; 0.01; 0.02; 0.03; 0.05; 0.09; 0.2; 0.5 на витальные показатели, всхожесть и увеличение фитомассы фасоли сорта Франко-вагон. Выявлено положительное влияние хитозана на витальные показатели огурца сорта Голубчик при концентрациях, %: 0.01; 0.05; 0.09. Следует отметить увеличение надземной части и фитомассы растений огурца при поливе и обработке семян 0.005 % раствором хитозана.

Установлены рациональные концентрации хитозана (0.02 и 0.2 %) для всхожести гороха сорта Альфа. При поливе этими растворами одновременно наблюдалось увеличение надземной части и фитомассы растений гороха. Установлена концентрационная зависимость положительного влияния обработки и полива растений растворами хитозана на биометрические и морфофизиологические показатели.

Таким образом, хитозан, полученный из панцирей ракообразных по уникальной методике [7], может рассматриваться не только в качестве потенциальной альтернативы синтетическим фунгицидам, но и для ускорения роста сельскохозяйственных растений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Дарашкевич О. Н., Добролеж О. В., Вербицкая Н. Б. и др. Биоцидные свойства хитозана различной степени деполимеризации. *Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана: материалы VII Междунар. конф.* М.: Изд-во ВНИРО, 2003, с. 239–240.

[2]. Жоголев К. Д., Никитин В. Ю. Экспериментально-лабораторное изучение иммуномодулирующих свойств препаратов хитина и хитозана. *Иммунология*, 1998, № 6, с. 53–54.

[3]. Чирков С. Н. Противовирусные свойства хитозана: Хитин, его строение и свойства. *Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение*, М.: Наука, 2002, с. 327–338.

[4]. Озерковская О. Л., Васюкова Н. И., Зиновьева С. В. Хитозан как элиситор индуцированной устойчивости растений: Хитин, его строение и свойства. *Хитин и*

хитозан. Получение, свойства и применение, М.: Наука, 2002, с. 339–345.

[5]. Куликов С. Н., Чирков С. Н., Ильина А. В. и др. Влияние молекулярной массы хитозана на его противовирусную активность в растениях. *Прикладная биохимия и микробиология*, 2006, т. 42, № 2, с. 224–228.

[6]. Попова Э. В., Коваленко Н. М., Тютюрев С. Л. и др. Биологическая активность хитозана с разной молекулярной массой. *Вестник защиты растений*, 2017, № 3(93), с. 28–33.

[7]. Абдуллин В. Ф., Артеменко С. Е., Овчинникова Г. П. Технология и свойства хитозана из панциря речного рака. *Новые материалы и технологии*, 2006, с. 7–10.

[8]. Варламов В. П., Ильина А. В., Шагдарова Б. Ц. Хитин/хитозан и его производные: фундаментальные и прикладные аспекты. *Успехи биологической химии*, 2020, т. 60, с. 317–368.

[9]. Варламов В. П., Мысякина И. С. Хитозан в биологии, микробиологии, медицине и сельском хозяйстве. *Микробиология*. 2018. № 87, с. 595–598.

[10]. Uthairatanakij A., Jaime A., da Silva T. et al. Chitosan for Improving Orchid Production and Quality. *Orchid Science and Biotechnology*. 2007, № 1, pp. 1–5.

Арефьева Оксана Анатольевна — канд. биол. наук, доцент кафедры «Экология и техносферная безопасность» ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.» (Российская Федерация, 410054, Саратов, ул. Политехническая, 77).

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).

Абдуллин Валерий Филаресович — канд. техн. наук, ведущий инженер лаборатории «Современные методы исследования функциональных материалов систем» ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю. А. (Российская Федерация, 410000, г. Энгельс, площадь Свободы, 17).

Determination of the stimulating effects of chitosan for sproutes of basic agricultural crops

O. A. Aref'eva^{*,1}, L. N. Olshanskaya^{*}, V. F. Abdullin^{**}

^{*} Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia

^{**} Engels Institute of Technology (branch) Yuri Gagarin State Technical University of
Saratov, Engels, Russia

Abstract

The results of the study of the effect of chitosan solutions with a concentration of 0.005 to 0.2% on the morphophysiological and biometric parameters of plant seedlings are presented: wheat *Triticum aestivum* L. cv. Saratovskaya 29, sorghum *sorghum* cv. Volzhskoe, cucumbers *Cucomerario* cv. Golubchik, beans G, *Phaséolus* of the Franco–wagon variety, *Písum* peas of the Alpha variety.

The stimulating effect of chitosan on the seedlings of the main agricultural crops has been established. The concentration dependence of the positive effect of treatment and watering of plants with chitosan solutions on biometric and morphophysiological parameters was revealed. An increase in germination and acceleration of the growth of cereal plants under laboratory conditions is achieved when treated with chitosan at concentrations: 0.01% for sorghum of the Volzhskoe variety, and 0.02% for wheat of the Saratovskaya-29 variety. For beans, a positive effect was achieved when treated with chitosan at concentrations: 0.005; 0.01; 0.02; 0.03; 0.05; 0.09; 0.2; 0.5% for vital indicators, germination and increase in the mass of beans of the Franco–wagon variety. The positive effect of chitosan on the vital characteristics of cucumber variety Golubchik was achieved at concentrations, %: 0.01; 0.05; 0.09 and 0.02 and 0.2% for the germination of Alfa peas.

Keywords

Chitosan, germination, germination energy, seedling length, wheat, sorghum, cucumbers, beans, peas, biometric indicators.

REFERENCES

- [1]. Darashkevich O. N., Dobrolezh O.V., Verbitskaya N. B. et al. Biocidal properties of chitosan of varying degrees of depolymerization. *Modern perspectives in the study of chitin and chitosan: materials of the VII Intern. conf.* Moscow, Publishing house VNIRO, 2003, p. 239–240. (In Russ.)
- [2]. Zhogolev K. D., Nikitin V. Yu. Experimental and laboratory study of the immunomodulatory properties of chitin and

¹ Corresponding author:

Email: oarefeva@inbox.ru

chitosan preparations. *Immunology*, 1998, no. 6, p. 53–54. (In Russ.)

[3]. Chirkov S. N. Antiviral properties of chitosan: Chitin, its structure and properties. *Chitin and Chitosan. Obtaining, properties and application*, Moscow: Nauka Publ., 2002, p.327–338. (In Russ.)

[4]. Ozerkovskaya O. L., Vasyukova N.I., Zinovyeva S. V. Chitosan as an elicitor of induced plant resistance: Chitin, its structure and properties. *Chitin and chitosan. Obtaining, properties and application*, Moscow: Nauka Publ., 2002, p. 339–345. (In Russ.)

[5]. Kulikov S. N., Chirkov S. N., Ilyina A. V. et al. Influence of the molecular weight of chitosan on its antiviral activity in plants. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2006, v.42, no. 2, pp. 224–228. (In Russ.)

[6]. Popova E. V., Kovalenko N. M., Tyuterev S. L. et al. Biological activity of chitosan with different molecular weights.

Bulletin of plant protection, 2017, No. 3 (93), p. 28-33. (In Russ.)

[7]. Abdullin V. F., Artemenko S. E., Ovchinnikova G.P. Technology and properties of chitosan from crayfish armor. *New materials and technologies*, 2006, pp. 7–10. (In Russ.)

[8]. Varlamov V. P., Ilyina A. V., Shagdarova B. Ts. Chitin/chitosan and its derivatives: fundamental and applied aspects. *Advances in biological chemistry*, 2020, vol. 60, p. 317–368. (In Russ.)

[9]. Varlamov V. P., Mysyakina I. S. Chitosan in biology, microbiology, medicine and agriculture. *Microbiology*. 2018. No. 87, pp. 595-598. (In Russ.)

[10]. Uthairatanakij A., Jaime A., da Silva T. et al. Chitosan for Improving Orchid Production and Quality. *Orchid Science and Biotechnology*, 2007, № 1, pp. 1–5

Aref'eva O. A. — Cand. Sc. (Bio.), Assoc. Professor, Department of Ecology and Technosphere Safety, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov (Polytechnic st. 77, Saratov, 410054 Russian Federation).

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

Abdullin V. F. — Cand. Sc. (Eng.), Leading Engineer of the Laboratory «Modern Methods for the Study of Functional Materials of Systems», Engels Institute of Technology (branch) Yuri Gagarin State Technical University of Saratov (Svoboda sq., 17, Engels, 410000, Russian Federation).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Определение стимулирующего воздействия хитозана на проростки основных сельскохозяйственных культур / О. А. Арефьева, Л. Н. Ольшанская, В. Ф. Абдуллин // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2. № 1. С. 6–14

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-1-6-14

Please cite this article as:

Aref'eva O. A., Olshanskaya L. N., Abdullin V. F. Determination of the stimulating effects of chitosan for sproutes of basic agricultural crops. *Industrial processes ang Technologies*, 2022, vol. 2, no. 1, pp. 6–14.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-1-6-14

Функция уязвимости человека с учетом продолжительности действия поражающего фактора

В. А. Акатьев^{*,1}, И. И. Зенцов^{**}

** Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана,
Москва, Россия*

*** Всероссийский научно-исследовательский институт по проблемам гражданской
обороны и чрезвычайных ситуаций МЧС России (Федеральный центр науки и высоких
технологий), Москва, Россия*

Аннотация

В статье приведены результаты исследований по обоснованию функций уязвимости человека в легкой одежде и без средств индивидуальной защиты, подвергнутого воздействию тепловых потоков и (или) температур воздуха. В качестве опытных данных приняты опубликованные параметры тепловых воздействий, приводящие к поражениям незащищенного человека при различных экспозициях. Имеющиеся методы оценки уязвимости человека от воздействия тепловых полей при их использовании дают большие расхождения при их сравнении с опытными данными, особенно при начальных и конечных значениях временных экспозиций, а также при низких и высоких значениях поражающего фактора. Так, при низких значениях тепловых потоков длительность их воздействия на степень поражения человека слабо влияет и, наоборот, при высоких значениях плотности теплового потока влияние длительности воздействия многократно повышается. В этой связи проблема обоснования функций тепловой (температурной) уязвимости человека при широком диапазоне интенсивностей поражающих факторов и временных экспозиций является актуальной.

В работе получены функции уязвимости человека в условиях воздействия на человека тепловых потоков и температуры газовой среды, окружающей человека, позволяющие оценить поражение человека без защитных средств с вероятностью 0%, 50% и 100%. Проверка результатов расчетов с использованием полученных математических зависимостей показала высокую степень сходимости с результатами известных экспериментальных данных.

Ключевые слова

Риск, тепловое воздействие, уязвимость человека, поражение человека, временная экспозиция

¹ Для переписки

E-mail: akatevva@bmstu.ru

Введение. Количественная оценка риска математически представляет собой произведение опасности и уязвимости. Под опасностью понимают частоту возникновения негативных физических полей.

Если речь идет о тепловых полях, то встает проблема учета не только изменяющихся плотности теплового потока и температуры, но и времени их действия с момента возникновения. Длительность действия излучения зависит от длительности пожара, распределения плотностей теплового излучения в пространстве, местонахождения человека в момент пожара и скорости эвакуации человека из опасной зоны. В общем случае длительность воздействия может лежать в очень широких пределах — от нескольких секунд при огненном шаре (Blive) до нескольких часов при пожарах в резервуарных парках и на нефтепроводах. Наиболее опасными сценариями теплового воздействия являются воздействия от огненного шара при горении газозооных смесей, отличающихся мощными плотностями теплового излучения в течение короткого времени.

Уязвимость незащищенного человека в условиях воздействия на него теплового потока и температуры зависит и от времени действия указанных факторов. Произведение интенсивности поражающего фактора на временную экспозицию её действия не является характеристикой степени поражения человека. Так, при низких значениях тепловых потоков длительность их воздействия слабо влияет на степень поражения и наоборот, при высоких значениях плотности теплового потока длительность воздействия сильно влияет на степень поражения человека.

В этой связи необходима разработка моделей для получения функций уязвимости человека в условиях воздействия на человека тепловых потоков и температуры газовой среды, окружающей человека.

Модель риска. Понятия «риск» и «опасность» до 1972 года воспринимались как синонимы. Их разделение впервые было осуществлено в 1972 г. на VI Европейском конгрессе по сейсмическому строительству [1]. С этого момента под опасностью начали понимать физические поля с поражающими факторами, под уязвимостью — вероятность потерь (гибели, ущерба здоровью и окружающей среде) от воздействия поражающих факторов, а под риском — негативные последствия для человека и окружающей среды от рассматриваемой чрезвычайной ситуации (ЧС) за определенное время. В 1977 году было дано классическое определение риска. Под риском стали понимать «вероятностные потери» от рассматриваемой аварии за определенное время [2].

Модель риска, соответствующая мировой практике, была принята и в России [3] (рисунок 1).

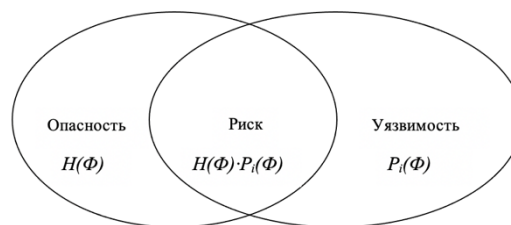


Рисунок 1 — Модель риска по А. Л. Рогозину

$H(\Phi)$ — частота возникновения опасности определенной интенсивности Φ ;

$P_i(\Phi)$ — вероятность поражения i -го реципиента риска от опасности Φ ;

$H(\Phi) \cdot P_i(\Phi)$ — риск определенных негативных последствий i -го реципиента риска, обусловленный интенсивностью Φ опасности.

Риск — это результат пересечения двух событий для реципиента риска: возникновения для него опасности интенсивностью Φ за определённый период и определенных негативных потерь от возникшей опасности интенсивностью Φ [3]. Следовательно, под риском понимается частота $H(\Phi) \cdot P_i(\Phi)$ определенных негативных потерь для i -го реципиента риска.

Опасность характеризуется частотой H возникновения поражающего фактора и его интенсивностью Φ , а уязвимость — вероятностью потерь (гибели, ущерба здоровью и окружающей среде) от воздействия интенсивности Φ .

При количественной оценке риска сопротивление материальных объектов (реципиентов риска) воздействию негативных факторов описывается функцией уязвимости [3, 4].

Уязвимость человека в условиях действия негативного фактора

Уязвимость человека носит ярко выраженный вероятностный характер, поскольку для человека случайными являются его местонахождение в момент аварии, уровень здоровья, для зданий и оборудования — качество их проектирования, строительства, изготовления комплектующих, эксплуатации, обслуживания, ремонта и др.

Уязвимость реципиента (здания, оборудования и человека) в общем виде рассматривается относительно интенсивности Φ некоторого поражающего фактора. Функция уязвимости реципиента риска может иметь несколько степеней поражения ($i=1, 2, \dots, n$), описывается двумя различными семействами функций распределения — вероятностями не менее определенной $P_{\geq i}(\Phi)$ или определенной $P_i(\Phi)$ степени их поражения [5, 6] (рисунок 2).

Для описания функции уязвимости во многих случаях применяется нормальный закон распределения вероятности, распределение Гаусса, описываемый функцией, имеющей вид [7].

$$P_{\geq i}(\Phi) = \frac{1}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \int_0^{\Phi} e^{-\frac{(\Phi - M_i)^2}{2\sigma_i^2}} d\Phi, \quad (1)$$

где M_i, σ_i — числовые параметры функции распределения.

Вероятности i -й степени поражения объекта риска определяются разностью [5, 6]

$$P_i(\Phi) = P_{\geq i}(\Phi) - P_{\geq (i+1)}(\Phi) \quad (2)$$

где $P_{\geq i}(\Phi); P_{\geq (i+1)}(\Phi)$ — вероятности соответственно не менее i -й, $(i+1)$ -й степени поражения объекта.

Степень поражения людей, находящихся в здании, зависит от степени поражения здания, поэтому вероятность поражения человека представляется в виде суммы произведений вероятностей двух событий [6]

$$P(\Phi) = \sum_{i=1}^n P_i(\Phi) \cdot P(j|i), \quad (3)$$

где $P(\Phi)$ — вероятность поражения людей от воздействия Φ ; $P_i(\Phi)$ — вероятность i -й степени поражения здания от воздействия Φ ; $P(j|i)$ — вероятность j -й степени поражения людей в здании при условии i -й степени его поражения; n — число степеней поражения здания.

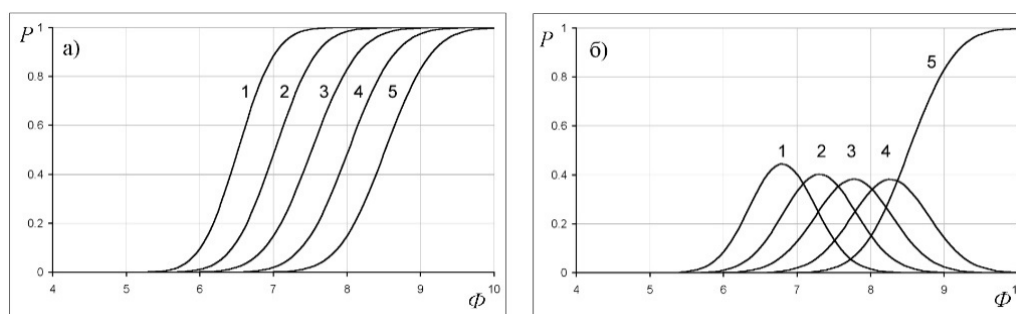


Рисунок 2 — Семейство функций уязвимости объекта риска от безразмерной интенсивности Φ поражающего фактора:

а — вероятности получения не менее определенных степеней поражения; б — вероятности получения определенных степеней поражения; $i = 1, 2, \dots, 5$

Функции уязвимости людей интенсивностью поражающего фактора Φ могут быть представлены графически (рисунок 3).

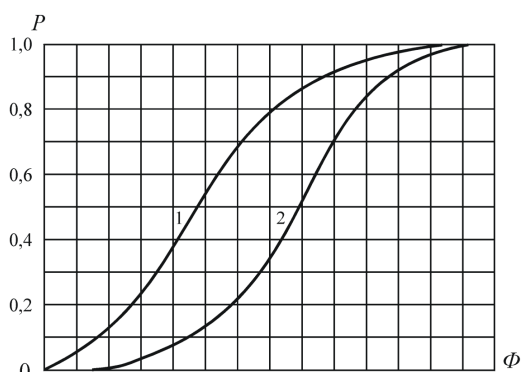


Рисунок 3 — Семейство функций уязвимости человека в здании от безразмерной интенсивности Φ поражающего фактора: 1 — вероятность общих потерь; 2 — вероятность безвозвратных потерь

Наиболее сложными являются зависимости степени поражения человека тепловым импульсом, поскольку трудно оценить одновременное действие двух изменяющихся аргументов — плотности теплового потока и временной экспозиции указанного действия [8, 9]. При этом применяется пробит-функция, как верхний предел интеграла функции Гаусса, отражающая связь между вероятностью поражения и импульсом.

Известны функции уязвимости вида $a + b \cdot \ln(c)$, полученные в результате исследований действия светового излучения ядерного оружия в прибрежной части США (1975 г.) [10, 11], однако они, различаясь между собой, дают результаты, имеющие значительные разбросы и погрешности при малых и больших длительностях воздействий, поэтому поиски более точных решений при оценке вероятностей поражения человека не потеряли своей актуальности.

Для оценки степени уязвимости человека интенсивностью Φ поражающего фактора используются такие показатели, как вероятности гибели (P) и сохранения

($Q=1-P$) человека, а также математическое ожидание $M(N)$ количества погибших людей.

Модель сопротивляемости человека высокой температуре окружающего воздуха

Тепловое равновесие организма человека при температуре более $33...37^{\circ}\text{C}$ поддерживается за счет интенсивного потоотделения, но оно чревато угрозой дегидратации (обезвоживания) организма. Так, потери воды за счет потоотделения при температуре окружающей среды 38°C в состоянии покоя человека достигают $0,3 \text{ кг/ч}$ [12].

При повышении температуры окружающего воздуха свыше 50°C самочувствие человека ухудшается и через некоторое время (в зависимости от возраста и здоровья человека) заканчивается тепловыми ударами.

Тепловой удар, как известно, характеризуется повышением температуры тела до $39...43^{\circ}\text{C}$ и является следствием недостаточности системы терморегуляции, водного и солевого истощения [12].

При тепловом ударе тяжелой формы температура тела может повыситься до $41...42^{\circ}\text{C}$ и наступить смертельный исход.

Предельно допустимые температуры в состоянии покоя переносятся организмом более продолжительное время.

При внезапном попадании человека в зону высокой температуры у него возникает период «возбуждения» с включением максимальной реакции теплоотдачи и увеличением рефлекторной возбудимости при прогрессирующем росте температуры тела. Вслед за этим замедляется дыхание и при температуре тела 43°C наступает смерть.

Безопасное время гарантирует сохранение температуры тела в пределах 37°C , учащение пульса до $80...114$ ударов в минуту и частоты дыхания до $20...22$ в

минуту с сохранением удовлетворительного самочувствия [13].

Предельно допустимое время предусматривает возможное повышение температуры тела до $38,5^{\circ}\text{C}$, увеличение частоты пульса до $120\ldots 130$ ударов в минуту и частоты дыхания — до $24\ldots 26$ в минуту. Могут возникнуть жалобы на плохое самочувствие [12].

Предельно возможное время пребывания в зоне экстремальных температур обусловлено достижением некоторыми физиологическими функциями организма критических значений: температуры тела $38,8^{\circ}\text{C}$ (не выше $39,5^{\circ}\text{C}$), частоты пульса и дыхания соответственно $130\ldots 150$ ударов в минуту и $26\ldots 28$ дыханий в минуту. Сама по себе высокая температура обладает гипоксическим действием, т. е. способствует снижению насыщения артериальной крови кислородом и приводит к эффекту комбинированного действия [13].

Представление экспериментальных данных о вероятностях поражения человека от температуры воздуха при различных экспозициях в виде функциональных зависимостей

Зависимости безопасной, предельно допустимой и предельно возможной

температуры воздуха от длительности её воздействия на человека в состоянии покоя можно представить в виде математических выражений (рисунок 4) [8]

$$t_{100}=70+130\exp(-0.03\tau); \quad (4)$$

$$t_{50}=55+100\exp(-0.03\tau); \quad (5)$$

$$t_0=40+70\exp(-0.03\tau), \quad (6)$$

где t_{100} , t_{50} , t_0 — верхние границы температурного интервала в градусах Цельсия, вызывающие гибель незащищенного человека с вероятностью, соответственно, 100%, 50% и 0%; τ — время пребывания человека при высокой температуре воздуха, мин.

В предположении, что вероятность поражения человека от воздействия высокой температуры воздуха при заданной экспозиции выражается нормальной функцией распределения, можно записать:

$$P = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^t e^{-\frac{(t-m)^2}{2\sigma^2}} dt, \quad (7)$$

где t — случайная величина — верхняя граница текущего температурного интервала, $^{\circ}\text{C}$; m — математическое ожидание случайной величины t , $^{\circ}\text{C}$; σ — среднеквадратическое отклонение случайной величины, $^{\circ}\text{C}$; P — вероятность гибели человека от воздействия температурного импульса.

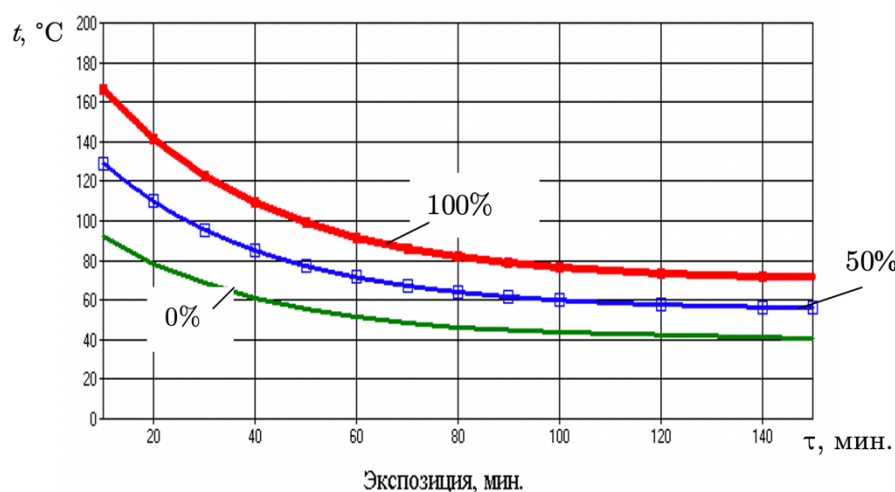


Рисунок 4 — Изолинии вероятности гибели незащищенного, находящегося в состоянии покоя человека от температуры

Математическое ожидание m и средне-квадратическое отклонение σ случайной величины t определяются как функции от экспозиции, при этом учитывается закон трех σ , по формулам [8]

$$m = \frac{t_{100} + t_0}{2} = 55 + \exp(-0.03\tau); \quad (8)$$

$$\sigma = \frac{t_{100} - t_0}{6} = 5 + 10 \exp(-0.03\tau). \quad (9)$$

С учетом полученных зависимостей определяются числовые значения нормальных функций распределения для различных длительностей температурного воздействия воздуха на человека (таблица 1).

Числовые значения функции нормального распределения поражающей

температуры позволяют вычислить значения интеграла (7) для всего интервала поражающих температур и построить графики функций распределения (рисунок 5) и плотностей распределения (рисунок 6) поражающих температур для заданных экспозиций $\tau = 30; 40; 50; 60$ и 80 мин.

Таблица 1

τ , мин.	30	40	50	60	80
t_{100}	123.4	109.5	99.6	91.3	81.8
t_0	68.8	61.5	55.8	52.4	46.8
m	96.1	85.7	77.5	52.4	46.8
σ	9.1	8.0	7.3	6.5	5.9

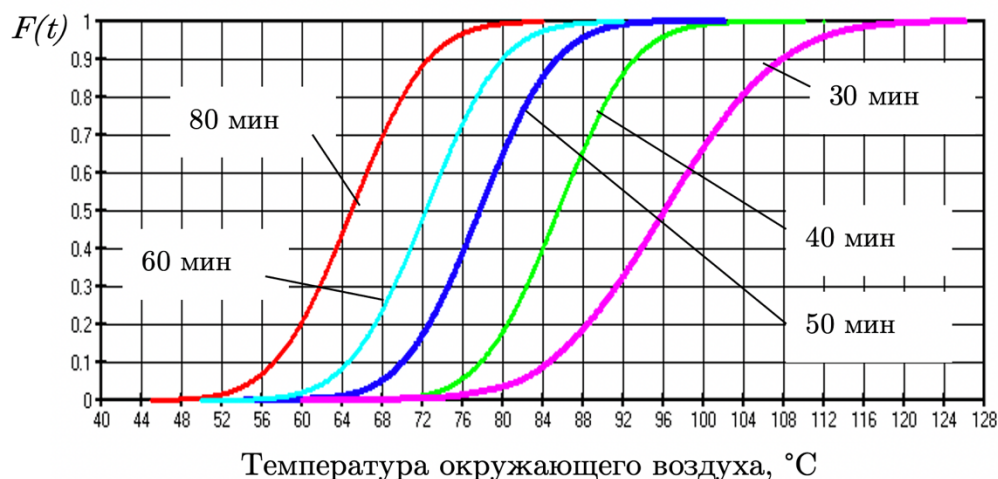


Рисунок 5 — Функции распределения вероятностей гибели людей в легкой одежде от воздействия температуры воздуха для экспозиций $\tau_{\text{эксп}}$

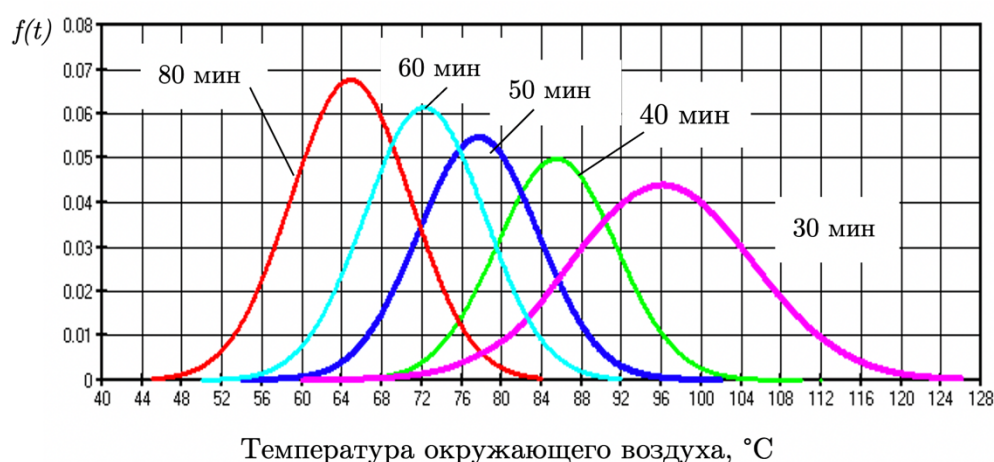


Рисунок 6 — Плотность распределения вероятностей гибели человека в легкой одежде от воздействия температуры воздуха для экспозиций $\tau_{\text{эксп}}$

Модель сопротивляемости человека воздействию теплового излучения

Следует различать ударное, импульсное и длительное воздействия теплового излучения. В двух первых случаях можно говорить об интенсивности и дозе излучения (случай «огненного шара»), в третьем случае — о критической плотности теплового излучения в зависимости от времени его воздействия.

Факел пламени (при пожарах разлива, огненных шарах, струйном горении) излучает инфракрасные, световые и ультрафиолетовые лучи. Длительность действия излучения на человека зависит от длительности пожара, распределения плотностей теплового излучения в пространстве, местонахождения человека в момент пожара и скорости эвакуации человека из опасной зоны. В общем случае длительность воздействия может лежать в очень широких пределах — от нескольких секунд при огненном шаре (Blive) до нескольких часов при пожарах в резервуарных парках и на нефтепроводах. Наиболее опасными сценариями термического

воздействия являются воздействия от огненного шара при горении газозооных смесей, отличающиеся мощными плотностями теплового излучения в течение короткого времени [8].

Величина плотности теплового излучения $q=1,4 \text{ кВт/м}^2$ принята в качестве длительно переносимой плотности теплового излучения здорового человека в легкой одежде.

Плотность теплового излучения, предельно переносимая из-за отчетливого ощущения ожога открытыми частями тела, называется предельно переносимой. Значения ее в зависимости от длительности воздействия известны [10, 14, 15, 16] (таблица 2).

Термическое воздействие с летальным исходом может быть ударным (за 1...3 с), если вероятность гибели определяется только величиной плотности теплового излучения, или импульсным (3...100 с), если летальный исход определяется импульсом энергии излучения [9].

Впервые функция дозы теплового поражения в виде произведения ($q\tau^{0,75}$) была приведена в докладе об исследовании действия ядерного взрыва [10].

Таблица 2 — Реакция человека на воздействие плотности теплового излучения

Реакция человека	Экспозиция, τ , с	q , кВт/м ²	Примечание
Летальный исход	40	10	[10]
Переносится	длительно	1,05 ... 1,26	[14]
Переносится	длительно	1,26	[15]
Не ощущается боли	длительно	1,7	[16]
Переносится	длительно	1,4	
Болевые ощущения	3	10,50	[15]
Появление ожогов-волдырей	10...20	10,5	
Болевые ощущения	10-20	4,20	
Ожоги второй степени	40	5	[16]
Ожоги первой степени	6...8	10,5	[14]
Ожоги второй степени	12...16	10,5	
Ожоги первой степени	15...20	7	
Ожоги второй степени	30...40	7	
Воспламенение хлопка-волокна	900	7	

Для вероятности смертельного поражения применяется логарифмическая зависимость:

Вероятность = $-14,9 + 2,56 \ln(\tau q^{4/3})$,
где τ — экспозиция, с; q — плотность теплового потока, кВт/м².

Изолинии вероятностей летального исхода незащищенного человека (в легкой одежде) от плотности теплового излучения (кВт/м²) при различных экспозициях, соответственно, с вероятностями 100%, 50% и 0%, могут быть представлены математическими зависимостями вида [8]:

$$q_{100} = 90(\tau + 1)^{-0.75} + 28 - 0.6\tau^{0.7}; \quad (10)$$

$$q_{50} = 85(\tau + 1)^{-0.75} + 14 - 0.3\tau^{0.7}; \quad (11)$$

$$q_0 = 80(\tau + 1)^{-0.75}. \quad (12)$$

Указанные выражения в диапазоне экспозиций 3...120 с хорошо согласуются со статистическими данными (рисунок 7).

Вероятность поражения человека тепловым потоком для заданной экспозиции выражается нормальной функцией распределения

$$P(q) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^q e^{-\frac{(q-m)^2}{2\sigma^2}} dq, \quad (13)$$

С учетом выражений для интервала поражающей плотности теплового потока q_{100} и q_0 математическое ожидание m и среднеквадратическое отклонение σ случайной величины q можно выразить в зависимости от экспозиции

$$m = \frac{q_{100} + q_0}{2} = 85(\tau + 1)^{-0.75} + 14 - 0.3\tau^{0.7} \quad (14)$$

$$\sigma = \frac{q_{100} - q_0}{6} = 28.3(\tau + 1)^{-0.75} + 4.7 - 0.1\tau^{0.7} \quad (15)$$

С учетом полученных зависимостей можно вычислить числовые значения нормальных функций распределения (таблица 3).

Значения функций и плотностей распределения поражающего теплового потока с заданными экспозициями теплового облучения даны (при $\sigma=1$) в таблице 4, а графики функций и плотностей распределения при заданных экспозициях представлены на рисунках 8, 9.

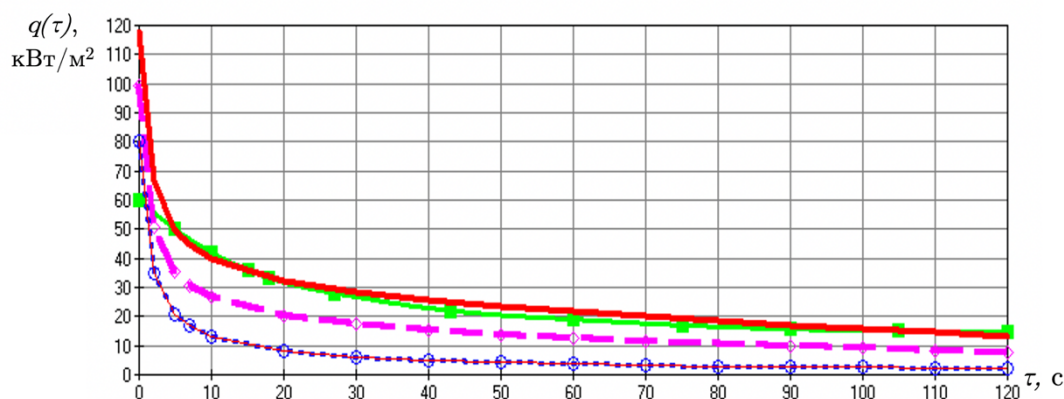


Рисунок 7 — Изолинии вероятностей летального исхода незащищенного человека от плотности теплового излучения при различных экспозициях:

— 100% (данные статистики); — 100%; - - - 50%;
— 0%; 0% (данные статистики)

Таблица 3

τ , с	5	10	20	30	40	50	60
σ , кВт/м ²	5,67	4,50	3,67	3,17	3,00	2,83	2,77
m , кВт/м ²	38	28,5	20	15,5	13	12	10,8
$\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}$	0,0704	0,0887	0,1088	0,1260	0,1330	0,1408	0,1442

Таблица 4

q, кВт/м ²	$\tau=5c$		$\tau=10c$		$\tau=20c$		$\tau=30c$		$\tau=60c$	
	F(t)	f(t)	F(t)	f(t)	F(t)	f(t)	F(t)	f(t)	F(t)	f(t)
2									0,0008	0,0025
4							0	0	0,0092	0,0194
6							0,0014	0,0044	0,0413	0,0893
8					0	0	0,0097	0,0224	0,1563	0,2396
10					0,0034	0,0099	0,0424	0,0893	0,3859	0,3825
12			0	0	0,0131	0,0371	0,1346	0,1626	0,668	0,3637
15			0,0014	0,0044	0,0862	0,1561	0,4396	0,3939	0,9354	0,1276
16			0,0032	0,0079	0,1360	0,2203	0,5600	0,3939	0,9699	0,0694
18					0,2929	0,3435	0,7850	0,2920	0,9955	0,0136
20	0	0	0,0301	0,0656	0,5000	0,3989	0,9222	0,1497	0,9996	0,0016
22	0,0024	0,0060			0,7071	0,3435	0,9797	0,0488	1	0
24	0,0075	0,0139	0,1587	0,2420	0,8630	0,2203	0,9960	0,0110		
26	0,0175	0,0422			0,9490	0,1561	1	0		
28	0,0390	0,0833	0,4562	0,3965	0,9855	0,0371				
30	0,0790	0,1476			0,9967	0,0099				
32	0,1449	0,2275	0,7800	0,3977	0,9986	0,0044				
34	0,2390	0,3101			1					
36	0,3620	0,3752	0,9522	0,1006						
38	0,5000	0,3989								
40	0,6370	0,3752	0,9944	0,0154						
42	0,7595	0,3101	0,9986	0,0044						
44	0,8550	0,2275	1	0						
46	0,9207	0,1497								
48	0,9612	0,0840								
50	0,9830	0,0440								
52	0,9930	0,0175								
54	0,9976	0,0079								
55	1	0,0044								

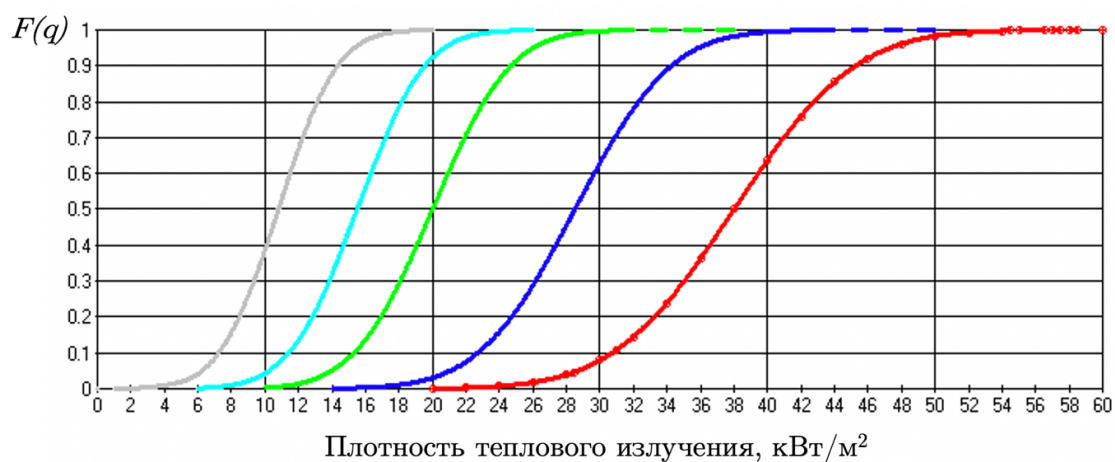


Рисунок 8 — Семейство функций распределения плотностей теплового излучения, вызывающих гибель человека, при следующих экспозициях:

— 60 с; — 30 с; — 20 с; — 10 с; — 5 с

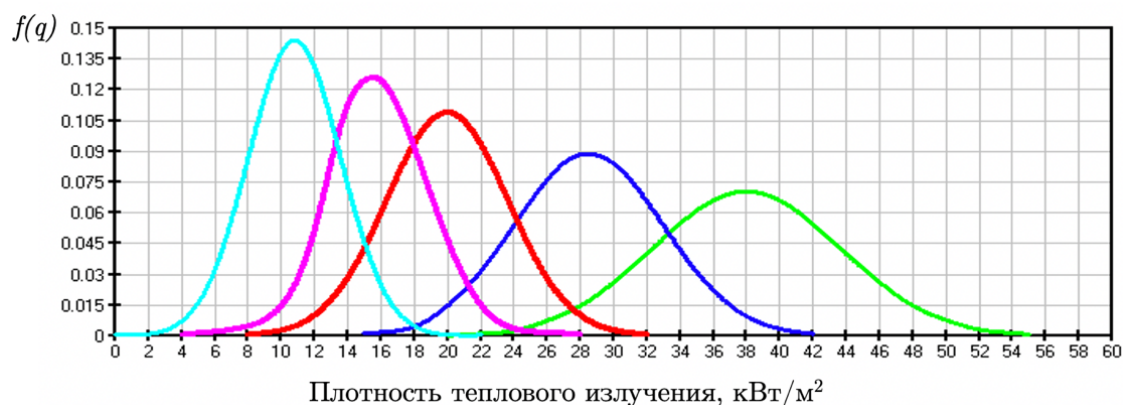


Рисунок 9 — Плотности вероятности теплового потока, вызывающего гибель человека, при различных экспозициях:

— 60 с; — 30 с; — 20 с; — 10 с; — 5 с

Сопротивляемость человека барическому воздействию

Величины избыточных давлений, вызывающих поражение человека при прямом его воздействии, известны (таблица 5).

Таблица 5

Реакция человека	Избыточное давление, кПа
Летальный исход с вероятностью 100%	500...800
Летальный исход с вероятностью 50%	350...500
Летальный исход с вероятностью 0%	130...350

При прогнозировании поражений людей от воздействия избыточного давления взрыва паровоздушной смеси используются пробит-функции типа:

$Pr = -12.6 + 1.524 \cdot \ln(\Delta p)$ — вероятность разрыва барабанных перепонок;

$Pr = a \cdot \ln(b / \Delta p + c / (\Delta p \cdot I))$ — вероятность летального исхода от прямого воздействия.

Выводы

В работе получены функции уязвимости человека в условиях воздействия на человека тепловых потоков и температуры газовой среды, окружающей человека, позволяющие оценить поражение человека

без защитных средств с вероятностью 0%, 50% и 100%. Проверка результатов расчетов с использованием полученных математических зависимостей показала высокую степень сходимости с известными экспериментальными данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Акатьев В. А., Метелкин Е. В., Нигметов Г. М. Методы и средства оценки и снижения сейсмического риска. *Безопасность в техносфере*, 2016. №5. С.75-86.
- [2]. Rowe W. D. An Anatomy of Risk. R. E. Krieger Publishing Company, New York, 1977 – 488 p.
- [3]. Оценка и управление природными рисками. Тематический том / Под ред. А. Л. Рагозина. М., «КРУК», 2003, 320 с.
- [4]. Трбоевич В. М. Критерии риска в странах ЕС. *Проблемы анализа риска*, 2004, т.1, №2, С.107.
- [5]. Александров А. А., Суцев С. П., Ларионов В. И. Единая методология анализа риска чрезвычайных ситуаций техногенного и природного характера. *Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2015, №1, С. 112–130.
- [6]. Оперативное прогнозирование инженерной обстановки в чрезвычайных ситуациях. Акатьев В. А., Волков С. С.,

Гаваза В. С. и др. / Под ред. Шойгу С. К. М., Папирус, 1988, 176 с.

[7]. Вентцель Е. С. Теория вероятностей. М., Высшая школа, 1998, 576 с.

[8]. Акатьев В. А. Разработка, оценка и внедрение средств снижения риска в управлении безопасностью объектов энергетики. Дис. ... д-ра техн. наук. — М., МЭИ, 2006.

[9]. Акатьев В. А. Научно-методические и организационные аспекты управления техногенным риском: монография. М., Изд-во РГСУ, 2012, 274 с.

[10]. Маршалл В. Основные опасности химических производств: пер. с англ. — М.: Мир, 1989, 672 с.

[11]. Акатьев В. А. Стратегия управления безопасностью нефтепроводных систем. *Безопасность в техносфере*. 2008, №1, С. 6–12.

[12]. Справочник по безопасности космических полетов / Г. Т. Береговой, В. И. Ярполов, И. И. Баранецкий и др. М., Машиностроение, 1989, 336 с.

[13]. Белов С. В. Безопасность жизнедеятельности / С. В. Белов, А. В. Ильницкая, А. Ф. Козьяков и др. М., Высшая школа. 2007, 616 с.

[14]. Пожарная безопасность технологических процессов. Общие требования. Методы контроля. ГОСТ 12.3.047-98. М., Госстандарт России.

[15]. Иванов Е. Н. Расчет и проектирование систем противопожарной защиты. М., Химия, 1990, 384 с.

[16]. Матрюков Б. С. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. М., Академия, 2004, 336 с.

Акатьев Владимир Андреевич — д-р техн. наук, профессор кафедры «Экология и промышленная безопасность» МГТУ им. Н. Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Зенцов Игорь Иванович — д-р техн. наук, главный научный сотрудник, Всероссийский научно-исследовательский институт по проблемам гражданской обороны и чрезвычайных ситуаций МЧС России (Федеральный центр науки и высоких технологий) (Российская Федерация, 121352, Москва, Давыдовская ул., д. 7).

The function of human vulnerability, taking into account the duration of the damaging factor

V. A. Akatev^{*1}, I. I. Zentsov^{**}

** Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia*

*** All-Russian Science Research Institute of Civil Defence and Emergencies of EMERCOM
(Federal Center of Science and High Technologies), Moscow, Russia*

Abstract

The article presents the results of studies to substantiate the vulnerability functions of a person in light clothes and without personal protective equipment, exposed to heat flows and (or) air temperatures. As experimental data, the published parameters of thermal effects are taken, leading to lesions of an unprotected person at various exposures. The available methods for assessing human vulnerability to the effects of thermal fields when used give large discrepancies when compared with experimental data, especially at initial and final values of temporary exposures, as well as at low and high values of the damaging factor. So, at low values of heat fluxes, the duration of their impact on the degree of damage to a person has little effect, and, conversely, at high values of the heat flux density, the effect of the duration of exposure increases many times over.

In this regard, the problem of substantiating the functions of thermal (temperature) vulnerability of a person with a wide range of intensities of damaging factors and temporary exposures is relevant.

In this work, the functions of human vulnerability under the influence of heat flows and the temperature of the gaseous medium surrounding a person are obtained, which make it possible to assess the damage to a person without protective equipment with a probability of 0%, 50% and 100%. Checking the results of calculations using the obtained mathematical dependences showed a high degree of convergence with the results of known experimental data.

Keywords

Risk, thermal exposure, human vulnerability, human injury, temporary exposure

REFERENCES

- [1]. Akatev V. A., Metelkin E. V., Nigmatov G. M. Metody i sredstva otsenki i snizheniia seismicheskogo riska [Methods and tools of seismic risk assessment and reduction. Overview]. *Bezopasnost' v tekhnosfere* [Safety in technosphere], 2016. №5. pp.75-86. (In Russ.)
- [2]. Rowe W. D. An Anatomy of Risk. R. E. Krieger Publishing Company, New York, 1977, 488 p.

¹ Corresponding author:

E-mail: akatevva@bmstu.ru

- [3]. Otsenka i upravlenie prirodnymi riskami. Tematicheskii tom [Assessment and management of natural risks. Thematic volume] / Edited by A. L. Ragozina. Moscow: «KRUK» Publ., 2003. 320 p. (In Russ.)
- [4]. Trboevich V. M. Kriterii riska v stranakh ES [Risk criteria in EU countries]. *Problemy analiza riska* [Problems in Risk Analysis]. 2004, Vol. 1, №2, p.107. (In Russ.)
- [5]. Aleksandrov A. A., Sushchev S. P., Larionov V. I. Edinaia metodologiya analiza riska chrezvychainykh situatsii tekhnogenogo i prirodnogo kharaktera [Uniform methodology of the risk analysis of emergency situations of technogenic and natural character]. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im N. E. Baumana. Ser. Estestv. nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2015, №1., pp. 112–130. (In Russ.)
- [6]. Operativnoe prognozirovanie inzhenernoi obstanovki v chrezvychainykh situatsiiakh [Operational forecasting of the engineering situation in emergency situations] Akat'ev V. A., Volkov S. S., Gavaza V. S. et al. / Edited by. Shoigu S. K. Moscow, Papirus Publ., 1988, 176 p.
- [7]. Venttsel' E. S. Teoriia veroiatnostei [Probability theory]. Moscow: Vysshiaia shkola Publ., 1998, 576 p. (In Russ.)
- [8]. Akat'ev V. A. Razrabotka, otsenka i vnedrenie sredstv snizheniia riska v upravlenii bezopasnost'iu ob'ektov energetiki [Development, evaluation and implementation of risk reduction tools in the safety management of energy facilities]. Dis. ... d-ra tekhn. nauk. [Thesis Dr. Sc. (Eng.)] – Moscow, MEI, 2006. (In Russ.)
- [9]. Akat'ev V. A. Nauchno-metodicheskie i organizatsionnye aspekty upravleniia tekhnogennym riskom: monografiia. [Scientific, methodological and organizational aspects of man-made risk management: monograph]. Moscow: RGSU Publ., 2012. 274 p. (In Russ.)
- [10]. Marshall V. Major chemical hazards – Moscow: Mir Publ., 1989. 672 p.
- [11]. Akat'ev V. A. Strategiiia upravleniia bezopasnost'iu nefteprovodnykh sistem [Oil pipeline system safety management strategy]. *Bezopasnost' v tekhnosfere* [safety in Technosphere]. 2008. №1. pp. 6–12. (In Russ.)
- [12]. Spravochnik po bezopasnosti kosmicheskikh poletov [Handbook of Space Flight Safety] / G. T. Beregovoi, V. I. Iar-polov, I. I. Baranetskii et al. Moscow: Mashinostroenie Publ., 1989. 336 p. (In Russ.)
- [13]. Belov S. V. Bezopasnost' zhiznedeiatel'nosti [Life safety] / S. V. Belov, A. V. Il'nitskaia, A. F. Koz'iaikov et al. – Moscow: Vysshiaia shkola Publ., 2007. 616 p. (In Russ.)
- [14]. Pozharnaia bezopasnost' tekhnologicheskikh protsessov. Obshchie trebovaniia. Metody kontroliia. [Fire safety of technological processes. General requirements. Control methods] GOST 12.3.047-98. – Moscow: Gosstandart Rossii Publ. (In Russ.)
- [15]. Ivanov E. N. Raschet i proektirovanie sistem protivopozharnoi zashchity [Calculation and design of fire protection systems]. M.: Khimiia Publ., 1990. 384 p. (In Russ.)
- [16]. Mastriukov B. S. Bezopasnost' v chrezvychainykh situatsiiakh [Emergency Safety]. Moscow, Akademiia Publ., 2004, 336 p.

Akatev V. A. — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Department of Ecology and Industrial Safety, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Zentsov I. I. — Dr. Sc. (Eng.), Chief Researcher, All-Russian Science Research Institute of Civil Defense and Emergencies of EMERCOM (Federal Center of Science and High Technologies) (Davydkovskaya st., 7, Moscow, 121352, Russian Federation).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Функция уязвимости человека с учетом продолжительности действия поражающего фактора / В. А. Акатьев, И. И. Зенцов // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2. № 1. С. 15 – 28

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-1-15-28

Please cite this article as:

Akatev V. A., Zentsov I. I. The function of human vulnerability, taking into account the duration of the damaging factor. Industrial processes and Technologies, 2022, vol. 2, no. 1, pp. 15 – 28

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-1-15-28

Физико-химические и биохимические свойства металлических наночастиц и их применение

Л. И. Золина^{*}, К. О. Грачёва^{**,1}

^{} Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина
(Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Россия*

*^{**} ПенсиКо, Москва, Россия*

Аннотация

Проведен обзор современных представлений о нанобъектах. Рассмотрены различные аспекты свойств наноразмерных частиц и перспективные возможности использования наноматериалов во многих областях науки и техники. Показано, что нанобъекты обладают необычными физическими и химическими свойствами, а также особенностями биологического действия, которое отличается от свойств этого же вещества в сплошной фазе. В наноразмерном состоянии возрастает удельная поверхность и химический потенциал веществ на межфазной границе. Отмечено, что большое внимание уделяется функциональной активности наночастиц серебра с точки зрения придания как бактерицидных, так и бактериостатических свойств различным материалам и изделиям. Применение серебра в виде наночастиц позволяет в сотни раз снизить концентрацию серебра с сохранением всех бактерицидных свойств. Наночастицы серебра применяются как биоцидная добавка (в форме модификатора), предназначенная для создания и производства новых материалов, покрытий и других видов продукции с биоцидными свойствами широкого спектра действия. Выбор нанокмозитов серебра для пропитки текстиля обусловлен их значительными и неоспоримыми преимуществами перед всеми существующими антимикробными средствами, поскольку соединения серебра, обладая широким спектром антимикробной активности, во многом лишены недостатков, связанных с проблемой резистентности к ним патогенных микроорганизмов.

Ключевые слова

Наноматериалы, наночастицы серебра, бактерицидные и бактериостатические свойства

Введение. В последние годы интерес к изучению наноразмерных частиц существенно возрос. Это связано с тем, что открылись новые перспективные возможности использования наноматериалов во многих областях науки и техники, в частности, для получения эффективных и

избирательных катализаторов, для создания элементов микроэлектронных и оптических устройств, для синтеза новых материалов. Растворы зольей металлов, преимущественно золота, серебра и металлов платиновой группы, интенсивно изучались в прошедшем столетии. Во всем мире

¹ Для переписки:

Email: kristina.gracheva.94@list.ru

быстрыми темпами развиваются технологии направленного получения и использования наночастиц, преимущественно металлов [1-4].

Свойства наночастиц и их применение

Формы наночастиц многообразны, начиная от фуллеренов, нанотрубок, нанопроводов до квантовых точек и квантовых кораллов. Хорошо известно, что человечество издавна подвергалось воздействию наночастиц. Естественными источниками наночастиц могут быть действующие вулканы, лесные пожары, выветривание горных пород, микрослой органической поверхности [1-3, 5-7]. Наночастицы являются катализаторами для образования крупных кристаллов полезных ископаемых и силикатов. [6-8]. Широко распространены наночастицы и во многих биологических объектах. Например, высокоупорядоченные одномерные ансамбли магнитных наночастиц железа присутствуют в бактериях рода *Magnetotactic spirillum*, обеспечивая последним ориентацию в магнитном поле Земли. Истинными мастерами нанотехнологий являются моллюски, морские ежи, звезды и диатомовые водоросли.

Повышенный интерес исследователей к нанообъектам вызван наличием у них

необычных физических и химических свойств, особенностями биологического действия, которые часто радикально отличаются от свойств этого же вещества в форме сплошных фаз или макроскопических дисперсий. Сегодня наиболее изучены возможности использования наночастиц металлов в промышленности: при создании новых катализаторов для нужд нефтехимической промышленности (среди них наиболее перспективны наночастицы марганца, алюминия, титана), для создания нового поколения сенсорной и конструкционной керамики, сорбентов (наночастицы алюминия), при производстве прозрачных проводящих покрытий (наночастицы серебра) [1-3].

Хорошие перспективы открываются и для их применения в биологии и медицине. Возможно применение наночастиц для диагностики и лечения различных (в том числе онкологических) заболеваний, а также в иммунохимических методах [10-12]. Показано, в частности, что наночастицы серебра могут использоваться для получения различных материалов с бактерицидными свойствами [14], а наночастицы золота — для повышения эффективности и уменьшения побочных эффектов в радиотерапии опухолей [15, 16]. Основные сферы применения представлены на рисунке 1.



Рисунок 1 — Свойства наночастиц металлов и сферы их использования

Можно выделить 4 основные группы: биоцидные, каталитические, электрические и магнитные свойства.

Интерес исследователей к наночастицам обусловлен появлением так называемых «квантовых размерных эффектов» [1, 17]. Эффекты вызваны тем, что с уменьшением размера и переходом от макроскопического тела к масштабам нескольких сот или нескольких тысяч атомов, плотность состояний в валентной зоне и в зоне проводимости резко изменяется, что отражается на физико-химических свойствах, обусловленных поведением электронов. Сегодня искусственно полученные наночастицы часто выделяют в отдельную, промежуточную область, и нередко называют «искусственными атомами» [18].

Другим главным фактором, оказывающим влияние на физические и химические свойства малых частиц по мере уменьшения их размеров, является возрастание в них относительной доли «поверхностных» атомов, находящихся в иных условиях (координационное число, симметрия локального окружения и т. п.), чем атомы объемной фазы. Так как свойства поверхностных и внутренних оболочек наночастиц различаются, это не позволяет считать их однородными. Глубина взаимодействия таких частиц с окружающей средой определяется двумя основными факторами: поверхностной энергией и природой химического вещества. Эта специфика наноматериалов определяется известными законами квантовой физики. В наноразмерном состоянии можно выделить следующие физико-химические особенности поведения веществ [17, 18].

- Увеличение химического потенциала веществ на межфазной границе высокой кривизны. Большая кривизна поверхности наночастиц и изменение топологии связи атомов на ней приводит к изменению

их химических потенциалов. Вследствие этого существенно изменяется растворимость, реакционная и каталитическая способность.

- Большая удельная поверхность наноматериалов. Очень высокая удельная поверхность (в расчете на единицу массы) наноматериалов увеличивает их адсорбционную емкость, химическую реакционную способность и каталитические свойства. Это может приводить, в частности, к увеличению продукции свободных радикалов и активных форм кислорода и далее к повреждению биологических структур (липиды, белки, нуклеиновые кислоты, в частности ДНК).

- Небольшие размеры и разнообразие форм наночастиц. Вследствие своих небольших размеров они могут связываться с нуклеиновыми кислотами (вызывая, в частности, образование аддуктов ДНК), белками, встраиваться в мембраны, проникать в клеточные органеллы и тем самым изменять функции биоструктур.

- Высокая адсорбционная активность. Из-за своей высокоразвитой поверхности наночастицы обладают свойствами высокоэффективных адсорбентов, то есть способны поглощать на единицу своей массы во много раз больше адсорбируемых веществ, чем макроскопические дисперсии. Возможна также адсорбция на наночастицах различных контаминантов и облегчение их транспорта внутрь клетки, что резко увеличивает токсичность последних. Многие наноматериалы обладают гидрофобными свойствами или являются электрически заряженными, что усиливает как процессы адсорбции на них различных токсикантов, так и их способность проникать через барьеры организма.

- Высокая способность к аккумуляции. Возможно, что из-за малого размера наночастицы могут не распознаваться защитными системами организма, они не

подвергаются биотрансформации и не выводятся из организма. Это ведет к их накоплению в растительных и животных организмах, а также увеличивает их поступление в организм человека.

- Способность к агрегации. Первичные частицы могут быть в различной степени агрегированы и агломерированы, при этом, чем меньше средний размер первичных частиц, тем сильнее выражен эффект образования агрегатов и агломератов.

Есть все основания полагать, что интерес к наноразмерным частицам будет сохраняться еще длительное время. Это вызвано тем, что они занимают промежуточное положение между атомно-молекулярным и конденсированным состояниями вещества. Из этого факта вытекают их необычные свойства, которые требуют дальнейшего изучения. Особое внимание обращено на наночастицы серебра.

Наночастицы серебра и их применение

Наночастицы серебра, как и другие наночастицы, характеризуются уникальными свойствами, связанными с высоким отношением их поверхности к объему, что определяет большую эффективность их действия. Большое внимание уделяется функциональной активности наночастиц серебра с точки зрения придания как бактерицидных, так и бактериостатических свойств различным материалам и изделиям. Наиболее эффективны для уничтожения болезнетворных микроорганизмов частицы серебра размером 9–15 нм. Они имеют чрезвычайно большую удельную площадь поверхности, что увеличивает область контакта серебра с бактериями, значительно улучшая его бактерицидные действия. Таким образом, применение серебра в виде наночастиц позволяет в сотни раз снизить концентрацию серебра с сохранением всех бактерицидных свойств.

Наночастицы серебра применяются как биоцидная добавка (в форме модификатора), предназначенная для создания и производства новых материалов, покрытий и других видов продукции с биоцидными свойствами широкого спектра действия. Выбор нанокомпозитов серебра для пропитки текстиля обусловлен их значительными и неоспоримыми преимуществами перед всеми существующими антимикробными средствами, поскольку соединения серебра, обладая широким спектром антимикробной активности, во многом лишены недостатков, связанных с проблемой резистентности к ним патогенных микроорганизмов [19].

Серебро в ионном виде обладает бактерицидным, выраженным противогрибковым и антисептическим действием и служит высокоэффективным обеззараживающим средством в отношении патогенных микроорганизмов, вызывающих острые инфекции. Кроме того, в последнее время повышенный интерес к серебру объясняется не только его мощными антибактериальными свойствами, но также и выявленным действием его в организме как микроэлемента, необходимого для нормального функционирования органов и систем, иммунокорригирующими свойствами серебра. Серебро обладает иммуномодулирующими свойствами, значительно повышает специфическую защиту организма, особенно при ослабленном иммунитете.

Среди металлов серебро обладает наиболее сильным бактерицидным действием. При этом взаимодействие не самого металла, а его ионов с клетками микроорганизмов вызывает их гибель. Серебро проявляет высокую бактерицидную активность как по отношению к аэробным и анаэробным микроорганизмам (в том числе и к разновидностям, устойчивым к антибиотикам), так и к некоторым видам грибов.

Исследования показали, что чувствительность разных патогенных и непатогенных организмов к серебру неодинакова. Патогенная микрофлора намного более чувствительна к ионам серебра, чем непатогенная. Поэтому серебро действует избирательно, в большей степени уничтожая вредные микроорганизмы [19].

Механизм действия серебра на микробную клетку заключается в том, что ионы серебра поглощаются клеточной оболочкой микроба, в результате чего его клетка остается жизнеспособной, но при этом нарушаются некоторые ее функции, например деление (бактериостатический эффект). Причем спектр противомикробного действия серебра значительно шире многих антибиотиков и сульфаниламидов. Серебро обладает более мощным антимикробным эффектом, чем пенициллин, биомицин и другие антибиотики, и оказывает губительное действие на штаммы (разновидности) бактерий, устойчивые к антибиотикам [20].

Таким образом, доказано, что ионы серебра оказывают как бактерицидное (способность убивать микробы), так и бактериостатическое (способность препятствовать размножению микробов) воздействие.

Очень важно, что при этом ионы серебра безвредны для клеток организма человека, в отличие от микроорганизмов. Эффект уничтожения бактерий препаратами серебра чрезвычайно велик. Он в 1750 раз сильнее действия той же концентрации карболовой кислоты и в 3,5 раза сильнее действия сулемы. Уже при концентрации 0,1 мг/л серебро обладает выраженным фунгицидным действием. Действие растворов серебра при одинаковых концентрациях выше действия хлора, хлорной извести, гипохлорида натрия и других сильных окислителей. Растворы серебра являются самым эффективным средством при непосредственном соприкосновении с

поверхностями, гноящимися и воспалёнными вследствие бактериального заражения [21].

Среди многочисленных теорий, объясняющих механизм действия серебра на микроорганизмы, наиболее распространенной является адсорбционная теория, согласно которой клетка теряет жизнеспособность в результате взаимодействия электростатических сил, возникающих между клетками бактерий, имеющих отрицательный заряд, и положительно заряженными ионами серебра при адсорбции последних бактериальной клеткой. В общих чертах механизм борьбы серебра с одноклеточными (бактериями) представляет следующее: серебро реагирует с клеточной мембраной бактерии, которая представляет собой структуру из особых белков (пептидогликанов), соединенных аминокислотами для обеспечения механической прочности и стабильности. Серебро взаимодействует с внешними пептидогликанами, блокируя их способность передавать кислород внутрь клетки бактерии, что приводит к «удушью» микроорганизма и его гибели.

Действие серебра специфично не по инфекции (как у антибиотиков), а по клеточной структуре. Любая клетка без химически устойчивой стенки подвержена воздействию серебра. Поскольку клетки млекопитающих имеют мембрану совершенно другого типа (не содержащую пептидогликанов), серебро никаким образом не действует на них [22].

Некоторые исследователи, объясняя механизм воздействия серебра на клетку, особое значение придают физико-химическим процессам. В частности, окислению протоплазмы бактерий и ее разрушению кислородом, растворенным в воде, причем серебро играет роль катализатора. Имеются данные, свидетельствующие об образовании комплексов нуклеиновых кислот с

тяжелыми металлами, вследствие чего нарушается стабильность ДНК и, соответственно, жизнеспособность бактерий. Также допускают, что одной из причин широкого противомикробного действия ионов серебра является ингибирование трансмембранного транспорта Na^+ и Ca^{2+} , вызываемое серебром [23].

Таким образом, механизм действия серебра на микробную клетку заключается в том, что ионы серебра сорбируются клеточной оболочкой, которая выполняет защитную функцию. Клетка остается жизнеспособной, но при этом нарушаются некоторые ее функции. Как только на поверхности микробной клетки сорбируется серебро, оно проникает внутрь клетки и ингибирует ферменты дыхательной цепи, а также разобщает процессы окисления и окислительного фосфорилирования в микробных клетках, в результате чего клетка гибнет.

Заключение

Перспективное направление в использовании биоцидных свойств наночастиц серебра — производство текстильной и полимерной продукции медицинского и бытового назначения. Прежде всего, это производство различных перевязочных материалов, текстиля медицинского назначения, а также спортивной одежды, экипировки и термобелья. Кроме того, использование изделий, изготовленных из текстильных материалов, модифицированных наночастицами серебра, позволяет добиваться различных эффектов терморегуляции тела человека, повысить эффективность работы кислороднотранспортной системы организма, поддерживать водно-жировой баланс, стимулировать работу иммунной системы, обмен веществ и регенерацию клеток. Текстильные материалы, модифицированные наночастицами серебра, могут быть использованы в качестве профилактических антимикробных

средств защиты в местах, где возрастает опасность распространения инфекций: на предприятиях общественного питания, в сельскохозяйственных и животноводческих помещениях, в детских, спортивных и медицинских учреждениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Фостер Л. Нанотехнологии, наука, инновации и возможности: пер. с англ. М., Техносфера, 2008, 352 с.
- [2]. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию. М., Бином. Лаборатория знаний, 2007, с. 134.
- [3]. Сергеев Г.Б. Нанохимия: 2-е изд. М., МГУ, 2007, 148 с.
- [4]. Данилов А. Дуализм наночастиц. *Журнал «Российские нанотехнологии»*, 2009, Т.41, №5, с. 20–21.
- [5]. Проданчук Н. Г. Нанотоксикология: состояние и перспективы исследований. Современные проблемы тб. Huo Q. A perspective on biconjugated nanoparticles and quantum dots/ Q. Huo // *Colloids and surfaces*, 2007, 59, P. 1–10.
- [6]. F. Reynods, T. O. Loughlin, R. Weissleder, L. Josephson Method determining nanoparticle core weigh. *Anal chem*, 2005, Vol.77, P. 814–817.
DOI: doi.org/10.1021/ac049307x
- [7]. С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов, Г. Ю. Юрков. Магнитные наночастицы, методы получения, строение, свойства. *Научная сессия МИФИ*, 2007, Т.9, С. 210–395.
- [8]. S. Laurent, D. Forge, M. Port [et al.]. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations and biological applications. *Chem. rev.*, 2008, Vol.108, P. 2064–2110. DOI:10.1021/cr068445e
- [9]. Silva G.A. Introduction to nanotechnology and its applications to medicine.

Surg. Neurol., 2004, Vol. 61, P. 216–220.
DOI: 10.1016/j.surneu.2003.09.036

[10]. И. С. Чекман, Б. А. Мовчан, М. И. Загородный [и др.]. Наносеребро: технологии получения, фармакологические свойства, показания к применению. *Препарати і технології*, 2008, №5(51), С. 32–40.

[11]. Г. П. Александрова, Л. А. Грищенко, Т. В. Фадеева [и др.] Дизайн наноразмерных биоконкомпозитов серебра для создания новых антимикробных средств. *Второй Санкт-Петербургский международный экологический форум «Окружающая среда и здоровье человека»*, 2008, С. 6.

[12]. Л. А. Дыкман, В. А. Богатырев, С. Ю. Щеглов, Н. Г. Хлебцов. Золотые наночастицы: синтез, свойства, биомедицинское применение. М., Наука, 2008, 319 с.

[13]. Б. Н. Филатов, Л. П. Точилкина, Л. Ю. Бочарова [и др.]. Токсиколого-гигиенические аспекты проблемы безопасности производства продукции на основе наночастиц золота. *Токсикологический вестник*, 2010, №3, С. 30–33.

[14]. Д. А. Баранов Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза. *Успехи химии*, 2009, №6, С. 539–574.

[15]. Ю. А. Букина, Е. А. Сергеева Получение антибактериальных текстильных материалов на основе наночастиц серебра посредством модификации поверхности текстиля неравновесной низкотемпературной плазмой. *Вестник Казанского технологического университета*, 2012, № 7, С. 125–128.

[16]. В. С. Брызгунов, В. Н. Липин, В. Р. Матросова Сравнительная оценка бактерицидных свойств серебряной воды и антибиотиков на чистых культурах микробов и их ассоциациях. *Научн. тр. Казанского мед. ин-та*, 1964, Т. 14, С. 121–122.

[17]. В. Н. Иванов, Г. М. Ларионов, Н. И. Кулиш, М. А. Лутцева и др. Некоторые экспериментальные и клинические результаты применения катионов серебра в борьбе с лекарственно-устойчивыми микроорганизмами. *Серебро в медицине, биологии и технике. Сиб. отд. РАМН*, 1995, № 4, С. 53–62.

[18]. Помогайло А.Д. Полимер иммобилизованные наноразмерные и кластерные частицы металлов. *Успехи химии*, 1997, Т. 66, № 8, С. 750–791.

[19]. J. J. Abramson, J. L. Trimm, L. Weden, G. Salama Heavy metals induce rapid calcium release from sarcoplasmic reticulum vesicles isolated from skeletal muscle. *Proc. nat. Acad. Sci.*, 2003, Vol 80, N 6, P. 1526–1530.

DOI: doi.org/10.1073/pnas.80.6.1526

Золина Людмила Ивановна — канд. хим. наук, доцент, кафедра «Химии и технологии полимерных материалов и нанокомпозитов», Российский государственный университет имени А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) (Российская Федерация, 119071, Москва, Малая Калужская ул., д. 1).

Грачёва Кристина Олеговна — менеджер, компания ПепсиКо, Россия, Москва (Российская Федерация, Москва, 125315, Ленинградский проспект, 72, к. 4).

Physicochemical and biochemical properties of metallic nanoparticles and their applications

L. I. Zolina*, K. O. Gracheva**,¹

* The Kosygin State University of Russia, Moscow, Russia

** PepsiCo Inc., Moscow, Russia

Abstract

A review of modern concepts of nanoobjects is carried out. Various aspects of the properties of nanosized particles and promising possibilities of using nanomaterials in many fields of science and technology are considered. It is shown that nanoobjects have unusual physical and chemical properties, as well as features of biological action, which differs from the properties of the same substance in a continuous phase. In the nanosized state, the specific surface area and chemical potential of substances at the interface increase. It is noted that much attention is paid to the functional activity of silver nanoparticles in terms of imparting both bactericidal and bacteriostatic properties to various materials and products. The use of silver in the form of nanoparticles makes it possible to reduce the concentration of silver by a factor of hundreds, while retaining all its bactericidal properties. Silver nanoparticles are used as a biocidal additive — in the form of a modifier, intended for the creation and production of new materials, coatings and other types of products with biocidal properties of a wide spectrum of action. The choice of silver nanocomposites for impregnating textiles is due to their significant and indisputable advantages over all existing antimicrobial agents, since silver compounds, having a wide spectrum of antimicrobial activity, are largely devoid of the disadvantages associated with the problem of resistance of pathogenic microorganisms to them.

Keywords

Nanomaterials, silver nanoparticles, bactericidal and bacteriostatic properties.

REFERENCES

- [1]. Foster L. Nanotechnologies, science, innovations and opportunities / L. Foster, Moscow, Technosfera Publ., 2008, 352 p.
- [2]. Kobayashi N. Introduction to nanotechnology. Moscow, Binom. Knowledge Laboratory Publ., 2007, p. 134.
- [3]. Sergeev G.B. Nanochemistry: 2nd ed. Moscow, MGU, 2007, 148 p. (In Russ.)
- [4]. Danilov A. Dualism of nanoparticles. *Russian Nanotechnologies Journal*. 2009, V. 41, No. 5, p. 20–21. (In Russ.)
- [5]. N. G. Prodanchuk, G. M. Balan. Nanotoxicology: state of the art and prospects for research. Modern problems v6. Huo Q. A perspective on biconjugated

¹ Corresponding author:

Email: kristina.gracheva.94@list.ru

nanoparticles and quantum dots/ Q. Huo //Colloids and surfaces, 2007, 59, P. 1–10.

[6]. F. Reynolds, T. O. Loughlin, R. Weissleder, L. Josephson Method determining nanoparticle core weigh. *Anal chem*, 2005, Vol.77, P. 814–817.

DOI: doi.org/10.1021/ac049307x.

[7]. S. P. Gubin, Yu. A. Koksharov, G. B. Khomutov, G. Yu. Yurkov Magnetic nanoparticles, production methods, structure, properties. *MEPhI scientific session*, 2007, V. 9, p. 210–395.

[8]. S. Laurent, D. Forge, M. Port [et al.]. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physico-chemical characterizations and biological applications. *Chem. rev.*, 2008, Vol.108, P. 2064–2110. DOI:10.1021/cr068445e

[9]. Silva G.A. Introduction to nanotechnology and its applications to medicine. *Surg. Neurol*, 2004, Vol. 61, P. 216–220. DOI: 10.1016/j.surneu.2003.09.036

[10]. I. S. Chekman, B. A. Movchan, M. I. Zagorodny [et al.]. Nanosilver: production technologies, pharmacological properties, indications for use. *Preparations and technologies*, 2008, No. 5 (51), p. 32–40. (In Russ.)

[11]. G. P. Aleksandrova, L. A. Grishchenko, T. V. Fadeeva [et al.]. Design of nanosized silver biocomposites for the creation of new antimicrobial agents. *Second St. Petersburg International Ecological Forum «Environment and Human Health»*, 2008, P. 6. (In Russ.)

[12]. L. A. Dykman, V. A. Bogatyrev, S. Yu. Shcheglov, N. G. Khlebtsov. Gold nanoparticles: synthesis, properties, biomedical applications. Moscow, Nauka Publ., 2008, 319 p. (In Russ.)

[13]. B. N. Filatov, L. P. Tochilkina, L. Yu. Bocharova [et al.]. Toxicological and

hygienic aspects of the problem of safety in the production of products based on gold nanoparticles. *Toxicological Bulletin*, 2010, No. 3, P. 30–33. (In Russ.)

[14]. D. A. Baranov, S. P. Gubin Magnetic nanoparticles: achievements and problems of chemical synthesis. *Advances in Chemistry*, 2009, No. 6, p. 539–574. (In Russ.)

[15]. Yu. A. Bukina, E. A. Sergeeva Obtaining antibacterial textile materials based on silver nanoparticles by modifying the surface of textiles with non-equilibrium low-temperature plasma. *Bulletin of the Kazan Technological University*, 2012, No. 7, p. 125–128. (In Russ.)

[16]. V. S. Bryzgunov, V. N. Lipin, V. R. Matrosova Comparative evaluation of bactericidal properties of silver water and antibiotics on pure cultures of microbes and their associations. *Nauchn.tr. Kazan med. in-ta*, 1964, V.14, p. 121–122. (In Russ.)

[17]. V. N. Ivanov, G. M. Larionov, N. I. Kulish, M. A. Lutseva et al. Some experimental and clinical results of the use of silver cations in the fight against drug-resistant microorganisms. *Silver in medicine, biology and technology. Sib.det. RAMN*, 1995, No. 4, p. 53-62. (In Russ.)

[18]. Pomogailo A.D. Polymer immobilized nanosized and cluster particles of metals. *Uspekhi khimii* [Advances in Chemistry], 1997, Vol. 66, No. 8, p. 750-791. (In Russ.)

[19]. J. J. Abramson, J. L. Trimm, L. Weden, G. Salama Heavy metals induce rapid calcium release from sarcoplasmic reticulum vesicles isolated from skeletal muscle. *Proc. nat. Acad. Sci.*, 2003, Vol 80, N 6, P. 1526-1530.

DOI: doi.org/10.1073/pnas.80.6.1526

Zolina L. I. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Chemistry and Technology of Polymeric Materials and Nanocomposites, The Kosygin State University of Russia (Malaya Kaluzhskaya st., 1, Moscow, 119071 Russian Federation).

Gracheva K. O. — manager of the PepsiCo company, Russia, Moscow (Leningradsky prospect, 72 k 4, Moscow, 125315, Russian Federation).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Физико-химические и биохимические свойства металлических наночастиц и их применение / Л. И. Золина, К. О. Грачёва // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2. № 1. С. 29 – 38.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-1-29-38

Please cite this article as:

Zolina L. I., Gracheva K. O. Physicochemical and biochemical properties of metallic nanoparticles and their applications. Industrial processes and Technologies, 2022, vol. 2, no. 1, pp. 29 – 38

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-1-29-38

Прогнозирование равномерности нанесения покрытия
при капсулировании в многосекционном аппарате
с псевдооживленным слоем

А. Г. Липин^{*}, А. А. Липин^{*,1}

^{} Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия*

Аннотация

Путем капсулирования зернистых материалов можно устранять их слеживаемость, обеспечивать замедленное выделение активного вещества. При нанесении тонких полимерных оболочек очень важно определение режимных параметров процесса, обеспечивающих сплошность защитного покрытия. В данной работе качество проведения процесса капсулирования оценивалось по величине степени покрытия, которая равна доле общей поверхности частиц, покрытой защитной оболочкой. В статье представлена математическая модель, позволяющая прогнозировать степень покрытия частиц в многосекционном аппарате кипящего слоя, работающем в непрерывном режиме. Рабочий объём каждой секции аппарата псевдооживленного слоя рассматривали как систему, состоящую из двух взаимодействующих зон: сушки и орошения. В зоне орошения фонтанки происходит формирование покрытия, в зоне сушки — отверждение плёнки и смешение вновь поступающих частиц. Предложен алгоритм численного решения системы уравнений математического описания, позволяющий рассчитать функцию распределения частиц по степени покрытия. Показано влияние числа секций в аппарате, расхода раствора пленкообразующего вещества, расхода обрабатываемого материала и скорости циркуляции частиц через зону орошения на равномерность нанесения покрытия. Установлено, что на выходе из четырехсекционного аппарата практически все капсулируемые частицы имеют степень покрытия 100 %.

Ключевые слова

Капсулирование, моделирование, псевдооживленный слой, степень покрытия, функция распределения частиц, равномерность покрытия.

Введение. Процесс нанесения плёночных покрытий на частицы зернистых материалов используется в различных отраслях промышленности и сельском хозяйстве для достижения ряда целей. В

фармацевтической промышленности лекарственные препараты покрываются материалами, которые растворяются в организме человека и высвобождают активный ингредиент с желаемой скоростью, а

¹ Для переписки:

Email: lipin.a@mail.ru

также скрывают запах или вкус. В химической промышленности частицы часто капсулируют, чтобы облегчить их дальнейшую обработку или повысить стабильность при хранении. В пищевой промышленности частицы защищают слоем покрытия, чтобы избежать поглощения или выделения воды и улучшить сыпучесть [1–4]. Для сельского хозяйства разработаны капсулированные минеральные удобрения, равномерно выделяющие питательные вещества в течение вегетационного периода растений, что позволяет существенно повысить коэффициент их использования [5–7]. Процессы нанесения покрытий могут проводиться с использованием различных типов оборудования в зависимости от требуемой производительности и особенностей взаимодействия пленкообразующих материалов и покрываемых частиц. Оборудование включает дисковые и барабанные грануляторы, а также грануляторы с псевдоожиженным слоем, причем последние находятся в центре внимания данной работы.

В грануляторах с псевдоожиженным слоем частицы псевдоожижаются вертикальным воздушным потоком, проходящим через газораспределительную решетку, расположенную в нижней части аппарата. Материал для нанесения покрытия, который может быть расплавом, суспензией, эмульсией или раствором, распыляется на псевдоожиженные частицы с помощью форсунок. Капли, столкнувшись с частицами слоя, растекаются по их поверхности, образуя жидкостную плёнку, при этом растворитель постоянно испаряется. Оставшийся твердый компонент осаждается на поверхности частиц и образует оболочку, наблюдается увеличение размера частиц. Целью этого процесса является равномерное распределение капель на одной частице и на всей совокупности частиц, что имеет решающее значение для

достижения однородной толщины слоя покрытия.

Процесс нанесения покрытия в псевдоожиженном слое может осуществляться двумя различными способами, а именно в периодическом режиме или непрерывно. При периодическом нанесении покрытия все капсулируемые частицы первоначально загружаются в аппарат. Частицы обрабатываются в течение определенного периода времени, а затем одновременно выгружаются. В случае непрерывного процесса частицы постоянно подаются в псевдоожиженный слой и выводятся из него, при этом они имеют разное индивидуальное время пребывания в аппарате. Поэтому частицы, которые подаются одновременно, могут быть выгружены через разные промежутки времени. Выгрузка в разное время приводит к распределению по времени пребывания, что вызывает проблемы в достижении вышеупомянутой цели — получения однородной толщины слоя по совокупности частиц, поскольку частицы с более высоким индивидуальным временем пребывания имеют большую толщину слоя покрытия, чем другие частицы. Однако по экономическим причинам непрерывный процесс имеет преимущество в снижении трудоемкости и времени простоя по сравнению с периодическим процессом, поэтому он пользуется большим спросом в промышленности и является предметом данной работы.

Чтобы свести к минимуму неравномерность в распределении материала покрытия по капсулируемым частицам, необходимо сузить их распределение по времени пребывания. Для этого можно использовать горизонтальный псевдоожиженный слой, в котором частицы подаются с одной стороны камеры, подобной каналу, и транспортируются в псевдоожиженном состоянии по каналу до тех пор, пока они не будут выгружены с другой стороны.

В этом случае соотношение длины и ширины псевдоожиженного слоя является значительным. Другим способом повлиять на структуру потока частиц и, следовательно, на разброс по времени пребывания является установка вертикальных перегородок в аппарате (рисунок 1).

Для описания процесса капсулирования используют как феноменологические, так и эмпирические математические модели [3]. Эмпирические модели [8] могут включать до 15 параметров, при этом аппарат рассматривается как «черный ящик». Среди феноменологических моделей можно выделить модели, прогнозирующие возникновение явления агломерации, распределения частиц по массам нанесенного покрытия или размерам частиц, рассматривающие закономерности движения частиц в аппарате, сушки защитного покрытия.

В математических моделях процесса капсулирования часто используются уравнения популяционного баланса [9–12], представляющие собой дифференциальные уравнения в частных производных, которые учитывают изменение функции плотности распределения числа частиц за счет различных механизмов и межфазных взаимодействий. Для решения таких

уравнений применяют численные методы, стохастические методы, метод моментов.

При моделировании процесса капсулирования в псевдоожиженном слое обычно используют двухзонную модель, когда в объеме аппарата выделяют две зоны: зону орошения и зону сушки. При этом уравнения баланса частиц записывают отдельно для каждой зоны [10, 12].

Актуальной задачей является создание математического описания процесса капсулирования, дающего возможность прогнозировать равномерность нанесения пленкообразующего вещества. Обычно для характеристики равномерности используют распределение частиц по массам покрытия или размерам частиц. В случае нанесения тонких оболочек эти характеристики малоинформативны. В данной работе в качестве количественной характеристики равномерности используется величина степени покрытия, под которой понимают долю общей поверхности частиц, покрытой защитной оболочкой. Разработано математическое описание процесса капсулирования в аппарате псевдоожиженного слоя непрерывного действия, позволяющее рассчитывать функцию распределения частиц по степени покрытия.

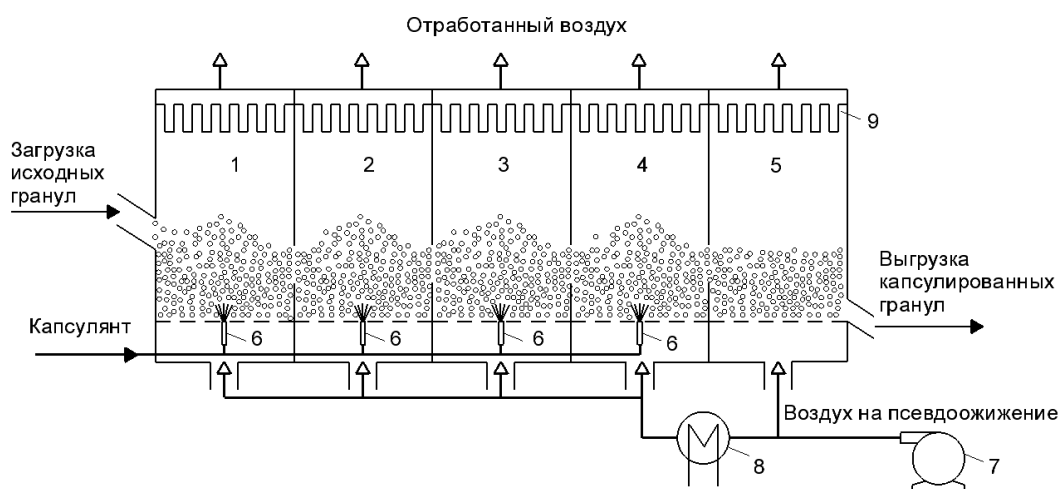


Рисунок 1 — Схема многосекционного аппарата для капсулирования в псевдоожиженном слое:

1–4 — секции капсулирования; 5 — секция охлаждения; 6 — пневматические форсунки;
7 — воздушодувка; 8 — электронагреватель; 9 — рукавный фильтр

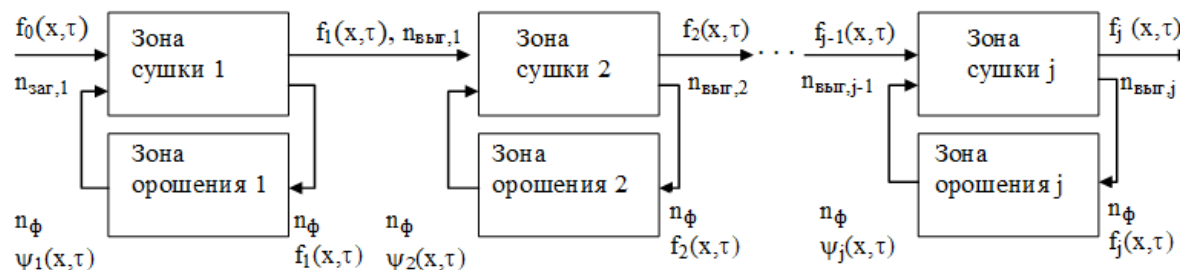


Рисунок 2 — Схема потоков

Математическая модель процесса капсулирования в многосекционном аппарате с псевдооживленным слоем

При разработке математической модели рабочий объём каждой секции аппарата псевдооживленного слоя рассматривали как систему, состоящую из двух взаимодействующих зон: сушки и орошения (рисунок 2). В зоне орошения форсунки происходит формирование покрытия, в зоне сушки отверждение плёнки и смешение вновь поступающих частиц.

Для каждой секции аппарата запишем уравнения баланса для изменения числа частиц в системе.

Уравнение (1) представляет собой баланс частиц со степенью покрытия x в

произвольный момент времени τ в зоне сушки, уравнение (2) — баланс числа частиц для зоны орошения. В этих уравнениях $f_j(x, \tau)$ и $\psi_j(x, \tau)$ — функции плотности распределения частиц по степени покрытия в зонах сушки и орошения; N_c , N_ϕ — число частиц в зонах сушки и орошения; $\lambda(x)$ — скорость изменения степени покрытия; $n_{заг,j}$, $n_{выг,j}$ — количество загружаемых и выгружаемых частиц из j -й секции аппарата в единицу времени; $n_{\phi,j}$ — количество частиц, циркулирующее через зону орошения в единицу времени; $f_0(x)$ — функция плотности распределения по степени покрытия загружаемых в аппарат частиц; j — номер секции; K — число секций в аппарате.

$$N_c \partial f_j(x, \tau) / \partial \tau = n_{заг,j} f_{j-1}(x, \tau) + n_\phi \psi_j(x, \tau) - n_\phi f_j(x, \tau) - n_{выг,j} f_j(x, \tau), \quad (1)$$

$$N_\phi \partial \psi_j(x, \tau) / \partial \tau + N_\phi \partial [\lambda(x) \cdot \psi_j(x, \tau)] / \partial x = n_\phi f_j(x, \tau) - n_\phi \psi_j(x, \tau) \quad (2)$$

$$n_{заг,j} = n_{выг,j-1}, \text{ при } j=2, 3...K. \quad (3)$$

Запишем уравнения (1), (2) в виде:

$$\partial f_j(x, \tau) / \partial \tau = k_{заг} f_{j-1}(x, \tau) + k_c \psi_j(x, \tau) - k_c f_j(x, \tau) - k_{выг} f_j(x, \tau), \quad (4)$$

$$\partial \psi_j(x, \tau) / \partial \tau + \partial [\lambda(x) \psi_j(x, \tau)] / \partial x = k_\phi f_j(x, \tau) - k_\phi \psi_j(x, \tau), \quad (5)$$

где $k_{заг}$, k_c , k_ϕ , $k_{выг}$ — относительные расходы частиц при загрузке, через зону сушки, через зону орошения форсунки, при выгрузке.

$$k_{заг} = n_{заг} / N_c, \quad k_c = n_\phi / N_c, \quad k_\phi = n_\phi / N_\phi, \quad k_{выг} = n_{выг} / N_c. \quad (6)$$

Принимая допущение о монодисперсности частиц слоя, можно записать:

$$k_{заг} = G_{заг} / M_{сл}, \quad k_c = G_\phi / M_{сл}, \quad k_\phi = G_\phi / M_\phi, \quad k_{выг} = G_v / M_{сл}, \quad (7)$$

где G_ϕ , $G_{заг}$, G_v — расходы частиц через зону орошения, при загрузке и выгрузке; $M_{сл}$, M_ϕ — масса частиц в зоне сушки и в зоне орошения.

Формулы для расчета величин M_Φ и G_Φ приведены в работе [14].

Скорость роста степени покрытия пропорциональна доле поверхности гранул, свободной от покрытия $(1-x)$:

$$\lambda(x) = k_\lambda(1-x), \quad (8)$$

где k_λ — константа скорости роста степени покрытия, зависящая от режима работы форсунки и свойств пленкообразующего вещества.

В стационарном режиме

$$\partial f_j(x, \tau) / \partial \tau = 0 \text{ и } \partial \psi_j(x, \tau) / \partial \tau = 0,$$

$$k_{\text{выг}} = k_{\text{заг}}.$$

Подставим в (5) выражение (8), получим следующую систему уравнений:

$$f_j(x) = \frac{[k_{\text{заг}} \cdot f_{j-1}(x) + k_c \cdot \psi_j(x)]}{(k_c + k_{\text{заг}})}, \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \frac{k_\lambda d [(1-x) \cdot \psi_j(x)]}{dx} = \\ = k_\Phi f_j(x) - k_\Phi \psi_j(x) \end{aligned} \quad (10)$$

$j=1, 2 \dots K.$

Для многосекционного аппарата кипящего слоя функцию распределения частиц по степени покрытия целесообразно находить, решая уравнения (9), (10) численным методом, последовательно для каждой секции. Путем алгебраических преобразований получаем уравнение:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} [(1-x) \cdot \psi_j(x)] = \\ = \frac{k_\Phi \cdot k_{\text{заг}}}{k_\lambda \cdot (k_c + k_{\text{заг}})} \cdot f_{j-1}(x) - \\ - \frac{k_\Phi \cdot k_{\text{заг}}}{k_\lambda \cdot (k_c + k_{\text{заг}})} \cdot \psi_j(x) \end{aligned} \quad (11)$$

Численный метод решения уравнений модели. Для решения системы уравнений математического описания численным методом интервал $[0, 1]$ изменения x разбивается на n равных частей точками $x_i = \Delta x \cdot n$, $i=0, 1, \dots, n$. Применение метода конечных разностей к уравнению (11) приводит к следующим расчетным формулам для функции распределения частиц по

степени покрытия в зоне орошения форсунки ψ_i (12).

$$\psi_{j,i} = \frac{[(1-x_{i-1})\psi_{j,i-1} + b \cdot \Delta x \cdot f_{j-1,i}]}{(1-x_i + b \cdot \Delta x)}, \quad (12)$$

$i = 1, 2, \dots, n; \quad \psi_{j,0} = 0$

где $b = k_\Phi k_{\text{выг}} / [k_\lambda (k_c + k_{\text{выг}})]$.

В первую секцию поступают непокрытые частицы, функция распределения загружаемых частиц будет определена следующим образом:

$$f_{0,1} = 1/\Delta x, \quad f_{0,i} = 0 \quad (13)$$

для $i = 2, 3, \dots, n$.

Далее в соответствии с формулой (9) определяем функцию распределения частиц по степени покрытия в зоне сушки:

$$f_{j,i} = (k_{\text{заг}} f_{j,i} + k_c \psi_{j,i}) / (k_c + k_{\text{заг}}), \quad (14)$$

$i = 1, \dots, n$.

Значения интегральной функции распределения рассчитываем по формуле:

$$F_{j,i} = \sum_{k=1}^i f_{j,k} \cdot \Delta x, \quad (15)$$

$i = 1, \dots, n$.

При расчете многосекционного аппарата найденные значения f_i будут являться значениями функции загрузки для последующей секции $f_{0,i} = f_i$.

Результаты. На рисунке 3 представлены графики функций $F(x)$, рассчитанные по изложенной методике, при разном количестве секций в аппарате.

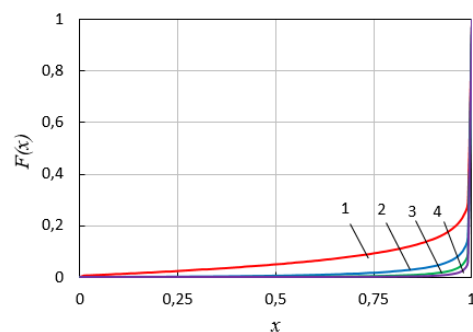


Рисунок 3 — Интегральная функция распределения частиц по степени покрытия на выходе из многосекционного аппарата кипящего слоя. Номер кривой соответствует количеству секций в аппарате. $k_{\text{заг}}=0,00083$, $k_c=0,066$, $k_\Phi=15,9$

Графики этого рисунка иллюстрируют существенное улучшение равномерности покрытия при увеличении числа секций в аппарате. При заданных параметрах процесса капсулирования практически все частицы на выходе из четвертой секции имеют степень покрытия 100 %.

На рисунке 4 приведены интегральные кривые распределения частиц по степени покрытия, рассчитанные при различных значениях коэффициента k_c . Уменьшение коэффициента k_c при неизменной массе обрабатываемых частиц M_{cl} означает снижения расхода частиц G_ϕ через зону орошения. Таким образом, уменьшение интенсивности циркуляции частиц через зону орошения приводит к снижению равномерности покрытия частиц.

На рисунке 5 изображены функции распределения по степени покрытия, рассчитанные при различных значениях коэффициента k_λ .

Как и следовало ожидать, увеличение скорости роста степени покрытия улучшает равномерность распределения пленкообразующего вещества по поверхности частиц. На практике к увеличению k_λ приводит увеличение расхода покрывающего вещества, снижение диаметра капель, производимых форсункой.

Кривые на рисунке 6 иллюстрируют влияние соотношения расхода обрабатываемых частиц и массы частиц в зоне сушки $k_{zag} = G_{zag}/M_{cl}$. С увеличением этой величины возрастает доля частиц со степенью покрытия $x < 1$. Поскольку обратная величина $1/k_{zag}$ равна среднему времени пребывания частиц в зоне сушки, можно сказать, что увеличение времени пребывания способствует увеличению равномерности покрытия частиц.

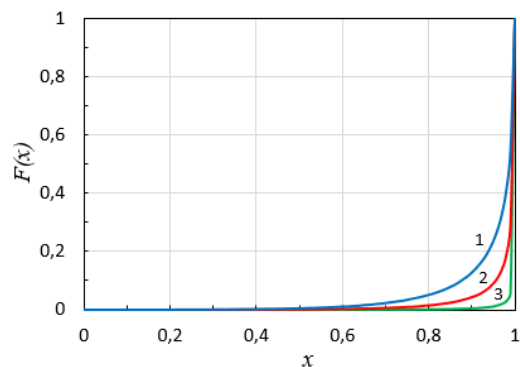


Рисунок 4 — Интегральные функции распределения частиц по степени покрытия на выходе из четырехсекционного аппарата при различных значениях k_c :
1 — 0,022; 2 — 0,033; 3 — 0,066.
 $k_{zag}=0,00083$, $k_\lambda=3,1$, $k_\phi=15,9$

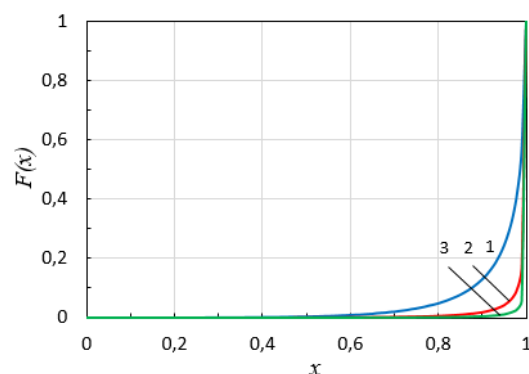


Рисунок 5 — Интегральные функции распределения частиц по степени покрытия на выходе из четырехсекционного аппарата при различных значениях k_λ :
1 — 1,0; 2 — 2,0; 3 — 3,1.
 $k_{zag}=0,00083$, $k_c=0,066$, $k_\phi=15,9$

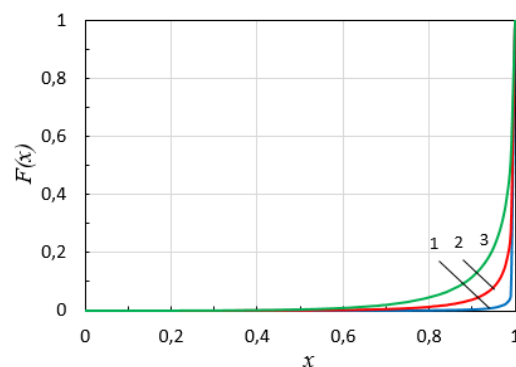


Рисунок 6 — Интегральные функции распределения частиц по степени покрытия на выходе из четырехсекционного аппарата при различных значениях k_{zag} :
1 — 0,0008; 2 — 0,0016; 3 — 0,0024.
 $k_\lambda=3,1$, $k_c=0,066$, $k_\phi=15,9$

Заключение

В качестве количественного критерия равномерности нанесения пленки в процессе капсулирования предложено использовать величину степени покрытия, под которой понимают долю покрытой поверхности гранул. Разработана математическая модель процесса капсулирования дисперсных материалов путем распыливания пленкообразующего вещества на частицы псевдооживленного слоя, позволяющая прогнозировать функцию распределения частиц по степени покрытия. Для многосекционного аппарата предложен алгоритм численного расчета функции распределения. Показано, что увеличение коэффициента k_d приводит к улучшению равномерности покрытия частиц. Это достигается увеличением расхода раствора покрывающего вещества, снижением диаметра капель, производимых форсункой. Уменьшение расхода частиц G_{ϕ} через зону орошения (уменьшение коэффициента k_c) приводит к ухудшению равномерности покрытия частиц при фиксированном времени обработки. При принятых параметрах процесса капсулирования практически все частицы на выходе из четырехсекционного аппарата имеют степень покрытия 100 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Guignon B., Duquenoy A., Dumoulin E. D. Fluid bed encapsulation of particles: principles and practice. *Dry. Technol.*, 2002, vol. 20, pp. 419-447.
- [2]. Zuidam N. J., Nedovic V. A. Encapsulation technologies for active food ingredients and food processing. New York, Springer Science, 2010.
- [3]. Tolve R., Galgano F., Caruso M.C., et al. Encapsulation of health-promoting ingredients: applications in foodstuffs. *Int. J. Food Sci. Nutr.*, 2016, vol. 67, pp. 888-918.
DOI: 10.1080/09637486.2016.1205552.
- [4]. Gibbs B.F., Kermasha S., Ali I. Encapsulation in the food industry: A review. *International Journal of Food Sciences Nutrition*, 1999, vol. 50, pp. 213-224.
- [5]. Липин А. Г., Небукин В. О., Липин А. А. Капсулирование гранул в полимерные оболочки как метод создания минеральных удобрений с регулируемой скоростью высвобождения питательных веществ. *Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение*, 2017, № 3 (51), С. 86-91.
- [6]. Beig B., Niazi M. B. Kh, Jahan Z., et al. Coating materials for slow release of nitrogen from urea fertilizer: a review. *Journal of Plant Nutrition*, 2020, vol. 43, N 10, pp. 1510-1533.
DOI: 10.1080/01904167.2020.1744647.
- [7]. Jarosiewicz A., Tomaszewska M. Controlled-Release NPK Fertilizer Encapsulated by Polymeric Membranes. *J. Agric. Food Chem.*, 2003. vol. 51, N 2, pp. 413-417.
DOI: 10.1021/jf020800o.
- [8]. Nguyen T. H., Tran A. M. N., Tran N., Trinh D. V. Modelling of the Spray Coating Process with Biodegradable Polymer Solution for Production of Controlled-Release Fertiliser. *Chemical Engineering Transactions*, 2020, vol. 78, pp. 91-96.
DOI: 10.3303/CET2078016.
- [9]. Dürr R., Bück A. Approximate Moment Methods for Population Balance Equations in Particulate and Bioengineering Processes. *Processes*, 2020, vol. 8, article 414.
doi:10.3390/pr8040414.
- [10]. Bachmann P., Chen K., Bück A., Tsotsas E. Prediction of particle size and layer-thickness distributions in a continuous horizontal fluidized-bed coating process.

Particuology, 2020, vol. 50, pp. 1–12.
<https://doi.org/10.1016/j.partic.2019.06.005>.

[11].Nemati H., Shekoohi S. A. Particle number balance approach for simulation of a multi-chamber fluidized bed urea granulator; Modeling and validation. *Powder Technology*, 2020, vol. 369, pp. 96–105.

[12].Hampel N., Bück A., Peglow M., Tso-tsas E. Continuous Pellet Coating in a

Wurster Fluidized Bed Process. *Chem. Eng. Sci.*, 2013, vol. 86, pp. 87–98.

DOI: 10.1016/j.ces.2012.05.034.

[13].Липин А. А., Небукин В. О., Липин А. Г. Моделирование процессов тепло-массопереноса при капсулировании гранул в фонтанирующем слое. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2018, т. 61, N 4-5. с. 98–104.

DOI: 10.6060/tcct.20186104-05.5624.

Липин Александр Геннадьевич — д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой процессов и аппаратов химической технологии, Ивановский государственный химико-технологический университет (Российская Федерация, 153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, д. 7).

Липин Андрей Александрович — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры процессов и аппаратов химической технологии, Ивановский государственный химико-технологический университет (Российская Федерация, 153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, д. 7).

Prediction of coating uniformity during fluidized bed coating in a multistage apparatus

A. G. Lipin^{*}, A. A. Lipin^{*,1}

^{*} *Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*

Abstract

Coating of particulate materials prevents them from caking and provides a delayed release of the active substance. When thin polymer shells are applied, it is very important to determine the process parameters that ensure the coating uniformity. In this work the quality of the coating process was evaluated by the degree of coverage, which is equal to the fraction of the total surface area of the particles coated by the protective shell. The paper presents a mathematical model, which allows to predict the degree of coverage of particles in a multistage fluidized bed apparatus operated in the continuous mode. The process chamber of each stage was virtually divided into two compartments: drying zone and spraying zone. In the spraying zone the coating is formed, in the drying zone the film solidification and mixing of newly incoming particles takes place. An algorithm for the numerical solution of model equations for multistage apparatus was developed. The algorithm allows to calculate the particle distribution function by degree of coverage. Influence of the number of stages in the unit, flow rate of film-forming agent solution, flow rate of treated material and circulation speed of particles through the spraying zone on coating uniformity was shown. It was found that at the outlet of the four-stage apparatus practically all encapsulated particles have 100% degree of coverage.

Keywords

Coating, coating coverage, coating uniformity, fluidized bed, mathematical modeling, particle distribution function.

REFERENCES

- [1]. Guignon B., Duquenoy A., Dumoulin E. D. Fluid bed encapsulation of particles: principles and practice. *Dry. Technol.*, 2002, vol. 20, pp. 419–447.
- [2]. Zuidam N. J., Nedovic V. A. Encapsulation technologies for active food ingredients and food processing. New York, Springer Science, 2010.
- [3]. Tolve R., Galgano F., Caruso M. C., et al. Encapsulation of health-promoting ingredients: applications in foodstuffs. *Int. J. Food Sci. Nutr.*, 2016, vol. 67, pp. 888–918. DOI: 10.1080/09637486.2016.1205552.
- [4]. Gibbs B.F., Kermasha S., Ali I. Encapsulation in the food industry: A review. *International Journal of Food Sciences Nutrition*, 1999, vol. 50, pp. 213–224.

¹ *Corresponding author:*
Email: lipin.a@mail.ru

- [5]. Lipin A. G., Nebukin V. O., Lipin A. A. Kapsulirovanie granul v polimernye obolochki kak metod sozdaniya mineral'nyh udobrenij s reguliruemoj skorost'ju vysvobozhdeniya pitatel'nyh veshhestv [Encapsulation of granules into polymer shells as a method of creating controlled release fertilizers]. *Sovremennye naukoemkie tehnologii. Regional'noe prilozhenie* [Modern knowledge-based technologies. Regional application], 2017, N 3 (51), pp. 86–91. (In Russ.)
- [6]. Beig B., Niazi M.B.Kh, Jahan Z., et al. Coating materials for slow release of nitrogen from urea fertilizer: a review. *Journal of Plant Nutrition*, 2020, vol. 43, N 10, pp. 1510–1533.
DOI: 10.1080/01904167.2020.1744647.
- [7]. Jarosiewicz A., Tomaszewska M. Controlled-Release NPK Fertilizer Encapsulated by Polymeric Membranes. *J. Agric. Food Chem.*, 2003. vol. 51, N 2, pp. 413–417.
DOI: 10.1021/jf020800o.
- [8]. Nguyen T. H., Tran A. M. N., Tran N., Trinh D. V. Modelling of the Spray Coating Process with Biodegradable Polymer Solution for Production of Controlled-Release Fertiliser, *Chemical Engineering Transactions*, 2020, vol. 78, pp. 91–96.
DOI: 10.3303/CET2078016.
- [9]. Dürr R., Bück A. Approximate Moment Methods for Population Balance Equations in Particulate and Bioengineering Processes. *Processes*, 2020, vol. 8, article 414.
DOI: 10.3390/pr8040414.
- [10]. Bachmann P., Chen K., Bück A., Tsotsas E. Prediction of particle size and layer-thickness distributions in a continuous horizontal fluidized-bed coating process. *Particuology*, 2020, vol. 50, pp. 1–12.
DOI: 10.1016/j.partic.2019.06.005.
- [11]. Nemati H., Shekoohi S.A. Particle number balance approach for simulation of a multi-chamber fluidized bed urea granulator; Modeling and validation. *Powder Technology*, 2020, vol. 369, pp. 96–105.
- [12]. Hampel N., Bück A., Peglow M., Tsotsas E. Continuous Pellet Coating in a Wurster Fluidized Bed Process. *Chem. Eng. Sci.*, 2013, vol. 86, pp. 87–98.
DOI: 10.1016/j.ces.2012.05.034.
- [13]. Lipin A.A., Nebukin V.O., Lipin A. G. Modelirovanie processov tepломассопереноса pri kapsulirovanii granul v fontanirujushhem sloe [Simulation of heat and mass transfer processes under granules capsulation in fluidized bed]. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 2018, vol. 61, N 4-5. pp. 98–104. (In Russ.)

Lipin A. G. — Dr. Sc. (Eng.), Head of the Department of Processes and Devices of Chemical Technology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology (Sheremetevskiy av., 7, Ivanovo, 153000, Russian Federation).

Lipin A. A. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Processes and Devices of Chemical Technology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology (Sheremetevskiy av., 7, Ivanovo, 153000, Russian Federation).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Прогнозирование равномерности нанесения покрытия
при капсулировании в многосекционном аппарате с псевдооживленным слоем /
А. Г. Липин, А. А. Липин // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2 № 1.
С. 39 – 49.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-1-39-49

Please cite this article as:

Lipin A. G., Lipin A. A. Prediction of coating uniformity during fluidized bed coating in a multistage apparatus. Industrial processes and Technologies, 2022, vol. 2, no. 1, pp. 39 – 49.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-1-39-49

Применение хитозана для придания антимикробной активности текстильным материалам

Д. С. Калугина*, В. А. Захарова^{*,1}, Н. Р. Кильдеева^{*,1}

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

Аннотация

В рамках сегодняшней ситуации всеобщей пандемии, в статье проведен обзор и анализ новых разработок и уже существующих технологических решений в области модификации текстильных материалов путем нанесения покрытий с выраженным антимикробным эффектом. В статье рассмотрены преимущества биоразлагаемого полисахарида хитозана, обладающего собственной антибактериальной активностью, в качестве альтернативного соединения, используемого на стадии заключительной отделки текстильных материалов различной природы. Изучены особенности влияния катионной природы природного органического полиэлектролита с высокой плотностью заряда на его свойства и области использования. Проанализированы факторы, обуславливающие биологическую антимикробную активность хитозана, его способность придавать текстильным материалам фунгицидные, бактериостатические, противогрибковые, противоаллергенные свойства. Проведен анализ механизма ингибирования микробов хитозаном за счет электростатического взаимодействия положительно заряженного полисахарида с отрицательно заряженной поверхностью многих грибов и бактерий, с последующей их гибелью. Рассмотрены перспективы использования хитозана в качестве антимикробного, антикоагулянтного, кровеостанавливающего, антистатического и улучшающего окраску покрытия текстильных материалов на основе разных типов волокон. В дополнение предоставлен ряд результатов исследований в области придания текстилю мягких асептических свойств, снижающих риск возникновения побочного токсического действия и снижающих экологическую нагрузку на окружающую среду.

Ключевые слова

Хитозан, антимикробные свойства, текстиль, заключительная отделка.

Введение

В связи с увеличением числа и обострением эпидемиологических ситуаций в глобальных масштабах, возрастает спрос на текстильные товары с

антибактериальным покрытием, обладающие потенциальными преимуществами в сложившейся ситуации. В процессах обработки и отделки текстиля известен ряд химических веществ, способных придать

¹ Для переписки:

Email: vasilinaqss@gmail.com, kildeeva@mail.ru

изделию антисептические свойства [1], однако, многие из этих веществ токсичны для человека и, кроме того, создают экологическую нагрузку на окружающую среду как в процессе производства текстиля, так и в процессе его эксплуатации и переработки.

Анализ массива публикаций в научных технических базах и высокорейтинговых периодических изданиях показывает значительно возросший на фоне сложившейся вирусологической обстановки научный интерес к поиску путей синтеза, технологии изготовления, модификации или обработки поверхности материалов различного рода антисептиками, использующимися для снижения активности, продуктивности или уничтожения потенциально патогенных микроорганизмов. Однако современные исследования показывают, что антисептики, широко используемые для обработки, проявляют соответствующую цитотоксичность и перекрестную реактивность. Очевидно, что будущие исследования должны быть направлены на изучение цитотоксичности и механизмов бактериальной устойчивости антисептиков, предназначенных для непосредственного контакта с кожными покровами человека, а также поиску биосовместимых аналогов с выраженным антимикробным эффектом к множеству известных штаммов микроорганизмов [2].

Соответственно, изучение антимикробного эффекта как на стадии изготовления, так и на стадии постобработки различных материалов является одним из актуальных направлений исследований и позволяет избежать возникновения любых нежелательных инфекций, цитотропизма и, как следствие, развития онкологических заболеваний, которые могут возникнуть несмотря на асептические условия труда и антибактериальную профилактику.

Использование хитозана для придания текстильным материалам антимикробных свойств

Значительное количество известных противомикробных препаратов включают в своем составе антибиотики, антимикробные пептиды (AMPs) или же ионы/оксиды металлов, четвертичные аммониевые соединения [3–6]. Из-за чрезмерного применения антибиотиков в лечебной практике их эффективность снижается вследствие возникновения бактериальной резистентности. Известно, что культуры микроорганизмов способны переносить генетическую информацию резистентности путем горизонтального переноса генов [7].

Выраженная устойчивость организма к воздействию антибиотиков, появление новых патогенных штаммов микроорганизмов, отсутствие эффективных терапевтических средств, привели к возникновению инфекционных заболеваний, которые до сих пор являются одной из основных причин недуга и смертности в современном обществе. В связи с этим значительно возросла необходимость в поиске и путях использования новых биоцидных агентов, в том числе антимикробных полимеров, как альтернативы терапии и дезинфекции [8]. С учетом вышеперечисленных факторов и зарекомендовавших себя тенденций в большом числе публикаций рассматривается использование полисахарида хитозана в качестве альтернативного соединения, используемого на стадии заключительной отделки текстильных изделий с целью придания им мягких асептических свойств.

Хитозан — важный и коммерчески доступный биополимер с уникальными химическими свойствами. Хитозан является полностью или частично N-деацетилированным производным хитина, вторым, после целлюлозы, наиболее распространенным полисахаридом [9]. Широкий

спектр применения хитозана объясняется его биоразлагаемостью, биосовместимостью, биоактивностью, выраженной антимикробной и противогрибковой активностью, нетоксичностью и универсальными сорбционными и гигиеническими свойствами, что делает хитозан привлекательным заменителем синтетических полимеров в фармацевтике и медицине, производстве бумаги, очистке сточных вод и других видах водоподготовки, биотехнологии, косметической и пищевой индустрии, в сельском хозяйстве и, особенно, в текстильной промышленности [10].

Большинство мономерных остатков хитозана представляют собой 2-2-дезоксиг-Д-глюкопиранозу, содержащую реакционноспособные amino- и гидроксильные группы, свободную фракцию нуклеофильных аминогрупп контролирует степень деацетилирования [11]. Растворимость является ключевым фактором при химической модификации хитозана, образовании пленки или волокна, и его использовании в текстильном крашении или же отделке [12]. Однако, известно, что хитин и хитозан не растворяются в воде и водных растворах при нейтральном показателе pH [13]. Обширные внутримолекулярные водородные связи полукристаллического хитина затрудняют его растворение в разбавленных кислотах или органических растворителях, большинство из которых непригодны для использования в текстильной промышленности из-за их токсичности, коррозионной активности или мутагенных свойств. Хитозан легко растворяется в разбавленных растворах органических кислот за счет протонирования свободных аминогрупп при pH ниже 4,0. Катионная природа уксуснокислых растворов хитозана лежит в основе ряда его применений и модификаций, путем сшивания или привитой сополимеризации [14]. Количество растворителей для хитина и

хитозана, влияющих на широту его применения, можно найти в литературе [15]. Как правило, растворимость хитина и хитозана уменьшается с увеличением молекулярного веса и степени деацетилирования (содержания свободных аминогрупп).

Собственная биологическая антимикробная активность хитозана, его способность придавать текстильным материалам фунгицидные, бактериостатические, противогрибковые, противоаллергенные свойства, повышать долговечность изделий хорошо изучена и сообщается рядом авторов [16–18]. В ряде исследований установлено, что данная активность хитозана и его производных обусловлена рядом факторов: молекулярной массой, степенью деацетилирования, степенью протонирования аминогрупп, видом микроорганизмов, наличием или отсутствием катионов металлов и т.д. [19–21]. Механизм ингибирования микробов хитозаном обеспечивается взаимодействием положительно заряженного хитозана с отрицательно заряженной поверхностью многих грибов и бактерий, что вызывает обширные изменения поверхности, влияя на проницаемость микробов [17, 22], что в последствии вызывает потерю важных веществ, таких как электролиты, белки, аминокислоты и т.д. В результате электростатических взаимодействий хитозан подавляет метаболическую активность микроорганизмов, что в конечном итоге приводит к их гибели.

Например, установлено, что хитозан ингибирует рост *Aspergillus niger* [23]. Хитозан вызывал значительную утечку белковых материалов из *A. niger* при pH 4,8. При использовании хитозана с pH 7,6 и хитина с pH 4,8 утечки не происходит, что свидетельствует о том, что противогрибковая активность связана с поликатионной природой хитозана и непосредственно зависит от значения pH. Исследована утечка нуклеиновой кислоты, белка, глюкозы и

лактатдегидрогеназы из кишечной палочки (*E. coli.*) с последующей ее гибелью, при использовании хитозана [24]. Другой механизм ингибирования заключается в воздействии положительно заряженного хитозана на ДНК некоторых грибов и бактерий за счет проникновения в их мембрану и блокируя синтез РНК и белков [25]. Третий механизм основан на превосходной способности аминогрупп поглощать катионы металлов путем хелатирования, подавляя элементы спор и ингибирования питательных веществ, способствующих росту и пролиферации микробов [26].

Степень антимикробного действия хитозана зависит от следующих факторов, которые необходимо учитывать для эффективного применения хитозана в качестве антимикробного агента: молекулярного веса, степени деацетилирования, рН, температуры и т. д. Асептический эффект может быть усилен путем химической модификации. Однако проявление антимикробной активности хитозана в отношении широкого штамма микроорганизмов ограничено из-за его плохой растворимости при рН выше 6,5, при котором хитозан теряет свою катионную природу. Растворимость в воде является важным фактором для применения хитозана в качестве асептика. Простейшей производной формой хитозана, растворимой в широком диапазоне рН, является соль, которую получают путем растворения хитозана в соответствующей разбавленной кислоте. Коммерчески доступной солью является ацетат хитозана, проявляющий сильную антимикробную активность против различных штаммов бактерий и грибов [27]. Учитывая, что рН среды липополисахаридов и белков клеточной поверхности грамотрицательных бактерий ниже рКа хитозана и его производных, то электростатическое взаимодействие между поликатионной структурой и преимущественно

анионными компонентами поверхности микроорганизмов формирует антибактериальную активность первого [19].

Химическая отделка волокнистых синтетических и натуральных материалов должна защищать не только пользователя текстильным товаром от патогенных микроорганизмов и запахов, но и защищать сам текстильный товар от повреждений, вызванных штаммом микроорганизмов, сопровождающихся обесцвечиванием, гниением и разложением, плесневением и выделением неприятных запахов. Промышленный текстиль, подверженный угнетению со стороны не только погодных условий, но и эпидемиологических ситуаций, а также предметы домашнего текстиля, часто нуждаются в антимикробной отделке. Текстильные изделия, особенно из натуральных волокон, являются благоприятной средой для роста микроорганизмов не только благодаря большой площади поверхности, но и влагопоглощающей и влагоудерживающей способности.

Известно, что в водных растворах хлопчатобумажные ткани приобретают отрицательный заряд, создание аппрета на основе ацетата хитозана приводит к изменению поверхностного заряда волокна на положительный, что объясняется повышением содержания на ткани протонированных групп хитозана, оказывая ингибирующее действие на микроорганизмы (рисунок 1), придавая текстильному изделию гигиенические и даже лечебные свойства, а также влияет на качество и стойкость окрашивания. Изучено влияние обработки хлопчатобумажной ткани хитозаном [28], обнаружено, что антимикробная активность обработанных тканей увеличивается с увеличением молекулярного веса хитозана, и асептический эффект более выражен при высоких концентрациях обработки (свыше 1,0%), показано сокращение штаммов микроорганизмов более чем на

90% (*E. coli*, *Proteus Vulgaris* и *S. Aureus*). Оценка тканей, обработанных хитозаном со степенью деацетилирования (0,86–0,89), показала, что увеличение молекулярного веса и концентрации хитозана при обработке увеличивает жесткость, однако, приводит к небольшому снижению прочности на растяжение.

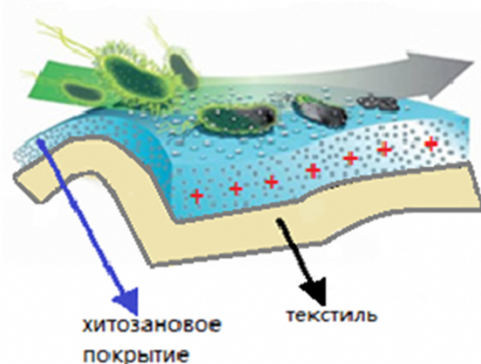


Рисунок 1 — Бактериостатический эффект: ингибирующее действие на микроорганизмы

Использование хитозана в качестве покрытия нетканого материала из синтетического полимера в виде прокладок для использования в пеленках и гигиенических целях, показывает более чем 90% снижение количества бактерий *S. aureus*, *E. coli* и *P. vulgaris* при 0,01–0,05% концентрации хитозана от массы полимера. Хитозановый олигомер наиболее эффективен против *P. vulgaris*, которая вызывает сыпь и раздражение при ношении подгузников. Обработанный хитозаном полипропиленовый нетканый материал показал увеличение жесткости, впитывающей способности и снижение воздухопроницаемости при увеличении молекулярного веса и концентрации хитозана [29].

Хитозан зарекомендовал себя в качестве безопасного антибактериального покрытия на текстильных изделиях, однако существует некие ограничения его эксплуатационной долговечности. Например, распространено использование хитозановых барьерных сеток для защиты и очистки от выхлопных газов участка

бамбукового дерева [30]. Хитозановые барьерные сетки не только помогали сорбировать частицы пыли и тяжелых металлов, но и проявляли антибактериальную способность против грамотрицательных и грамположительных бактерий, способствующих гниению ствола, сетка не теряла прочности до 30 стирок.

Хитозан также известен в текстильной промышленности и в качестве красителя, загустителя и связующего вещества для пигментной печати целлюлозной ткани и для улучшения стойкости окрашенного текстиля [31]. Известно, что хлопок не всегда способен равномерно впитывать краситель, а хитозан может легко поглощать анионные красители (прямые, кислотные и т. д.) за счет электростатического притяжения благодаря своей катионной природе в кислых условиях. Сродство хитозана к хлопку обусловлено Ван-дер-Ваальсовскими взаимодействиями, возможностью образования водородных связей, а также путем поперечного сшивания целлюлозы и хитозана, с образованием основания Шиффа. Использование хитозана в качестве электролита для обработки хлопковых волокон анионными красителями вместо большого количества солей, экранирующих поверхностный заряд хлопка, снижает экологическую нагрузку на сточные воды, сокращая загрязнение рек и ручьев [32]. Обработка хлопчатобумажной ткани хитозаном не только сохраняет интенсивность цвета при многократном изгибе, увеличивая сопротивление к истираемости поверхности, но и сохраняет жесткость и прочность на разрыв [33].

В том случае, если текстильные материалы предназначены для использования в специальных целях: в медицине или биотехнологии, покрытие из хитозана способно выполнять роль носителя биологически активных соединений, которые

придают необходимую биологическую активность тканям или нетканым материалам.

Самым известным и простым отделочным процессом придания текстилю на основе хлопка антимикробных свойств, является его модификации наночастицами серебра. Наночастицы серебра зарекомендовали себя в качестве антимикробного реагента за счет ряда свойств, которые включают высокую удельную площадь поверхности и высокую активность против широкого спектра патогенов. Однако существуют опасения, что наночастицы Ag могут представлять риск для здоровья и влекут целый ряд экологических проблем [34]. В ходе исследований было установлено, что токсичность наносеребра вызвана отдельными ионами Ag^+ , перешедшими в раствор из коллоидных частиц, и сильно зависит от их концентрации [35]. Вышеперечисленные проблемы вызывают некоторое беспокойство в текстильной хлопковой промышленности, ограничивая применение серебряных наночастиц учеными и инженерами [36].

Для повышения адгезии между наночастицами серебра и поверхностью хлопкового волокна в последнее десятилетие было описано множество стратегий [37]. Наибольшее распространение получило использование полимерных связующих, поскольку они могут сочетать различные функциональные группы в одной полимерной цепи для выполнения двух задач одновременно: связывания с хлопковой тканью и иммобилизации наночастиц серебра. Однако следует учитывать тот факт, что наночастицы имеют большую удельную поверхность и высокую поверхностную энергию, вследствие чего они склонны к самоагрегации в процессе нанесения покрытия. Как вытекающий недостаток: более крупные агрегированные наночастицы легче удаляются с поверхности волокна.

Поэтому важно учитывать, как их иммобилизацию, так и контролировать размер и дисперсию [38].

Аминогруппы хитозана способны образовывать координационные связи с наночастицами серебра, однако образование ковалентных связей с хлопковыми волокнами затруднено. Было предпринято множество попыток связать хитозановые цепи с поверхностью хлопка с помощью плазменной обработки, сшивки, окисления или травления поверхности. Но в большинстве этих методов обработки используются токсичные химические вещества или сложные процессы, несущие существенную экологическую нагрузку [39]. Решением проблемы обработки хлопка с целью придания антимикробной активности (рисунок 2) является покрытие коллоидным раствором, содержащим наночастицы серебра и карбоксиметилхитозан в качестве стабилизатора.



Рисунок 2 — Антимикробное действие хитозанового покрытия на текстильный материал, содержащего наночастицы серебра

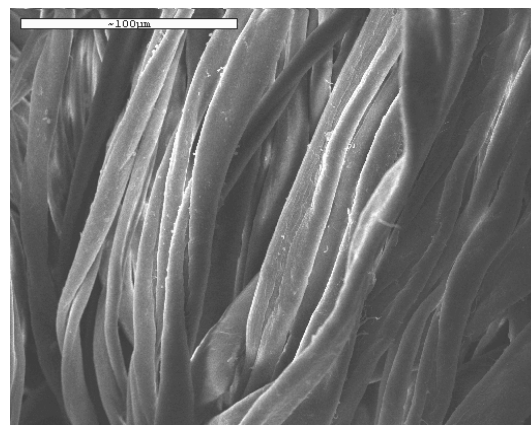
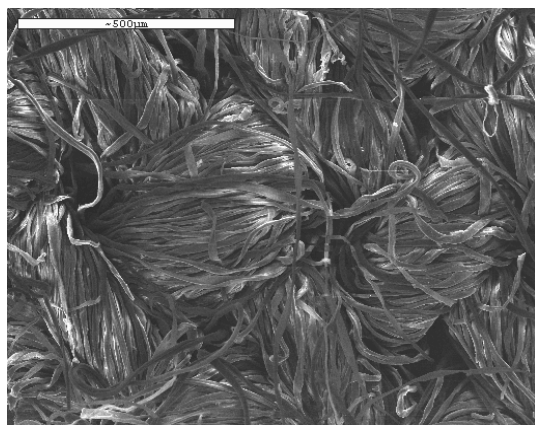
Наличие как amino-, так и карбоксильных групп в цепи карбоксиметилхитозана способствует образованию координационных связей с наночастицами серебра и взаимодействует с гидроксильными группами целлюлозы, значительно увеличивая антибактериальный эффект против множества штаммов болезнетворных микроорганизмов [38].

Хитозан, а тем более его производные, частично растворимы в воде даже в

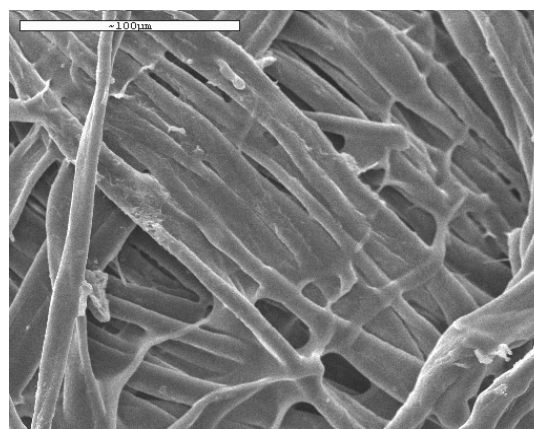
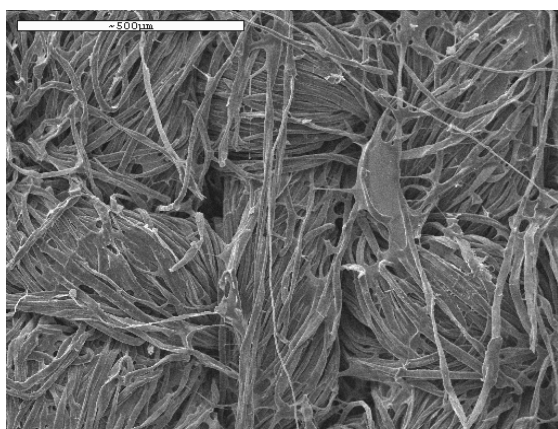
слабокислых средах, поэтому для расширения pH-области эксплуатации биологически активных материалов в состав аппретирующих растворов хитозана кроме антимикробных соединений вводят сшивающие реагенты. Сшивающие реагенты для получения на основе хитозана нетоксичных и сорбционно-активных материалов, а также дополнительной их функционализации с возможностью реализации не только ковалентных, но и ионных взаимодействий, представляют собой 2,4-производные 3-оксаглутарового альдегида (2,2'-оксидиацетальдегида) [40]. В нашей работе [41] показана возможность использования реакции сшивки хитозана или сульфата хитозана глутаровым альдегидом для получения ферментсодержащих салфеток и волокнистых биокатализаторов.

Получены образцы с высокой стабильностью, сохраняющие до 70–100% активности нативного фермента. В работе авторов статьи [42] показана эффективность применения биокатализатора, содержащего органофосфатгидролазу для детоксикации фосфорорганических нейротоксинов (Рисунок 3).

Исследования в области создания текстиля медицинского назначения привели к прогрессу в области направленной модификации материалов, которые широко используются в качестве средств для ухода за ранами. В настоящее время широкое распространение получили текстильные раневые повязки с многофункциональным хитозановым покрытием, обеспечивающим биосовместимость, нетоксичность, эффективную сорбцию раневого экссудата.



а)



б)

Рисунок 3 — Микрофотография поверхности образца бязи (а) и бязи, обработанной гелеобразующей композицией на основе CX (б) [42].

Наиболее важные области применения хитозана в медицинском текстиле включают: антимикробную, антиодорную, коагулянтную, антистатическую и устойчивую к образованию складок отделку. Экологически чистый полисахарид хитозан используется в медицинском текстиле при отделке раневых повязок, пластырей, шовных нитей, нетканых материалов, благодаря его способности ускорять процесс регенерации ран, повышать свертываемость крови и обеспечивать длительный антибактериальный эффект [43].

В случае серьезных кожных повреждений, вызванных нарушением целостности кровеносных сосудов, необходимо остановить потерю крови до наступления шока или возможной смерти, например, с помощью процесса, называемого коагуляцией. Согласно исследованиям, хитозан обладает коагулянтным действием благодаря наличию положительного заряда, который может взаимодействовать с отрицательным поверхностным зарядом клеток крови. Таким образом, эритроциты образуют сгусток на ране, предотвращающий потерю крови [44].

Заключение

Медицинский текстиль является одним из наиболее быстро развивающихся секторов индустрии технического текстиля по сравнению с другими областями. В последние годы придание антимикробных свойств текстильным материалам является актуальной задачей благодаря своему потенциалу для снижения распространения инфекции в медицинских учреждениях, учреждениях здравоохранения, местах большого скопления людей. Антимикробные свойства могут повысить эксплуатационные характеристики и срок службы текстильных товаров массового потребления.

Хитозан зарекомендовал себя в качестве отделочного агента, обеспечивающего

бактериостатическую активность различного рода текстильных материалов. Дополнительно хитозан обладает рядом других уникальных свойств: биосовместимостью, отсутствием токсичности и аллергенности, неканцерогенностью, воздухопроницаемостью. Хитозан уже широко используются для изготовления и отделки различных материалов и медицинского текстиля. Кроме того, наличие свободных аминогрупп позволяет проводить специфические модификации. Благодаря особенностям химического строения и структуры хитозан и его производные имеют хорошие перспективы использования в качестве антимикробных, антикоагулянтных, кровеостанавливающих, антистатических и улучшающих окраску покрытий текстильных материалов на основе разных типов волокон.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Husain, Q. Potential applications of the oxidoreductive enzymes in the decolorization and detoxification of textile and other synthetic dyes from polluted water: A review. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2006, v. 26(4), pp. 201–221.

DOI: 10.1080/07388550600969936

[2]. Hirsch T. et al. Antiseptics in surgery. *Eplasty*, 2010, vol. 10.

[3]. Pandey H. et al. Controlled drug release characteristics and enhanced antibacterial effect of graphene nanosheets containing gentamicin sulfate. *Nanoscale*, 2011, vol. 3, № 10, pp. 4104–4108.

DOI: 10.1039/C1NR10661A

[4]. Jia Z. et al. Synthesis and antibacterial activities of quaternary ammonium salt of chitosan. *Carbohydrate research*, 2001, vol. 333, № 1, pp. 1–6.

DOI: 10.1016/S0008-6215(01)00112-4

- [5]. Liu Y. et al. Excellent antimicrobial properties of mesoporous anatase TiO₂ and Ag/TiO₂ composite films. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, vol. 114, № 1-3, pp. 431-439.
DOI: 10.1016/j.micromeso.2008.01.032
- [6]. Wang L. et al. The promotion of antimicrobial activity on silicon substrates using a “click” immobilized short peptide. *Chemical Communications*, 2014, vol. 50, №. 8, pp. 975-977. DOI: 10.1039/c3cc47922f
- [7]. Ng V. W. L. et al. Antimicrobial hydrogels: A new weapon in the arsenal against multidrug-resistant infections. *Advanced drug delivery reviews*, 2014, vol. 78, pp. 46-62. DOI: 10.1016/j.addr.2014.10.028
- [8]. Sahariah P., Masson M. Antimicrobial chitosan and chitosan derivatives: a review of the structure-activity relationship. *Biomacromolecules*, 2017, vol. 18, № 11, pp. 3846-3868
DOI: 10.1021/acs.biomac.7b01058
- [9]. Lim, S.-H., & Hudson, S. M. Review of Chitosan and Its Derivatives as Antimicrobial Agents and Their Uses as Textile Chemicals. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 2003, vol. 43(2), pp. 223-269. DOI: 10.1081/MC-120020161
- [10]. Перминов П.А., Кильдеева Н.Р., Тимофеева Л.М и др. *Химия и химическая технология*, 2007, Т. 50(3), С. 53.
- [11]. Ravi Kumar, M. N. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*, 2000, vol. 46(1), pp. 1-27.
DOI: 10.1016/S1381-5148(00)00038-9
- [12]. Kong M, Chen XG, Xing K, Park HJ. Antimicrobial properties of chitosan and mode of action: a state of the art review. *Int J. Food Microbiol*, 2010, vol. 144, pp. 51-63.
DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2010.09.012
- [13]. Piron, E., Accominotti, M., & Domard, A. Interaction between Chitosan and Uranyl Ions. Role of Physical and Physicochemical Parameters on the Kinetics of Sorption. *Langmuir*, 1997, vol. 13(6), pp. 1653-1658. DOI: 10.1021/la960765d
- [14]. Soares, L.S.; Perim, R.B.; de Alvarenga, E.S.; Guimarães, L.M.; Teixeira, A.V.N.C.; Coimbra, J.S.D.R.; de Oliveira, E.B. Insights on physicochemical aspects of chitosan dispersion in aqueous solutions of acetic, glycolic, propionic or lactic acid. *Int. J. Biol. Macromol*, 2019, vol. 128, p. 140-148. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.01.106
- [15]. Rathke, T.; Hudson, S. Review of chitin and chitosan as fiber and film former. *J. Macromol. Sci. R. M. C.*, 1994, vol. 34(3), pp. 375-437.
- [16]. Tsai, G.-J.; Su, W.-H. Antibacterial activity of shrimp chitosan against *Escherichia coli*. *J. Food Protect*, 1999, vol. 62(3), pp. 239-243.
DOI: 10.1080/15321799408014163
- [17]. Jeon, Y.-J.; Kim, S.-K. Production of chitoologosaccharides using an ultrafiltration membrane reactor and their antibacterial activity. *Carbohydr. Polym*, 2000, vol. 41, pp. 133-141.
DOI: 10.1016/S0144-8617(99)00084-3
- [18]. Водякова М.А., Касаткина М.А., Кильдеева Н.Р., Марквичева Е.А. Композиционные ковалентно сшитые гидрогели на основе хитозана и гиалуроновой кислоты для тканевой инженерии. *XXIX Зимняя Молодежная Научная Школа «Перспективные направления физико-химической биологии и биотехнологии»*, 2017. С. 162
- [19]. Kong M. et al. Antimicrobial properties of chitosan and mode of action: a state of the art review. *International journal of food microbiology*, 2010, vol. 144, № 1, pp. 51-63.
DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2010.09.012

- [20]. Куликов, С. Н., Хайруллин, Р. З. Влияние структуры на биоцидные свойства хитозанового полимера. *Вестник Казанского технологического университета*, (2016), 19 (6), с. 152–155.
- [21]. Чернышова Е. Б. Модификация пленочных материалов на основе хитозана низкомолекулярными и полимерными альдегидами: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук (02.00.06). / Е. Б. Чернышова. // Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» — Волгоград, 2018. 95 с.
- [22]. J., Wu, Y., Zhao, L. Antibacterial activity and mechanism of chitosan with ultra-high molecular weight. *Carbohydr. Polym.*, 2016, vol. 148, pp. 200–205. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.04.025
- [23]. Sebti, I., Martial-Gros, A., Carnet-Pantiez, A., Grelier, S., & Coma, V. Chitosan polymer as bioactive coating and film against *Aspergillus niger* contamination. *Journal of Food Science*, 2005, v. 70(2), pp. 100–M104. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2005.tb07098.x
- [24]. Möller, H., Grelier, S., Pardon, P., & Coma, V. Antimicrobial and physicochemical properties of chitosan–HMPC based films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, vol. 52, pp. 6585–6591. DOI: 10.1021/jf0306690
- [25]. Hadwiger L. A., Kendra D. F., Friszensky B. W., Wagoner W. Chitosan both activates genes in plants and inhibits RNA synthesis in fungi. In *Chitin in Nature and Technology*; Muzzarelli R., Jeuniaux C., Gooday G. W., Eds.; Plenum Press: New York, 1986, pp. 209–214. DOI: 10.1007/978-1-4613-2167-5_28
- [26]. Ferrero, F., Periolatto, M. Antimicrobial finish of textiles by chitosan UV curing. *J. Nanosci Nanotechnol*, 2012, vol. 12, pp. 4803–4810. DOI: 10.1166/jnn.2012.4902
- [27]. Begin, A.; Van Calsteren, M.R. Antimicrobial films produced from chitosan. *Int. J. Biol. Macromol*, 1999, vol. 26, pp. 63–67. DOI: 10.1016/s0141-8130(99)00064-1
- [28]. Shin, Y.; Yoo, D.I.; Jang, J. Molecular weight effect on antimicrobial activity of chitosan treated cotton fabrics. *J. Appl. Polym. Sci*, 2001, vol. 80, pp. 2495–2501. DOI: 10.1002/app.1357
- [29]. Shin, Y.; Min, K.; Kim, H.-K. Antimicrobial finishing of polypropylene nonwoven fabric by treatment with chitosan. In *Advances in Chitin Science*, Domard, A., Roberts, G. A. F., Varum, K. M., Eds.; Jacques Andre´ Publisher: Lyon, France, 1997, vol. II, pp. 771–778.
- [30]. M. D. Teli, Javed Sheikh, Extraction of chitosan from shrimp shells waste and application in antibacterial finishing of bamboo rayon, *Int. J. Biol. Macromol*, 2012, vol. 50, pp. 1195–1200. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2012.04.003
- [31]. J. Shao, Y. Yang, Q. Zhong, Studies on preparation of oligoglucosamine by oxidative degradation under microwave irradiation. *Polym. Degrad. Stab*, 2003, vol. 82, pp. 395–398. DOI: 10.1016/S0141-3910(03)00177-0
- [32]. Schlaeppi, F. Optimizing textile wet processes to reduce environmental impact. *Text. Chem. Color*, 1998, vol. 30(4), pp. 19–26.
- [33]. Shin, Y.; Yoo, D.I. Use of chitosan to improve dyeability of DP finished cotton (I). *J. Korean Fiber Soc*, 1995, vol. 32 (5), pp. 520–526.
- [34]. Hernández-Arteaga A. et al. Diagnosis of breast cancer by analysis of sialic acid concentrations in human saliva by surface-enhanced Raman spectroscopy of silver

nanoparticles. *Nano Research*, 2017, vol. 10, № 11, pp. 3662–3670.

DOI: 10.1007/s12274-017-1576-5

[35]. Parham S. et al. In Situ Synthesis of Silver Nanoparticles for Ag-NP/Cotton Nanocomposite and Its Bactericidal Effect. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2017, vol. 64, № 11, pp. 1286–1293.

DOI: 10.1002/jccs.201700157

[36]. Limpiteprakan P. et al. Release of silver nanoparticles from fabrics during the course of sequential washing. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, vol. 23, № 22, pp. 22810–22818.

DOI: 10.1007/s11356-016-7486-3

[37]. He S. et al. Flexible and highly conductive Ag/G-coated cotton fabric based on graphene dipping and silver magnetron sputtering. *Cellulose*, 2018, vol. 25, №. 6, pp. 3691–3701.

DOI: 10.1007/s10570-018-1821-4

[38]. Xu Q. B. et al. One-pot fabrication of durable antibacterial cotton fabric coated with silver nanoparticles via carboxymethyl chitosan as a binder and stabilizer. *Carbohydrate polymers*, 2019, vol. 204, pp. 42–49.

DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.09.089

[39]. Dechojarassri D. et al. Adsorption and desorption behaviors of cesium on rayon fibers coated with chitosan immobilized with Prussian blue. *International journal of biological macromolecules*, 2017, vol. 104, pp. 1509–1516.

DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.03.056

[40]. Михайлов С. Н. и др. Новые сшивающие реагенты для получения биосовместимых материалов на основе хитозана. — 2011.

[41]. Кильдеева Н.Р., Касаткина М.А. Способ получения пленок на основе хитозана с использованием ионных сшивающих реагентов : пат. 2586697 РФ : МПК C08J 5/18; патентообладатель ФГБОУ ВПО МГУДТ. — №2014151870/05; заяв. нл. 22.12.2014 ; опубл. 10.06.2016, Бюл. № 16. — 8 с.

[42]. Efremenko E., Peregudov A., Kildeeva N., Perminov P., Varfolomeyev S. New enzymatic immobilized biocatalysts for detoxification of organophosphorus compounds. *Biocatalysis and Biotransformation*, 2005, vol. 23 (2), pp. 103–108.

DOI: 10.1080/10242420500132474

[43]. Shirvan A. R., Shakeri M., Bashari A. Recent advances in application of chitosan and its derivatives in functional finishing of textiles. *The impact and prospects of green chemistry for textile technology*, 2019, pp. 107–133.

DOI: 10.1016/B978-0-08-102491-1.00005-8

[44]. Li T. T. et al. Highly absorbent antibacterial hemostatic dressing for healing severe hemorrhagic wounds. *Materials*, 2016, v. 9, № 9, pp. 793. DOI: 10.3390/ma9090793

Калугина Дарья Сергеевна — студент, кафедра Химии и технологии полимерных материалов и нанокомпозитов, Российский государственный университет имени А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) (Российская Федерация, 119071, Москва, Малая Калужская ул., д. 1).

Захарова Василина Александровна — аспирант, ассистент преподавателя кафедры Химии и технологии полимерных материалов и нанокомпозитов, Российский государственный университет имени А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) (Российская Федерация, 119071, Москва, Малая Калужская ул., д. 1).

Кильдеева Наталия Рустемовна — д-р хим. наук, заведующая кафедрой Химии и технологии полимерных материалов и нанокompозитов, Российский государственный университет имени А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) (Российская Федерация, 119071, Москва, Малая Калужская ул., д. 1).

The use of chitosan to impart antimicrobial activity to textile materials

D. S. Kalugina^{*}, V. A. Zakharova^{*,1}, N. R. Kildeeva^{*}

^{*} *The Kosygin State University of Russia, Moscow, Russia*

Abstract

In the current situation of the general pandemic, the article reviews and analyzes new developments and already existing technological solutions in the field of modification of textile materials by coating, with a pronounced antimicrobial effect. The advantages of the biodegradable polysaccharide chitosan, which has its own antibacterial activity, are considered in the article as an alternative compound used at the stage of final finishing of textile materials of different nature. The peculiarities of the influence of the cationic nature of natural organic polyelectrolyte solutions possessing a high charge density on the fields of its applications and properties have been studied. The factors causing the biological antimicrobial activity of chitosan, its ability to impart fungicidal, bacteriostatic, antifungal and anti-allergenic properties to textile materials have been analyzed. The analysis of the mechanism of microbes inhibition by chitosan due to electrostatic interaction of positively charged polysaccharide with negatively charged surface of many fungi and bacteria with their subsequent destruction is carried out. The prospects for using chitosan as an antimicrobial, anticoagulant, blood-stopping, antistatic and color-enhancing coating of textile materials based on different types of fibers are considered. In addition, the authors provide a number of research results in the field of imparting soft aseptic properties to textiles, reducing the risk of adverse toxic effects and reducing the ecological burden on the environment.

Keywords

Chitosan, antimicrobial properties, textiles, textiles finishing.

¹ *Corresponding author*

Email: vasilinaqss@gmail.com

REFERENCES

- [1]. Husain, Q. Potential applications of the oxidoreductive enzymes in the decolorization and detoxification of textile and other synthetic dyes from polluted water: A review. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2006, v. 26(4), pp. 201–221. DOI: 10.1080/07388550600969936
- [2]. Hirsch T. et al. Antiseptics in surgery. *Eplasty*, 2010, vol. 10.
- [3]. Pandey H. et al. Controlled drug release characteristics and enhanced antibacterial effect of graphene nanosheets containing gentamicin sulfate. *Nanoscale*, 2011, vol. 3, № 10, pp. 4104–4108. DOI: 10.1039/C1NR10661A
- [4]. Jia Z. et al. Synthesis and antibacterial activities of quaternary ammonium salt of chitosan. *Carbohydrate research*, 2001, vol. 333, № 1, pp. 1–6. DOI: 10.1016/S0008-6215(01)00112-4
- [5]. Liu Y. et al. Excellent antimicrobial properties of mesoporous anatase TiO₂ and Ag/TiO₂ composite films. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, vol. 114, № 1–3, pp. 431–439. DOI: 10.1016/j.micromeso.2008.01.032
- [6]. Wang L. et al. The promotion of antimicrobial activity on silicon substrates using a “click” immobilized short peptide. *Chemical Communications*, 2014, vol. 50, №. 8, pp. 975–977. DOI: 10.1039/c3cc47922f
- [7]. Ng V. W. L. et al. Antimicrobial hydrogels: A new weapon in the arsenal against multidrug-resistant infections. *Advanced drug delivery reviews*, 2014, vol. 78, pp. 46–62. DOI: 10.1016/j.addr.2014.10.028
- [8]. Sahariah P., Masson M. Antimicrobial chitosan and chitosan derivatives: a review of the structure–activity relationship. *Biomacromolecules*, 2017, vol. 18, № 11, pp. 3846–3868. DOI: 10.1021/acs.biomac.7b01058
- [9]. Lim, S.-H., & Hudson, S. M. Review of Chitosan and Its Derivatives as Antimicrobial Agents and Their Uses as Textile Chemicals. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 2003, vol. 43(2), pp. 223–269. DOI: 10.1081/MC-120020161
- [10]. Perminov P.A., Kildeeva N.R., Timofeeva L.M. et al. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Chemistry and chemical technology.], 2007, vol. 50(3), pp. 53. (In Russ.)
- [11]. Ravi Kumar, M. N. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*, 2000, vol. 46(1), pp. 1–27. DOI: 10.1016/S1381-5148(00)00038-9
- [12]. Kong M, Chen XG, Xing K, Park HJ. Antimicrobial properties of chitosan and mode of action: a state of the art review. *Int J. Food Microbiol*, 2010, vol. 144, pp. 51–63. DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2010.09.012
- [13]. Piron, E., Accominotti, M., & Domard, A. Interaction between Chitosan and Uranyl Ions. Role of Physical and Physicochemical Parameters on the Kinetics of Sorption. *Langmuir*, 1997, vol. 13(6), pp. 1653–1658. DOI: 10.1021/la960765d
- [14]. Soares, L.S.; Perim, R.B.; de Alvarenga, E.S.; Guimarães, L.M.; Teixeira, A.V.N.C.; Coimbra, J.S.D.R.; de Oliveira, E.B. Insights on physicochemical aspects of chitosan dispersion in aqueous solutions of acetic, glycolic, propionic or lactic acid. *Int. J. Biol. Macromol*, 2019, vol. 128, p. 140–148. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.01.106
- [15]. Rathke, T.; Hudson, S. Review of chitin and chitosan as fiber and film former. *J. Macromol. Sci. R. M. C.*, 1994, vol. 34(3), pp. 375–437.

[16]. Tsai, G.-J.; Su, W.-H. Antibacterial activity of shrimp chitosan against *Escherichia coli*. *J. Food Protect*, 1999, vol. 62(3), pp. 239–243.

DOI: 10.1080/15321799408014163

[17]. Jeon, Y.-J.; Kim, S.-K. Production of chitoologosaccharides using an ultrafiltration membrane reactor and their antibacterial activity. *Carbohydr. Polym*, 2000, vol. 41, pp. 133–141.

DOI: 10.1016/S0144-8617(99)00084-3

[18]. Vodyakova M.A., Kasatkina M.A., Kildeeva N.R., Markvicheva E.A. Kompozitsionnyye kovalentno sshityye gidrogeli na osnove khitozana i gialuronovoy kisloty dlya tkanevoy inzhenerii [Composite covalently cross-linked hydrogels based on chitosan and hyaluronic acid for tissue engineering]. *XXIX Zimnyaya Molodezhnaya Nauchnaya Shkola «Perspektivnyye napravleniya fiziko-khimicheskoy biologii i biotekhnologii»* [XXIX Winter Youth Scientific School "Perspective directions of physical and chemical biology and biotechnology"], 2017, p. 162 (In Russ.)

[19]. Kong M. et al. Antimicrobial properties of chitosan and mode of action: a state of the art review. *International journal of food microbiology*, 2010, vol. 144, № 1, pp. 51–63.

DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2010.09.012

[20]. Kulikov, S. N., Khairullin, R. Z. Vliyaniye struktury na biotsidnyye svoystva khitozanovogo polimera. [Influence of structure on biocidal properties of chitosan polymer]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], (2016), 19 (6), pp. 152–155. (In Russ.)

[21]. Chernyshova E.B. Modifikatsiya plenochnykh materialov na osnove khitozana nizkomolekulyarnymi i polimernymi al'degidami: avtoreferat dissertatsii na soiskaniye

uchenoy stepeni kandidata khimicheskikh nauk (02.00.06). [Modification of film materials based on chitosan with low molecular weight and polymeric aldehydes: abstract of the dissertation for the degree of candidate of chemical sciences (02.00.06).] / E. B. Chernyshov. Federal'noye gosudarstvennoye byudzhethnoye obrazovatel'noye uchrezhdeniye vysshego obrazovaniya «Volgogradskiy gosudarstvennyy tekhnicheskyy universitet» [Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Volgograd State Technical University"] – Volgograd, 2018. 95 p. (In Russ.)

[22]. J., Wu, Y., Zhao, L. Antibacterial activity and mechanism of chitosan with ultra high molecular weight. *Carbohydr. Polym.*, 2016, vol. 148, pp. 200–205. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.04.025

[23]. Sebti, I., Martial-Gros, A., Carnet-Pantiez, A., Grelier, S., & Coma, V. Chitosan polymer as bioactive coating and film against *Aspergillus niger* contamination. *Journal of Food Science*, 2005, v. 70(2), pp. 100–M104. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2005.tb07098.x

[24]. Möller, H., Grelier, S., Pardon, P., & Coma, V. Antimicrobial and physicochemical properties of chitosan–HMPC based films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, vol. 52, pp. 6585–6591. DOI: 10.1021/jf0306690

[25]. Hadwiger L. A., Kendra D. F., Fris-tensky B. W., Wagoner W. Chitosan both activates genes in plants and inhibits RNA synthesis in fungi. In *Chitin in Nature and Technology*; Muzzarelli R., Jeuniaux C., Gooday G. W., Eds.; Plenum Press: New York, 1986, pp. 209–214.

DOI: 10.1007/978-1-4613-2167-5_28

[26]. Ferrero, F., Periolatto, M. Antimicrobial finish of textiles by chitosan UV curing. *J. Nanosci Nanotechnol*, 2012, vol. 12, pp. 4803–4810. DOI: 10.1166/jnn.2012.4902

- [27]. Begin, A.; Van Calsteren, M.R. Antimicrobial films produced from chitosan. *Int. J. Biol. Macromol.*, 1999, vol. 26, pp. 63–67. DOI: 10.1016/s0141-8130(99)00064-1
- [28]. Shin, Y.; Yoo, D.I.; Jang, J. Molecular weight effect on antimicrobial activity of chitosan treated cotton fabrics. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, vol. 80, pp. 2495–2501. DOI: 10.1002/app.1357
- [29]. Shin, Y.; Min, K.; Kim, H.-K. Antimicrobial finishing of polypropylene nonwoven fabric by treatment with chitosan. In *Advances in Chitin Science*, Domard, A., Roberts, G. A. F., Varum, K. M., Eds.; Jacques Andre' Publisher: Lyon, France, 1997, vol. II, pp. 771–778.
- [30]. M. D. Teli, Javed Sheikh, Extraction of chitosan from shrimp shells waste and application in antibacterial finishing of bamboo rayon, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2012, vol. 50, pp. 1195–1200. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2012.04.003
- [31]. J. Shao, Y. Yang, Q. Zhong, Studies on preparation of oligoglucosamine by oxidative degradation under microwave irradiation. *Polym. Degrad. Stab.*, 2003, vol. 82, pp. 395–398. DOI: 10.1016/S0141-3910(03)00177-0
- [32]. Schlaeppli, F. Optimizing textile wet processes to reduce environmental impact. *Text. Chem. Color*, 1998, vol. 30(4), pp. 19–26.
- [33]. Shin, Y.; Yoo, D.I. Use of chitosan to improve dyeability of DP finished cotton (I). *J. Korean Fiber Soc.*, 1995, vol. 32 (5), pp. 520–526.
- [34]. Hernández-Arteaga A. et al. Diagnosis of breast cancer by analysis of sialic acid concentrations in human saliva by surface-enhanced Raman spectroscopy of silver nanoparticles. *Nano Research*, 2017, vol. 10, № 11, pp. 3662–3670. DOI: 10.1007/s12274-017-1576-5
- [35]. Parham S. et al. In Situ Synthesis of Silver Nanoparticles for Ag-NP/Cotton Nanocomposite and Its Bactericidal Effect. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2017, vol. 64, № 11, pp. 1286–1293. DOI: 10.1002/jccs.201700157
- [36]. Limpiteeprakan P. et al. Release of silver nanoparticles from fabrics during the course of sequential washing. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, vol. 23, № 22, pp. 22810–22818. DOI: 10.1007/s11356-016-7486-3
- [37]. He S. et al. Flexible and highly conductive Ag/G-coated cotton fabric based on graphene dipping and silver magnetron sputtering. *Cellulose*, 2018, vol. 25, №. 6, pp. 3691–3701. DOI: 10.1007/s10570-018-1821-4
- [38]. Xu Q. B. et al. One-pot fabrication of durable antibacterial cotton fabric coated with silver nanoparticles via carboxymethyl chitosan as a binder and stabilizer. *Carbohydrate polymers*, 2019, vol. 204, pp. 42–49. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.09.089
- [39]. Dechojarassri D. et al. Adsorption and desorption behaviors of cesium on rayon fibers coated with chitosan immobilized with Prussian blue. *International journal of biological macromolecules*, 2017, vol. 104, pp. 1509–1516. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.03.056
- [40]. Mikhailov S. N. et al. Novyye sshivayushchiye reagenty dlya polucheniya biosovmestimyykh materialov na osnove khitozana [New cross-linking reagents for obtaining biocompatible materials based on chitosan]. – 2011. (In Russ.)
- [41]. Kildeeva N.R., Kasatkina M.A. Sposob polucheniya plenok na osnove khitozana s ispol'zovaniyem ionnykh sshivayushchikh reagentov [Method for producing films based on chitosan using ionic cross-linking reagents]: Pat. 2586697 RF : IPC C08J 5/18;

patentoobladatel' FGBOU VPO MGUDT [Patent holder FGBOU VPO MGUDT]. - No. 2014151870/05; application nl. 12/22/2014; publ. 06/10/2016, Bull. No. 16. - 8 p. (In Russ.)

[42]. Efremenko E., Peregudov A., Kildeeva N., Perminov P., Varfolomeyev S. New enzymatic immobilized biocatalysts for detoxification of organophosphorus compounds. *Biocatalysis and Biotransformation*, 2005, vol. 23 (2), pp. 103–108.

DOI: 10.1080/10242420500132474

[43]. Shirvan A. R., Shakeri M., Bashari A. Recent advances in application of chitosan and its derivatives in functional finishing of textiles. *The impact and prospects of green chemistry for textile technology*, 2019, pp. 107-133.

DOI: 10.1016/B978-0-08-102491-1.00005-8

[44]. Li T. T. et al. Highly absorbent antibacterial hemostatic dressing for healing severe hemorrhagic wounds. *Materials*, 2016, v. 9, № 9, pp. 793. DOI: 10.3390/ma9090793

Kalugina D. S. — Student, Department of Chemistry and Technology of Polymeric Materials and Nanocomposites, The Kosygin State University of Russia (Malaya Kaluzhskaya st., 1, Moscow, 119071, Russian Federation).

Zakharova V. A. — Postgraduate student, assistant lecturer, Department of Chemistry and Technology of Polymeric Materials and Nanocomposites, The Kosygin State University of Russia (Malaya Kaluzhskaya st., 1, Moscow, 119071, Russian Federation).

Kildeeva N. R. — Dr. Sc. (Chem.), Professor, Head of the Department of Chemistry and Technology of Polymeric Materials and Nanocomposites, The Kosygin State University of Russia (Malaya Kaluzhskaya st., 1, Moscow, 119071, Russian Federation).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Применение хитозана для придания антимикробной активности текстильным материалам / Д. С. Калугина, В. А. Захарова, Н. Р. Кильдеева // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2. № 1. С. 50 – 65.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-1-50-65

Please cite this article as:

Kalugina D. S., Zakharova V. A., Kildeeva N. R. The use of chitosan to impart antimicrobial activity to textile materials. *Industrial processes and Technologies*, 2022, vol. 2., no. 1, pp. 50 – 65

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-1-50-65

УДК 66.047.7 : 661.152.5

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-1-66-77

Разработка процессов и технологий получения порошков и гранул микроэлементов методами распылительной сушки и окатывания на тарельчатом грануляторе

В. И. Назаров^{*,**}, Д. А. Макаренков^{*,***,1}, А. П. Попов^{*}, Г. Р. Афлятунова^{*},
Н. Ю. Трубачев^{*}

^{*} НИЦ «Курчатовский институт» — ИРЕА, Москва, Россия

^{**} МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Россия

^{***} Московский политехнический университет, Москва, Россия

Аннотация

Приведены экспериментальные данные по получению порошков из растворов микроэлементов в хелатной форме на распылительной сушилке и даны режимные параметры ее работы. Рассмотрена конструкция распылительной сушилки. Определены технологические параметры процесса сушки при различных сочетаниях расходов жидкости и сушильного агента. Получены результаты исследования структуры и гранулометрического состава порошков и определены условия сохраняемости микроэлементов в комплексной форме. Представлен механизм перехода капли раствора при сушке в полую сферу. Рассмотрены особенности процесса получения гранулированных микроэлементов в хелатной форме на минеральных носителях. Объектами исследования выбраны: водный раствор хелата меди, минеральные носители (известняк, гидроксид магния и фосфоритная мука). Приведена конструкция тарельчатого гранулятора.

Установлено, что гранулирование на тарельчатом грануляторе лучше проводить в динамическом режиме. Полученные гранулы обладают высокой прочностью, не слеживаются и сохраняют комплекс хелатов при длительном хранении.

Ключевые слова

Распылительная сушка, тарельчатый гранулятор, микроэлементы, хелаты, порошки, гранулы, минеральный носитель.

Введение

В агрокомплексе для повышения урожайности сельскохозяйственных культур, усвояемости элементов питания и улучшения плодородия почв наряду с минеральными и органическими удобрениями применяют микроэлементы в хелатной форме (МХФ). Практическое значение имеют

микроэлементы, которых обычно не хватает в почве. При этом необходимо соблюдать оптимальные соотношения между макро- и микроэлементами. Следует учитывать вопросы качества улучшения питания растений, повышения их устойчивости к неблагоприятным факторам, а также

¹ Для переписки

Email: makarenkovd@mail.ru

фактор ввода МХФ в жидком, порошкообразном или гранулированном виде.

Рассмотрим основные свойства некоторых микроэлементов.

Железо (Fe) играет ключевую роль в синтезе хлорофилла. Оно участвует в фиксации атмосферного азота, в обмене углеводов, белков, ауксинов, серы и восстанавливает нитриты до аммиака. Недостаток железа приводит к пожелтению листьев, и растение гибнет.

Медь (Cu) ускоряет образование углеводов, белков, жиров и витамина С, а также повышает интенсивность дыхания растений и фотосинтез. При этом повышается морозо- и засухоустойчивость, усиливается стойкость к заболеваниям и ускоряется образование плодов. Недостаток меди ухудшает опыление растений и приводит к полеганию злаковых культур.

Цинк (Zn) увеличивает содержание сахарозы, крахмала и белков, витамина С, активирует фитогормон АУК, усиливает рост корневой системы, повышает вододерживающую способность, морозо- и засухоустойчивость. Недостаток цинка негативно влияет на образовании семян.

Марганец (Mn) активирует процесс фотосинтеза, уменьшает содержание нитратов в продукции, повышает содержание витамина С. Недостаток марганца ухудшает процессы обмена веществ, в частности, синтез углеводов и протеинов.

Молибден (Mo) улучшает азотный обмен и синтез белков, уменьшает содержание нитратов. Он необходим в усвоении азота из воздуха и при синтезе нуклеиновых кислот. Ввод Мо увеличивает содержание хлорофилла, повышает интенсивность фотосинтеза и приводит к росту содержания углеводов, каротина, аскорбиновой кислоты и белка. Недостаток молибдена снижает устойчивость растений к различным заболеваниям.

Кобальт (Co) усиливает фиксацию азота, увеличивает содержание хлорофилла и каротиноидов и входит в состав витамина В₁₂. Участвует в азотном обмене, синтезе белка и нуклеиновых кислот. Он увеличивает содержание воды, особенно в засуху.

Бор (B) в боратной форме улучшает углеводный и белковый обмен, опыление и оплодотворение цветков, предотвращает появление гнили, а также усиливает отток продуктов фотосинтеза в клубни, корнеплоды и луковицы. Недостаток бора ухудшает процессы деления клеток.

Современные технологии позволили использовать биологически активные микроэлементы посредством комплексов, которые включают металлы в хелатной форме. Они имеют большую растворимость, в отличие от солей неорганических кислот. Для хелатов также нет ограничений по кислотности почв (рН).

В настоящее время наиболее перспективными для создания и применения хелатов, с биологической точки зрения, являются этилендиаминтетрауксусная (ЭДТА), диэтиленetriаминпентауксусная (ДТПА), дигидроксibuтилендиаминтетрауксусная (ДБТА), этилендиаминдиглутарная (ЭДГЛ), оксиэтилендифосфоновая (ОЭДФ) и нитрилтриметиленфосфоновая (НТФ) кислоты [1].

В НИЦ «Курчатовский институт» — ИРЕА разработана технология получения хелатированных микроудобрений в виде растворов, содержащих один или несколько микроэлементов [2, 3]. Концентрация микроэлементов в этих растворах составляет (2÷4) %. Для перевода микроэлементов в хелатной форме в порошок был использован метод распылительной сушки (РС). Достоинством порошков с микроэлементами в хелатной форме (ПМХФ) является возможность их дозированного использования и применения в качестве

отдельных добавок к минеральным удобрениям для повышения их эффективности в закрытых и открытых грунтах.

Научно-инжиниринговым центром ИРЕА был разработан способ получения гранулированных МХФ. Для перевода МХФ в гранулы использовали метод окатывания на тарельчатом грануляторе на минеральных носителях (МН) [4]. При гранулировании использовали водный раствор хелата меди и минеральные носители (известняк, гидроксид магния, фосфоритная мука).

Материалы и методы исследования. Для перевода раствора в порошки лучше всего использовать распылительную сушилку. Сушильные распылительные установки, как правило, используются для обезвоживания растворов веществ в химической промышленности и других отраслях при производстве сухих дисперсных материалов [5, 6]. При распылительной сушке получаемый высушенный продукт имеет высокое качество, так как при работе исключен его перегрев и не требуется дополнительного измельчения порошка. При этом начальная влажность растворов в среднем равна (90–95) %, а конечная влажность порошков составляет (3–6)%, что дает возможность исключить из технологии стадии предварительного выпаривания раствора [7].

Исследование процесса получения порошкообразных микроэлементов на хелатной основе проводилось на лабораторной распылительной сушилке (рисунок 1) в следующем диапазоне режимных параметров (таблица 1).

Подписи на рисунке 1 следующие: 1 — воздухопровод отработанного воздуха после циклона; 2 — форсунка; 3 — корпус; 4 — перистальтический насос; 5 — сенсорный экран; 6 — пусковая кнопка; 7 — манометры; 8 — компрессор; 9 — колеса с фиксаторами; 10 — основной сборник

продукта; 11 — фиксатор сборника; 12 — циклон; 13 — вспомогательный сборник; 14 — фиксатор циклона; 15 — сушильная камера; 16 — вентилятор; 17 — нагреватель воздуха; 18 — фиксатор сушильной камеры.

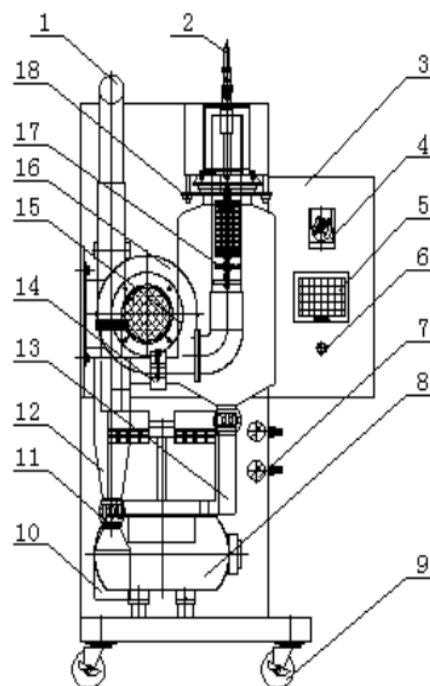


Рисунок 1 — Схема лабораторной распылительной сушилки УС-015 для получения порошков микроэлементов в хелатной форме

Таблица 1 — Режимные параметры работы лабораторной распылительной сушилки

№ п/п	Параметры процесса	Значение
1	Температура на входе в сушильную камеру $t_{вх}$, °C	200–240
2	Температура на выходе из сушильной камеры $t_{вых}$, °C	115–140
3	Производительность насоса $G_{рас}$, л/ч	0,5–1,5
4	Давление для подачи жидкости $P_{ж}$, атм	0,2–0,4
5	Производительность вентилятора $G_{в}$, м ³ /ч	20–35
6	Влагосодержание порошкообразного продукта $W_{п}$, %	2,5–4,5
7	Производительность по исходному раствору $G_{и.р.}$, л/ч	0,2–1,5

Полученные порошки исследовались на гранулометрический состав (по микрофотографиям порошков) и на содержание микроэлементов в хелатной (комплексной) форме с использованием метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ГОСТ EN 15962-2014).

Перспективным методом является получение комплекса макро- и микроэлементов вместе с гранулированными фосфорными минеральными удобрениями. В РФ производятся гранулированные сложные фосфорные минеральные удобрения типа РК, NPK, NPKS, а также органоминеральные (ОМУ). Для их получения широко используются методы окатывания в барабанных грануляторах-сушилках (БГС) и на тарельчатых грануляторах [8]. Для повышения качества минеральных удобрений в агрохимии дополнительно используются микроэлементы в хелатной форме [9].

Гранулированные хелатные микроэлементы можно получить методом окатывания на тарельчатом грануляторе. Конструкция гранулятора, способы подачи материала и связующего на днище тарели и траектория движения материала по тарели в зоне подачи связующего приведены

на рисунке 2. В состав гранулятора входят вращающаяся тарель, станина и привод. Угол наклона тарели обеспечивается с помощью регулятора. Место ввода сухой шихты и связующего определяется требованиями к гранулометрическому составу. Для получения крупных гранул материал загружают в нижнюю часть тарели, а орошение проводят в верхней части поднимающегося слоя.

Гранулы из порошкообразных материалов образуются за счёт взаимодействия частиц под действием диспергированных капель связующего. Происходит агломерация мелкодисперсных частиц за счёт адгезионных сил взаимодействия между частицами и связующим. При заданном времени пребывания материала на тарели происходит рост гранул.

Гранулирование МН вместе с микроэлементами (МЭ) осуществляли на тарельчатом грануляторе в динамическом режиме при превышении критической частоты вращения тарели и с использованием отбойных элементов [4]. В результате увеличилась используемая поверхность гранулятора до (60–70) % и повысилась интенсивность процесса гранулирования.

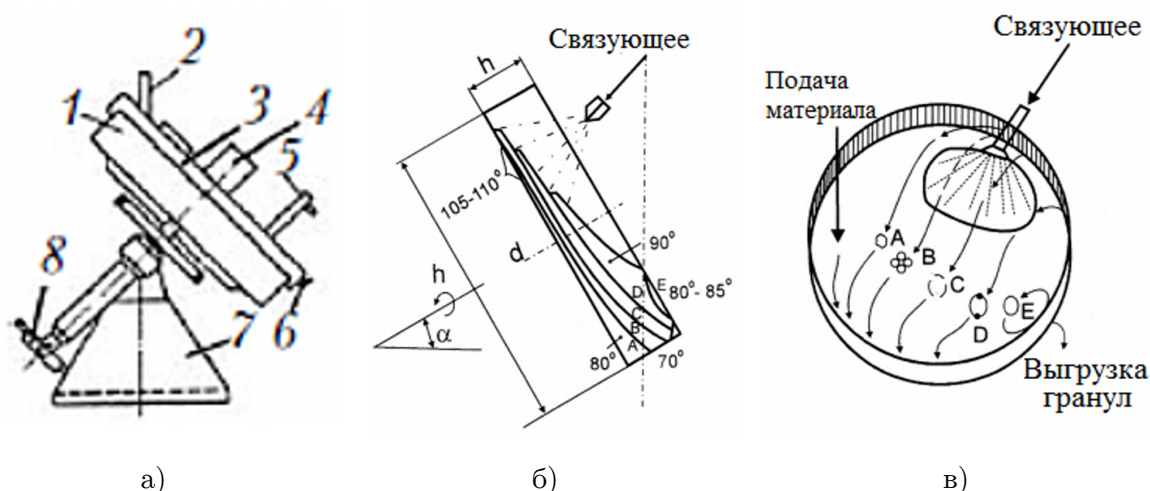


Рисунок 2 — Тарельчатый гранулятор (а) и способы подачи материала и связующего на днище тарели (б): 1 — тарель; 2 — патрубок для порошка; 3 — кожух; 4 — патрубок; 5 — патрубок для ввода связующего; 6 — патрубок для подачи гранул на сушку; 7 — станина; 8 — устройство для регулирования угла наклона тарели

При размере исходных частиц МН 100–200 мкм и частоте вращения тарелки $n = 40$ об/мин с углом наклона тарелки $\alpha = 45$ град получены плотно-прочные гранулы.

При этом массовое соотношение компонентов составило $G_{\text{МН}}:G_{\text{МЭ}}:G_{\text{Б2}} = 10:1:1$.

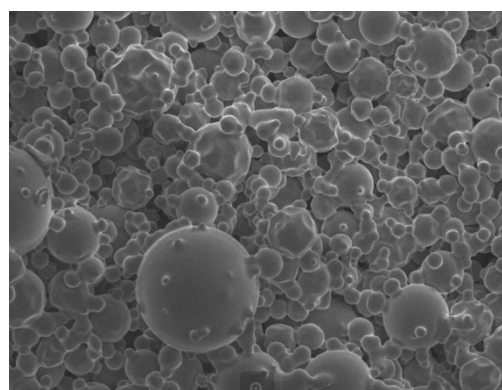
Содержание микроэлемента в хелатной форме и, в частности, содержание хелата меди определяли в растворе и в гранулах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Также определялась влажность гранул после сушки и гранулометрический состав конечного продукта методом ситового анализа.

Результаты и их обсуждение

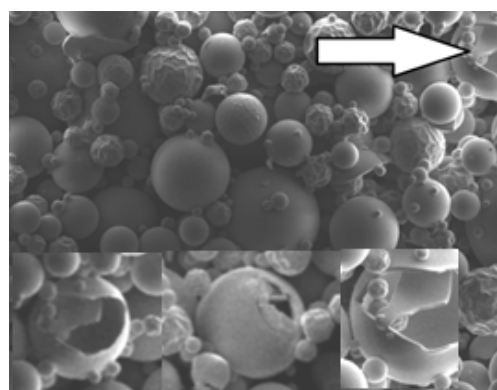
При сушке растворов с микроэлементами в хелатной форме получены следующие результаты.

Установлено, что при температуре сушильного агента в $t_{\text{вх}} = 200$ °С и соотношения $G_{\text{и.р.}}^{\text{Cu}}:G_{\text{в}} = 1:150$, давление воздуха на форсунке $P_{\text{возд}} = 5$ бар, происходит полный переход МХФ из растворов в порошок.

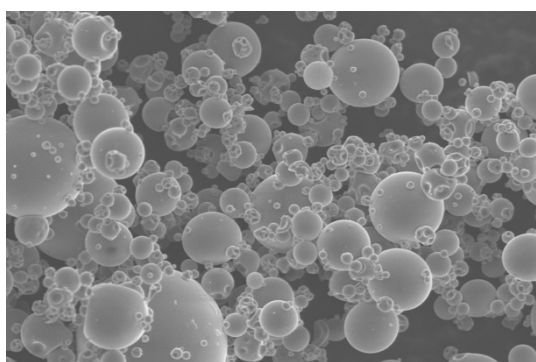
На рисунке 4 представлены микрофотографии полученных порошков. Большая часть порошков имеет правильную шарообразную форму, не слипается (кроме рисунка 4а) и не образует агломератов. Было выявлено, что при сушке некоторых растворов внутри частиц могут образовываться «усадочные полости» (рисунок 4б) вследствие мгновенной кристаллизации оболочки, образовавшейся при распыливания сферической капли.



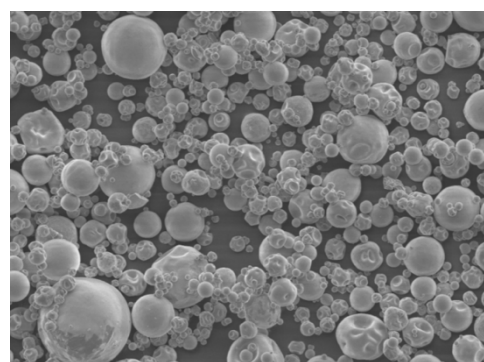
а)



б)



в)



г)

Рисунок 4 — Микрофотографии порошков микроэлементов в хелатной форме, полученных на лабораторной распылительной сушилке:

- а) «Хелат Zn» на ЭДТА; б) «Хелат Fe (III)» на ДТПА; в) «Хелат Zn» на ОЭДФ;
г) «Хелатон комби Zn+Cu» на ОЭДФ

Используя микроскопический анализ на основе микрофотографий при увеличении 300–1000 раз [10], был определён гранулометрический состав полученных порошков (рисунок 5). Можно отметить, что порошок, получаемый при сушке из раствора «Хелат Fe (III)» на ДТПА является более крупным по размерам, чем другие ($d_{\text{экв}} = 5\text{--}12\text{ мкм}$) по сравнению с другими растворами (кривая 3). Это может быть объяснено более высокой производительностью и крупностью распыла жидкости на форсунке при недостаточно высокой температуре сушильного агента.

Предлагаемый способ получения порошков микроэлементов в хелатной форме из водных растворов является хорошо регулируемым процессом РС при различных сочетаниях расхода сушильного агента, расхода распыливающего агента, жидкости и дисперсности распыла.

Были определены технологические параметры процесса сушки порошков с остаточной влажностью до 4,5% и эквивалентным диаметром порошков $d_{\text{экв}} = 3\text{--}4\text{ мкм}$. При этом был получен высокий выход товарного продукта стабильного состава, не содержащего примеси. Содержание микроэлементов в комплексной форме в порошках составляет в среднем 99%.

Исследование процесса гранулирования проводили на лабораторном тарельчатом грануляторе при его работе в динамическом режиме.

Количество диспергированной жидкой фазы составило 20% от массы загрузки МН при концентрации хелатов меди и твёрдой фазы Б2 соответственно 3,5 и 30%. Микрофотографии гранул при увеличении от 35 до 3000 раз представлены на рисунке 6.

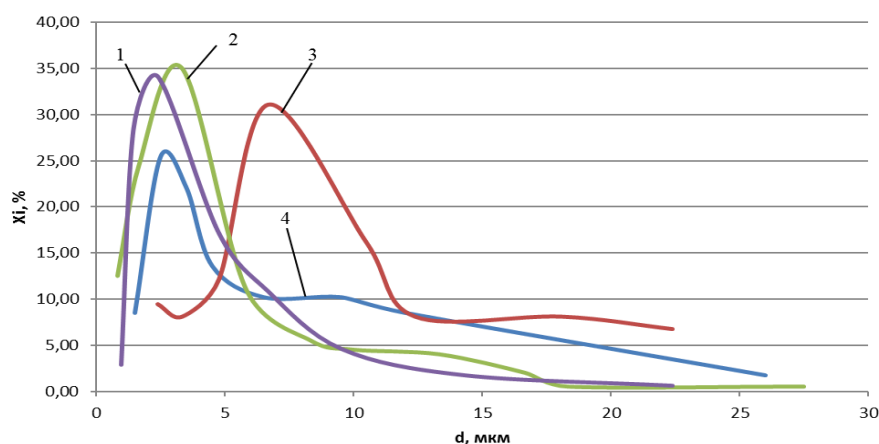


Рисунок 5 — Распределение частиц порошков микроэлементов в хелатной форме по размерам, полученных на лабораторной распылительной сушилке: 1 — Хелатон «Комби» Zn+Cu на ОЭДФ; 2 — Хелат Zn на ОЭДФ; 3 — Хелат Fe (III) на ДТПА; 4 — Хелат Zn на ЭДТА

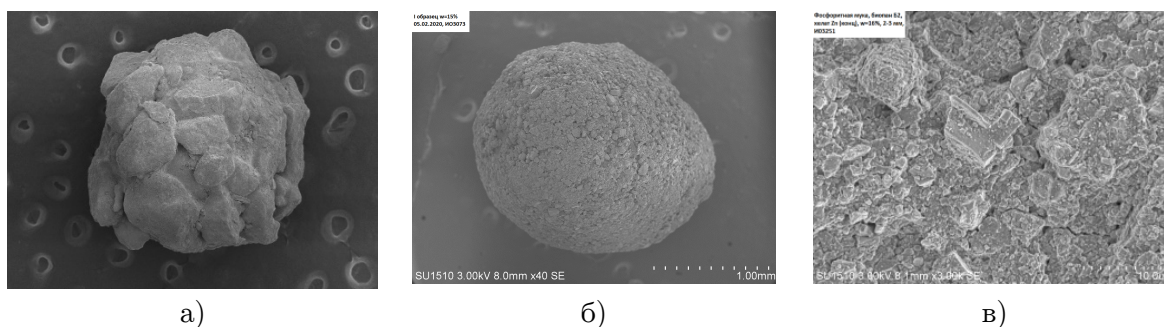


Рисунок 6 — Микрофотографии образцов гранул и их поверхности, $d=2\text{--}3\text{ мм}$: а) гидроксид магния (брусит); б) известняк; в) фосфоритная мука

Сушку продукта проводили в сушильном шкафу при температуре 105 °С, прочность гранул определяли с помощью измерителя YD-II, а содержание меди в гранулах — методом АЭС-ИСП спектрометрии. Результаты представлены в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что наиболее прочными получаются гранулы из фосфоритной муки при повышенном содержании меди, по сравнению с другими носителями. Это объясняется высокой смачиваемостью частиц фосфоритной муки при

окатывании. Результаты анализа грансостава показали, что кривые гранулометрического состава описываются нормальным распределением (рисунок 7).

Результаты исследований показали возможность гранулирования микроэлемента в хелатной форме на минеральных носителях различных типов с высокими прочностными характеристиками и с требуемым содержанием микроэлементов в хелатной форме.

Таблица 2 — Массовые соотношения используемых компонентов и результаты измерения характеристик получаемых гранул

Минеральный носитель, г	Массовое соотношение компонентов МН:МЭ:Б2	Содержание меди в гранулированном продукте, % масс.	Прочность гранул $d = (2-3)$ мм, Н/гранулу	Основная фракция гранулированного продукта
Известняк	500:50:50	0,25	20,5	(1–4) мм
Гидроксид магния	400:50:50	0,33	25,0	(1–3) мм
Фосфоритная мука	500:50:50	0,60	56,9	(3–4) мм

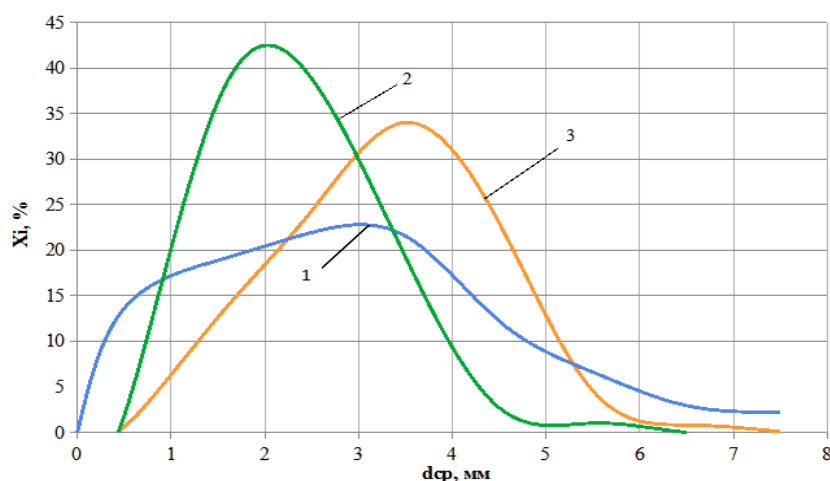


Рисунок 7 — Дифференциальные кривые распределения состава полученных гранул: 1 — на основе известняка; 2 — на основе гидроксида магния; 3 — на основе фосфоритной муки

Заключение

1) Разработанный способ получения порошков микроэлементов в хелатной форме из водных растворов на распылительной сушилке является хорошо регулируемым процессом при различных сочетаниях расходов сушильного агента, распыливающего агента и жидкости.

2) Были определены технологические параметры процесса сушки порошков с остаточной влажностью до 4,5% и эквивалентным диаметром $d_{\text{экв}} = (3-4)$ мкм.

3) Был получен высокий выход товарного продукта стабильного состава и не содержащего примеси. Содержание микроэлементов в комплексной форме в порошках составляет в среднем 99% и не падало за время хранения.

4) Предложен способ получения гранул МХФ окатыванием на тарельчатом грануляторе с использованием минерального носителя.

5) Показано, что гранулирование окатыванием лучше проводить в динамическом режиме.

6) Полученные гранулы обладают высокой прочностью, не слеживаются и сохраняют комплексы хелатов при длительном хранении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Булыгин С. Ю., Демишев Л. Ф., Доронин В. А., Заришняк А. С. и др. Микроэлементы в сельском хозяйстве. Д.: Січ, 2007. 100 с.

[2]. Цирульникова Н. В., Болт Я. В., Дерновая Е. С., Фетисова Т. С. Получение новых синтонов для создания полифункциональных комплексонов. *Журнал общей химии*, 2016, Т. 86, № 3, с. 546–548.

[3]. Назаров В. И., Убаськина Ю. А., Макаренков Д. А., Доронин А. А.

Специальные комплексные решения НИЦ «Курчатовский институт» — ИРЕА для агропроизводства: задачи и возможности малотоннажной химии. *Всемирный конгресс производителей минеральных удобрений и пестицидов, сборник докладов*. 2018. С. 20–21.

[4]. Патент 2515293 Российская Федерация МПК В01J 2/14. Способ гранулирования дисперсных материалов/ Макаренков Д. А., Назаров В. И., Санду Р. А.; заявитель и патентообладатель Министерство образования и науки Российской Федерации Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный орден Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ» — №2012157313/05; заявл. 27.12.2012; опубл. 10.05.2014, Бюл. № 13 — 8 с.

[5]. Долинский А. А., Малецкая К. Д. Распылительная сушка. Теплофизические основы. Методы интенсификации и энергосбережения. К., Академперіодика, 2011, Т. 1, 376 с.

[6]. Алексанян И. Ю., Губа О. Е., Максименко Ю. А., Феклунова Ю. С. Распылительная сушилка. *Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности АПК — продукты здорового питания*. 2015, № 1, С. 61–66.

[7]. Губа О. Е., Максименко Ю. А., Терешонков С. А. Разработка рациональных способов конвективной сушки для жидких продуктов. *Пищевая промышленность*. 2010, № 10, С. 24–25.

[8]. Классен П. В., Гришаев И. Г., Шомин И. П. Гранулирование. М.: Химия, 1991, 240 с.

[9]. Темкина В. Я. Цирульников Н.В., Ластовский Р. П. Синтез комплексонов. *Журнал всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева*, 1984, Т. 29, № 3, с. 293.

[10]. Назаров В. И., Санду Р. А., Макаренков Д. А., Николайкина Н. Е. Техника и технология совмещенных процессов переработки твердых отходов. Москва, ИНФРА-М, 2020, 456 с.

Назаров Вячеслав Иванович — канд. техн. наук, доцент, старший научный сотрудник, 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).

Попов Александр Павлович — научный сотрудник, НИЦ «Курчатовский институт» — ИРЕА (Российская Федерация, 107076, Москва, ул. Богородский Вал, д. 3).

Афлятунова Гузель Рауфовна — стажер-исследователь, НИЦ «Курчатовский институт» — ИРЕА (Российская Федерация, 107076, Москва, ул. Богородский Вал, д. 3).

Трубачев Николай Юрьевич — младший научный сотрудник, НИЦ «Курчатовский институт» — ИРЕА (Российская Федерация, 107076, Москва, ул. Богородский Вал, д. 3).

Development of processes and technologies for obtaining powders and granules of microelements by spray drying and pelletizing on a plate granulator

V. I. Nazarov^{*,**}, D. A. Makarenkov^{*,***,1}, A. P. Popov^{*}, G. R. Aflyatunova^{*},
N. Y. Trubachev^{*}

^{*} National Research Center "Kurchatov Institute" — IREA, Moscow, Russia

^{**} MIREA — Russian Technological University, Moscow, Russia

^{***} Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia

Abstract

Experimental data on the powders obtaining from solutions of microelements in chelate form on a spray dryer and the regime parameters of its operation are given. The spray dryer design is considered. The technological parameters of the drying process were determined for various combinations of liquid and drying agent consumption. The research results of the structure and granulometric composition of powders are obtained, and the conditions for the preservation of microelements in a complex form are determined. The transition mechanism of a solution drop into a hollow sphere during drying is presented. The process features of obtaining granular microelements in chelated form on mineral carriers are considered. Aqueous solution of copper chelate, mineral carriers (limestone, magnesium hydroxide and phosphate rock) were chosen as subject of research. The plate granulator design is given. It has been established that it is better to carry out granulation in dynamic mode on a plate granulator. The resulting granules have high strength, do not cake, and retain the complex of chelates during long-term storage.

Keywords

Spray drying, plate granulator, microelements, chelates, powders, granules, mineral carrier

REFERENCES

- [1]. Bulygin S. Iu., Demishev L. F., Doronin V. A., Zarishniak A. S. et al. Mikroelementy v sel'skom khoziaistve. [Trace elements in agriculture]. Dnepropetrovsk, Sich Publ., 2007, 100 p. (In Russ.)
- [2]. Tsurul'nikova N.V., Bolt Ya.V. Der-novaia E.S., Fetisova T.S. Poluchenie novykh sintonov dlia sozdaniia polifunktsional'nykh kompleksonov [Preparation of new synthons for designing polyfunctional chelating agents]. *Zhurnal obshchei khimii* [Russian Journal of General Chemistry], 2016, V. 86, no. 3, pp. 546–548 (In Russ.)
- [3]. Nazarov V. I., Ubas'kina Iu. A., Makarenkov D. A., Doronin A. A. Spetsial'nye kompleksnye resheniia NITs «Kurchatovskii institut» — IREA dlia agroproduktstva: zadachi i vozmozhnosti malotonnazhnoi

¹ Corresponding author

Email: makarenkovd@mail.ru

khimii [Special complex solutions of the National Research Center "Kurchatov Institute" — IREA for agricultural production: tasks and possibilities of low-tonnage chemistry]. *Vsemirnyi kongress proizvoditelei mineral'nykh udobrenii i pestitsidov, sbornik dokladov* [World Congress of Producers of Mineral Fertilizers and Pesticides, collection of reports], 2018, pp. 20-21. (In Russ.)

[4]. Patent No. 2515293 Russian Federation, MPK B01J 2/14. Sposob granulirovaniia dispersnykh materialov [Method of granulating particulates]/ Makarenkov D. A., Nazarov V. I., Sandu R. A.; applicant and patentee Ministerstvo obrazovaniia i nauki Rossijskoj Federatsii Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe predpriiatie "Gosudarstvennyj ordena Trudovogo Krasnogo Znameni nauchno-issledovatel'skij institut khimicheskikh reaktivov i osobo chistyykh khimicheskikh veshchestv"[Federal State Unitary Enterprise Research Institute of Chemical Reactants and Ultrapure Compounds] – №2012157313/05; Date of filing of the application 27.12.2012; date of publication 10.05.2014, *Biulleten'* [Bulletin], No 13 – 8 p. (In Russ.)

[5]. Dolinskii A. A., Maletskaya K. D. Raspylitel'naia sushka. Teplofizicheskie osnovy. Metody intensivatsii i energosberezheniia [Spray drying. Thermophysical Foundations. Methods of intensification and energy saving]. Kiev, Akadempriodika Publ., 2011. V.1. 376 p. (In Russ.)

[6]. Aleksanian I. Yu., Maksimenko Yu. A., Guba O. E., Feklunova Yu. S. Raspylitel'naia sushilka [Spray dryer]. *Tekhnologii pishchevoi i pererabatyvaiushchei promyshlennosti APK – produkty zdorovogo pitaniia* [Technologies of the food and processing industry of the agro-industrial complex-healthy food products], 2015, no.1, pp. 61-66. (In Russ.)

[7]. Guba O. E., Maksimenko Yu. A., Tereshonkov S. A. Razrabotka ratsional'nykh sposobov konvektivnoi sushki dlia zhidkikh produktov [Development of rational ways of convective drying for liquid products]. *Pishchevaia promyshlennost'* [Food industry], 2010, no. 10. pp. 24-25. (In Russ.)

[8]. Klassen P.V., Grishaev I.G., Shomin I.P. Granulirovanie [Granulation]. Moscow, Chemistry Publ., 1991. 240 p. (In Russ.)

[9]. Temkina V. Ya. Tsirul'nikova N. V., Lastovskii R. P. Sintez kompleksonov [Synthesis of complexones]. *Zhurnal vsesoiuznogo khimicheskogo obshchestva im. D.I. Mendeleeva* [Journal of the All-Union Chemical Society named after D.I. Mendeleev], 1984, V. 29, no. 3, pp. 293. (In Russ.)

[10]. Nazarov V. I., Sandu R. A., Makarenkov D. A., Nikolaikina N. E. Tekhnika i tekhnologiya sovmeshchennykh protsessov pererabotki tverdykh otkhodov [Technique and technology of combined solid waste processing processes]. Moscow, INFRA-M Publ., 2020, 456 p. (In Russ.)

Nazarov V. I. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Senior Research Officer, NRC «Kurchatov Institute» — IREA (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).

Popov A. P. — Research Officer, NRC «Kurchatov Institute» — IREA (Bogorodsky Val., 3, Moscow, 107076, Russian Federation).

Aflyatunova G. R. — Research Assistant, NRC «Kurchatov Institute» — IREA (Bogorodsky Val., 3, Moscow, 107076, Russian Federation).

Trubachev N. Y. — Research Assistant, NRC «Kurchatov Institute» — IREA (Bogorodsky Val., 3, Moscow, 107076, Russian Federation).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Разработка процессов и технологий получения порошков и гранул микроэлементов методами распылительной сушки и окатывания на тарельчатом грануляторе / В. И. Назаров, Д. А. Макаренков, А. П. Попов, Г. Р. Афлятунова, Н. Ю. Трубачев // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2. № 1. С. 66 – 77.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-1-66-77

Please cite this article as:

Nazarov V. I., Makarenkov D. A., Popov A. P., Aflyatunova G. R., Trubachev N. Y., A. P. Popov, G. R. Aflyatunova, N. Y. Trubachev Development of processes and technologies for obtaining powders and granules of microelements by spray drying and pelletizing on a plate granulator. Industrial processes and Technologies, 2022, vol. 2, no. 1, pp. 66 – 77

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-1-66-77

Теплофизические свойства материалов с наноразмерными металлическими частицами

Т. В. Цыганова^{*,1}, С. С. Кругликов^{**}

^{*} Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

^{**} РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

Аннотация

Рассмотрено влияние наноразмерных частиц, расположенных на поверхности, на теплофизические свойства материалов. Дан анализ процесса теплообмена в условиях естественной конвекции на примере образцов металлических наноструктур, сформированных на основе трековых мембран, которые использовались в качестве шаблонов или матриц. Полученные образцы представляли собой металлическую фольгу, на поверхности которой располагались наноструктуры, повторяющие цилиндрическую форму пор исходной трековой мембраны. Показано, что при наличии наноразмерных частиц формулы для расчета коэффициента теплоотдачи поверхности изменяются. К тепловому сопротивлению неподвижной пленки, окружающей наночастицы, добавляется тепловое сопротивление движущегося вдоль поверхности потока теплоносителя. Показано, что поправки к коэффициенту теплоотдачи поверхности зависят от числа Рэлея. Представлен алгоритм вычисления поправок и порядок его применения.

Ключевые слова

Теплообмен, конвекция, критерий Рэлея, трековые мембраны, наноструктуры

Введение. В последние годы стали широко применяться материалы, содержащие металлические наноразмерные частицы. Их использование приводит к необходимости учитывать наличие наночастиц при исследовании хорошо изученных процессов, в частности, процесса теплообмена.

Материалы и методы решения задач, принятые допущения. В настоящей работе рассматривается естественная конвекция в большом объеме теплоносителя. Расчет коэффициента теплоотдачи обычно производится по формуле

$$\overline{Nu} = B(Gr \cdot Pr)^n, \quad (1)$$

где значения коэффициента B и показателя степени n выбираются в зависимости от произведения чисел Грасгофа (Gr) и Прандтля (Pr). Формула охватывает поверхности практически любой формы и, в частности, вертикальные пластины. Её вывод дан в работе [1] для вертикально установленного образца с плоской поверхностью. Для материала, содержащего наночастицы, этот вывод нуждается в пересмотре из-за особенностей течения теплоносителя. Необходимо учитывать, что из-

¹ Для переписки

Email: tvts1@mail.ru

за наличия наночастиц вдоль поверхности нагретого материала (рисунок 1) происходит образование неподвижной пленки некоторой толщины δ_0 с тепловым сопротивлением r_0 , которая препятствует переносу тепла от образца к окружающему теплоносителю. В результате возникают поправки к формуле (1), которые обсуждаются в настоящей работе.

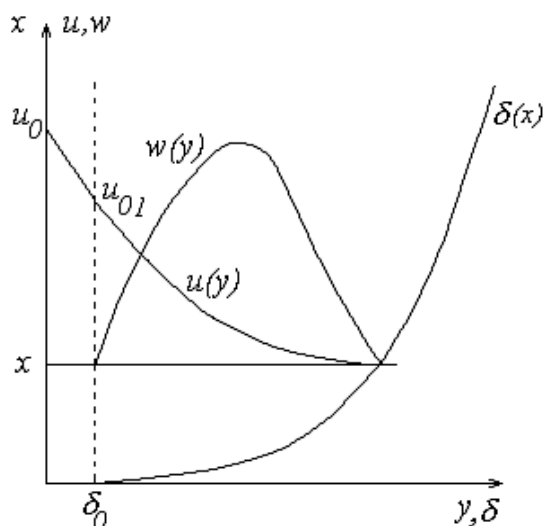


Рисунок 1 — График распределения температуры $u(y)$ и скорости $w(y)$ перпендикулярно поверхности образца; и график функции ширины потока $\delta(x)$ вдоль поверхности образца.

Результаты. Будем следовать приближенной теории, изложенной в литературном источнике [1]. Введем систему координат с осью x , направленной вертикально вдоль образца, и осью y , направленной перпендикулярно к его поверхности ($y = 0$).

Распределение температуры по теплоносителю, как и в случае гладкой поверхности, считаем параболическим

$$u = u_{01} \left(1 - \frac{y - \delta_0}{\delta} \right)^2, \quad (2)$$

но только вне воздушной прослойки, заключенной в слое наноструктур ($y \geq \delta_0$). Вдоль неё распределение температур линейное. Плотность теплового потока через эту прослойку

$$q = \frac{\lambda}{\delta_0} (u_0 - u_{01}),$$

где λ — коэффициент теплопроводности пленки, u_0 — температура образца, u_{01} — температура у пленки движущегося теплоносителя. В силу непрерывности теплового потока, поступающий в движущийся теплоноситель тепловой поток, эта же величина

$$q = -\lambda \frac{\partial u}{\partial y} \Big|_{y=\delta_0} = \frac{2u_{01}}{\delta} \lambda. \quad (3)$$

Приравнявая найденные величины, заключаем, что из условия непрерывности теплового потока вытекает связь температур на границах неподвижной пленки

$$u_{01} = \frac{u_0}{1 + \zeta},$$

где

$$\zeta = \frac{2\lambda r_0}{\delta}.$$

отношение теплового сопротивления неподвижной пленки к сопротивлению теплоотдачи движущемуся слою теплоносителя. Подставляя u_{01} в формулу (3), найдем, что

$$\alpha = \frac{2\lambda}{\delta} \frac{1}{1 + \zeta}. \quad (4)$$

Формула (4) выражает коэффициент теплоотдачи поверхности движущегося слоя теплоносителя, ширина которого переменна и связана со скоростью движения в этом слое. В отличие от известной теории [1], в (4) входит поправка ζ на тепловое сопротивление неподвижной пленки. Простую физическую интерпретацию формулы (4) можно дать, если ввести сопротивление теплоотдачи $1/\alpha$. В этом случае ее можно записать так

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{\delta}{2\lambda} + r_0,$$

т. е. тепловое сопротивление r_0 воздушной прослойки, заключенной в слое наноструктур, и сопротивление теплоотдачи движущемуся вдоль гладкой поверхности теплоносителю просто складываются. Увеличение теплового сопротивления ведет к уменьшению передаваемого тепла к

движущемуся потоку, а следовательно, и к уменьшению величины подъемной силы, формирующей этот поток. Соответственно изменяется и ширина потока δ , что ведет к изменению коэффициента теплоотдачи.

Движение теплоносителя происходит в основном вдоль оси x , т. е. вертикально. При этом толщина δ движущегося слоя теплоносителя ($x = \text{const}$) непрерывно увеличивается. В стационарных условиях подъемная сила, обусловленная законом Архимеда, уравнивается силой внутреннего трения теплоносителя

$$\mu \frac{d^2 w}{dy^2} = -g(\rho_0 - \rho), \quad (5)$$

где w — вертикальная составляющая скорости теплоносителя, μ — коэффициент внутреннего трения; ρ_0 , ρ — плотности теплоносителя при комнатной температуре t_0 , и температуре t соответственно. Вводя коэффициент линейного расширения α_v

$$\rho = \rho_0(1 - \alpha_v u),$$

считая, что зависимость температуры от координаты описывается формулой (2), приведем уравнение (5) к виду

$$\frac{d^2 w}{dy^2} = -\frac{\rho_0 g \alpha_v u_0}{\mu(1 + \zeta)} \left(1 - \frac{y - \delta_0}{\delta}\right)^2. \quad (6)$$

Уравнение (6) описывает, как меняется вертикальная составляющая скорости в зависимости от расстояния от поверхности образца. К уравнению необходимо добавить граничные условия.

Слой теплоносителя, примыкающий к неподвижной пленке, имеет равную нулю скорость

$$w(\delta_0) = 0.$$

Соответственно на расстоянии $y = \delta + \delta_0$ от поверхности образца теплоноситель также находится в покое, т. е.

$$w(\delta + \delta_0) = 0.$$

Решение уравнения (6) представляет собой полином четвертой степени по переменной y :

$$w(y) = -\frac{10}{3} w \left(1 - \frac{y - \delta_0}{\delta}\right) \times \left[\left(1 - \frac{y - \delta_0}{\delta}\right)^3 - 1 \right]. \quad (7)$$

Зависимость $w(y)$ от расстояния от поверхности образца приведена на рисунке 1.

Формула (7) отличается от принятой сдвигом вдоль оси y на величину δ_0 и уменьшением по амплитуде на фактор $1/(1 + \zeta)$. Иными словами, существование неподвижной пленки теплоносителя сдвигает распределение по скоростям в его движущейся части на величину, равную толщине пленки с некоторым сжатием по оси ординат. Средние характеристики распределения меняются пропорционально коэффициенту сжатия. В частности, средняя интегральная скорость по горизонтальному сечению теплоносителя, определяемая по формуле (α_v — коэффициент теплоотдачи)

$$\bar{w} = \frac{\rho_0 g \alpha_v u_0 \delta^2}{40 \mu (1 + \zeta)}. \quad (8)$$

Средняя температура

$$\bar{u} = \frac{1}{3} \cdot \frac{u_0}{1 + \zeta}.$$

Расход теплоносителя через поперечное сечение потока на единицу ширины образца

$$G = \rho_0 w \delta$$

зависит от температуры поверхности, теплофизических постоянных теплоносителя и ширины потока δ . С увеличением x на dx увеличивается ширина потока на $d\delta$ и увеличивается расход теплоносителя

$$dG = d(\rho_0 w \delta).$$

На вовлеченный в поток теплоноситель в расчете на единицу ширины образца затрачивается количество теплоты

$$dQ = c_p u dG,$$

которое поступает от элемента поверхности высотой dx и, согласно закону Ньютона-Рихмана, равно

$$dQ = \alpha \cdot u_0 dx = \frac{2\lambda}{\delta} \cdot \frac{u_0}{1 + \zeta} dx.$$

Приравнявая приведенные величины, найдем уравнение, описывающее изменение δ с ростом x :

$$dG = \frac{6\lambda}{\delta \cdot c_p} dx. \quad (9)$$

Уравнение (9) — дифференциальное уравнение с разделяющимися переменными, определяющее увеличение ширины потока δ с ростом расстояния от нижней кромки образца. По сечению потока наряду с изменением его ширины в результате подвода тепла от стенки меняется средняя по сечению температура из-за теплового сопротивления примыкающей к образцу тонкой пленки. Если ввести эффективную ширину пленки $\delta_0 = 2\lambda r_0$ и суммарную ширину участвующего в теплообмене теплоносителя $\bar{\delta}_s = \delta + \bar{\delta}_0$, то оба эти фактора будут представлены в уравнении (9) отдельными слагаемыми:

$$\frac{\rho_0^2 g \alpha_\nu u_0 \delta^4}{40 \mu \delta_s} \left(1 + \frac{\bar{\delta}_0}{3 \delta_s}\right) d\delta = \frac{2\lambda}{c_p} dx. \quad (10)$$

Второй фактор, как видно из (10), менее существенен по сравнению с первым. Изменение ширины потока увеличивает массовый расход теплоносителя значительно сильнее, чем изменение температуры, обусловленное тепловым сопротивлением пленки. Введем безразмерные критерии Прандтля и Грасгофа

$$Pr = \frac{\mu c_p}{\lambda},$$

$$Gr = \frac{\rho_0^2 g \alpha_\nu u_0 l^3}{\mu^2}$$

где l — размер образца по вертикали; и запишем дифференциальное уравнение (10) в безразмерном виде:

$$\frac{Ra \Delta^4}{80 \Delta_s} \left(1 + \frac{\Delta_0}{3 \Delta_s}\right) d\Delta = d\xi. \quad (11)$$

Здесь

$$\Delta = \frac{\delta}{l}, \Delta_s = \frac{\delta_s}{l}, \Delta_0 = \frac{\bar{\delta}_0}{l}, \xi = \frac{x}{l},$$

l — размер образца по вертикали, $Ra = Gr \cdot Pr$ — число Рэлея.

Решение (11) выражает ξ как функцию от Δ , или x как функцию от δ :

$$\xi = \frac{Ra}{240} F(\Delta, \Delta_0), \quad (12)$$

где $F(z, \Delta_0)$ — функция, определяемая следующим интегралом:

$$F(z, \Delta_0) = \int_0^z \frac{(3z + 4\Delta_0)z^4}{(z + \Delta_0)^2} dz.$$

Подынтегральная функция положительна, следовательно, $F(z)$ монотонно возрастающая функция от z . Соответственно, Δ растет с ростом ξ , достигая максимального значения $\Delta_{\max}$ при $\xi = 1$. Величина $\Delta_{\max}$ в зависимости от Δ_0 определяется уравнением

$$F(\Delta_{\max}, \Delta_0) = \frac{240}{Ra}.$$

Отметим, что в уравнения, описывающие процесс охлаждения, входит средний по высоте образца коэффициент теплоотдачи

$$\alpha = \frac{1}{l} \int_0^l \alpha \cdot dx = \frac{1}{l} \int_0^l \frac{2\lambda}{\delta} \cdot \frac{1}{1 + \zeta} dx,$$

откуда

$$\overline{Nu} = \frac{\bar{\alpha} l}{\lambda} = \int_0^1 \frac{2}{\Delta_s} d\xi. \quad (13)$$

Из уравнения (12) следует, что

$$d\xi = \frac{Ra}{240} \cdot \frac{(3\Delta + 4\Delta_0)\Delta^4}{\Delta_s^2} d\Delta.$$

Нормируем входящие в интегралы переменные интегрирования по $\Delta_{\max}$ и приведем формулу (13) к виду

$$\overline{Nu} = B \frac{\beta_1}{\gamma_1^{0.75}} Ra^{0.25}. \quad (14)$$

Формула (14) отличается от формулы (1) поправочным множителем $\beta_1 / \gamma_1^{0.75}$, величина которого зависит от числа Рэлея. Порядок нахождения поправок состоит в следующем. Находится сначала $\Delta_{\max}$,

затем $z_0 = \Delta_0 / \Delta_{\max}$ и затем вычисляются поправки на толщину пленки

$$\gamma_1 = \frac{4}{3} \int_0^1 \frac{(3z + 4z_0)z^4}{(z + z_0)^2} dz, \quad (15)$$

$$\beta_1 = \int_0^1 \frac{(3z + 4z_0)z^4}{(z + z_0)^3} dz. \quad (16)$$

Когда $\Delta_0 = 0$, эти величины обращаются в единицу.

Прежде чем производить дальнейшие вычисления, проведем некоторые оценки.

Применим приведенные расчеты к металлическим структурам, имеющим на своей поверхности наноразмерные вертикально расположенные цилиндрические столбики (Рисунок 2). Фотография на рисунке 2 выполнена с помощью электронного сканирующего микроскопа Carl Zeiss Supra 40-30-87 в лаборатории «Криоэлектроника» МГУ им. М. В. Ломоносова. Диаметр наноструктур, расположенных перпендикулярно поверхности, около 30 нм, высота 5 мкм.

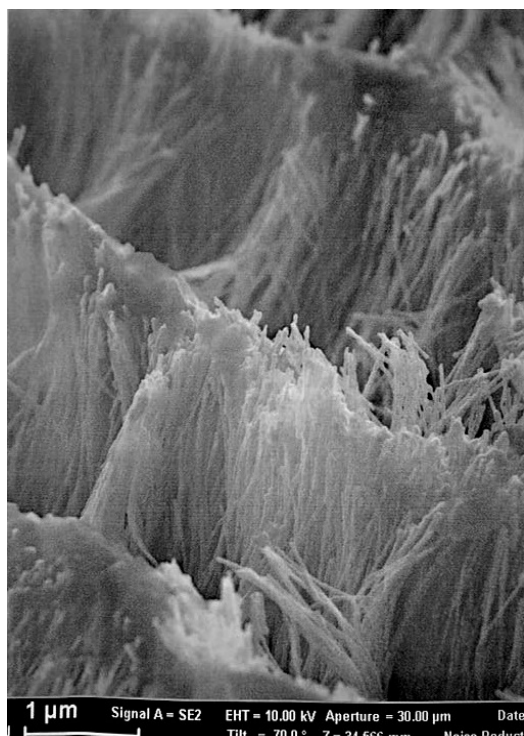


Рисунок 2 — Микрофотография наноструктурированной металлической пластины

Такие металлические наноструктуры были сформированы на основе трековых мембран, использовавшихся в качестве шаблонов или матриц [2–5]. Для получения таких металлических структур на поверхность полиэтилентерефталатной трековой мембраны (ТМ) с цилиндрическими порами наносился тонкий проводящий слой меди методом вакуумного термического напыления. Затем на проводящую поверхность электрохимическим методом осаждалась медь, формируя на поверхности ТМ металлическую фольгу, а внутри цилиндрических пор соответствующие наноструктуры [7–9].

После того как в растворе щелочи стравливалась исходная полимерная матрица [10], были получены исследуемые образцы в виде металлической фольги, на поверхности которой расположены наноструктуры, повторяющие цилиндрическую форму пор исходной трековой мембраны [11].

Обсуждение полученных результатов. Тепловое сопротивление слоя представленных наноструктур (рисунок 2) высотой $\delta_0 \approx 5 \cdot 10^{-6}$ м составляет $r_0 \approx 1,7 \cdot 10^{-6}$ м²К/Вт. Для образца с размером по вертикали $l \approx 10$ см, $\Delta_0 \cong 5 \cdot 10^{-6}$. На протяжении всей поверхности образца $\Delta_0 / \Delta_{\max} \ll 1$. Следовательно, в первом приближении можно пренебречь толщиной воздушной прослойки, заключенной в наноструктурах. Это есть так называемое нулевое приближение для коэффициента теплоотдачи.

Таким образом, для определения коэффициента теплоотдачи нужно сначала найти коэффициент теплоотдачи в нулевом порядке теории возмущений, а затем определить приведенные поправки.

Заключение

Наноразмерные частицы, расположенные на поверхности материала, меняют его теплофизические свойства. При обтекании поверхности наноструктурированного образца в условиях естественной конвекции его тепловое сопротивление изменяется. В этом случае при вычислении коэффициента теплоотдачи в критерии Нуссельта необходимо учитывать представленный в работе поправочный множитель, величина которого зависит от числа Рэлея. Предложен метод вычисления указанного поправочного множителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Пчелкин И. М. Конвективный и лучистый теплообмен. М. Изд-во АН СССР. 1960. С.56–64.

[2]. Волков В. В., Мchedlishvili Б. В., Ролдугин В. И., Иванчев С. С., Ярославцев А. Б. Мембраны и нанотехнологии. *Российские нанотехнологии*. 2008. Т. 3. № 11–12. С. 67–101.

[3]. Апель П. Ю., Березкин В. В., Васильев А. Б., Жданов Г. С. и др. Критические технологии. *Мембраны*. 2006. № 3. С. 45.

[4]. Мchedlishvili Б. В. Трековые мембраны сегодня и в перспективе. *Мембраны-2013. Тезисы докладов XII Всероссийской научной конференции (с международным участием)*. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук. 2013. С. 32–33.

[5]. Соловьева А. Б., Тимофеева В. А., Ерина Н. А., Встовский Г. В. и др. Особенности формирования структуры трековых мембран по данным атомно-силовой микроскопии и рассеяния рентгеновских лучей *Коллоидный журнал*. 2005. Т. 67. № 2. С. 248–258.

[6]. Сергеев А. В., Нечаев А.Н., Первов Н. В., Власов С. В. и др. Трековые мембраны как элемент темплейного синтеза наноструктур. Модифицированные трековые мембраны. *Мембраны*. 2004. № 1. С. 19.

[7]. Реутов В. Ф., Микляев М. Ф., Мchedlishvili Б. В. Методика подготовки образцов из металлических нанопроволочек для электронной и атомно-силовой микроскопии. *Приборы и техника эксперимента*. 2007. № 3. С. 144–147.

[8]. Подойницын С. Н., Цыганова Т. В., Мchedlishvili Б. В. Вольтамперные характеристики и пробы металлизированных трековых мембран. *Мембраны и мембранные технологии*. 2012. Т. 2. № 4. С. 276.

[9]. Подойницын С. Н., Цыганова Т. В., Мchedlishvili Б. В. Особенности шаблонного формирования металлических наноструктур в порах трековых мембран при электрохимическом осаждении меди. *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2013. Т. 15. № 6–2. С. 464–468.

[10]. Рудакова Т. Е., Кулева С. С., Самойлова Л. И. Макрокинетика деструктивных процессов, происходящих при травлении облученных лавсановых пленок в водных растворах щелочей. *Высокомолекулярные соединения*. Т. А22. 1980. С. 443–448.

[11]. Цыганова Т. В., Соколовский Р. И., Федосеев А. И., Уваров А. В. Теплопередача в наномодифицированных метаматериалах. *Современные задачи инженерных наук. Сборник научных трудов VI-ого Международного научно-технического Симпозиума «Современные энерго- и ресурсосберегающие технологии СЭТТ-2017»*. 2017. С. 264–267.

Цыганова Татьяна Владимировна — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник лаборатории ядерных фильтров, Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (Российская Федерация, 119333, Москва, Ленинский пр-т, д. 59).

Кругликов Сергей Сергеевич — д-р хим. наук, профессор, кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9).

Thermophysical properties of materials with nanosized metal particles

T. V. Tsyganova^{*,1}, S. S. Kruglikov^{**}

** Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre
«Crystallography and Photonics» of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

*** Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia*

Abstract

Influence of nanoscale particles located on surface on thermophysical properties of materials is considered. Analysis of heat exchange process under conditions of natural convection is given by example of samples of metal nanostructures formed on the basis of track membranes, which were used as templates or matrices. The obtained samples were metal foil, on the surface of which nanostructures were located, repeating the cylindrical shape of the pores of the original track membrane. It is shown that the presence of nanosized particles change the formulas for calculating the heat transfer coefficient of the surface. Thermal resistance of the heat carrier flow moving along the surface is added to the thermal resistance of the fixed film surrounding the nanoparticles. It is shown that corrections to the surface heat transfer coefficient depend on the Rayleigh number. The algorithm of calculation of corrections and the order of its application is presented.

Keywords

Heat exchange, convection, Rayleigh number, track membranes, nanostructures

¹ *Corresponding author*
Email: tvts1@mail.ru

REFERENCES

- [1]. Pchelkin I. M. Konvektivnyj i luchistyj teploobmen [Convective and radiant heat exchange]. Moscow. AN USSR Publ., 1960, pp. 56–64. (In Russ.)
- [2]. Volkov V. V., Mchedlishvili B. V., Roldugin V. I., Ivanchev S. S., Yaroslavtsev A. B. Membrany i nanotekhnologii. [Membranes and Nanotechnology]. *Rossijskie nanotekhnologii* [Russian nanotechnologies], 2008, vol. 3, № 11–12, pp. 67–101. (In Russ.)
- [3]. Apel P. Yu., Berezkin V. V., Vasiliev A. B., Zhdanov G. S. et al. Kriticheskie tekhnologii [Critical Technologies]. *Membrany* [Membranes], 2006, № 3, p. 45. (In Russ.)
- [4]. Mchedlishvili B. V. Trekovye membrany segodnya i v perspective [Track membranes today and in the future]. *Membrany-2013. Tezisy dokladov III Vserossijskoj nauchnoj konferencii (s mezhdunarodnym uchastiem). Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethoe uchrezhdenie nauki Ordena Trudovogo Krasnogo Znameni Institut neftekhimicheskogo sinteza im. A. V. Topchieva Rossijskoj akademii nauk*. [Membranes-2013. Abstracts of the XII All-Russian Scientific Conference (with international participation). Federal State Budgetary Institution of Science of the Order of the Red Banner of Labor Institute of Petrochemical Synthesis. A. V. Topchiev Russian Academy of Sciences], 2013, pp. 32–33. (In Russ.)
- [5]. Solov'eva A. B., Timofeeva V. A., Erina N. A., Vstovsky G. V. et al. Osobennosti formirovaniya struktury trekovyh membran po dannym atomno-silovoj mikroskopii i rasseyaniya rentgenovskih luchej [Features of formation of magnetite coatings on low-carbon steel in hot nitrate solutions]. *Kolloidnyj zhurnal* [Colloid journal] 2005, vol. 67, № 2, pp. 248–258. (In Russ.)
- [6]. Sergeev A. V., Nechaev A. N., Pervov N. V., Vlasov S. V. et al. Trekovye membrany kak element templejnogo sinteza nanostruktur. Modificirovannye trekovye membrany [Track membranes as an element of template synthesis of nanostructures. Modified track membranes]. *Membrany* [Membranes], 2004, № 1, p. 19. (In Russ.)
- [7]. Reutov V. F., Miklyaev M. F., Mchedlishvili B. V. Metodika podgotovki obrazcov iz metallicheskih nanoprovolocek dlya elektronnoj i atomno-silovoj mikroskopii [A technique for preparing samples of metal nanowires for electron and atomic-force microscopy] *Pribory i tekhnika eksperimenta* [Instruments and Experimental Techniques], 2007, № 3, pp. 144–147. (In Russ.)
- [8]. Podoinitsyn S. N., Tsyganova T. V., Mchedlishvili B. V. Voltampernye harakteristiki i probuj metallizirovannyh trekovyh membran [Current-voltage characteristics and electric breakdown of metal-coated track-etched membranes]. *Membrany i membrannye tekhnologii* [Membranes and Membrane Technologies], 2012, vol. 2, № 4, p. 276. (In Russ.)
- [9]. Podoinitsyn S. N., Tsyganova T. V., Mchedlishvili B. V. Osobennosti shablonного formirovaniya metallicheskih nanostruktur v porah trekovyh membran pri elektrohimijskom osazhdenii medi [Features of template formation of metal nanostructures in pores of track membranes during electrochemical deposition of copper] *Izvestiya Samarskogo nauchnogo centra Rossijskoj akademii nauk* [Proceedings of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2013, vol. 15, № 6–2, pp. 464–468. (In Russ.)
- [10]. Rudakova T. E., Kuleva S. S., Samojlova L. I. Makrokinetika destruktivnyh processov, proiskhodyashchih pri travlenii obluchennyh lavsanovyh plenok v vodnyh rastvorah shchelochej [Macrokinetics of degradation reactions taking place during etching irradiated polyethyleneterephthalate films in aqueous alkaline solutions]

Vysokomolekulyarnye soedineniya [Polymer Science], vol. A 22, 1980, pp. 443–448. (In Russ.)

[11]. Tsyganova T. V., Sokolovsky R. I., Fedoseev A. I., Uvarov A. V. Teploperedacha v nanomodifitsirovannykh metamaterialakh [Heat transfer in the nanomodified metamaterials]. *Sovremennye zadachi inzhernykh nauk. Sbornik nauchnykh trudov VI-*

ogo Mezhdunarodnogo nauchno-tekhnicheskogo Simpoziuma «Sovremennye energo- i resursosberegayushchie tekhnologii SETT-2017» [Modern problems of engineering sciences. Collection of scientific papers of the VI International Scientific and Technical Symposium «Modern Energy and Resource Saving Technologies SETT – 2017»], 2017, pp. 264–267. (In Russ.)

Tsyganova T. V. — Cand. Sc. (Phys. and Math.), Senior Researcher, Laboratory of Nuclear Filters of Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre «Crystallography and Photonics» of Russian Academy of Sciences (Leninsky pr-t 59, Moscow, 119333, Russian Federation).

Kruglikov S. S. — Dr. Sc. (Chem.), Professor, Department of Technology of Inorganic Substances and Electrochemical Processes, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miusskaya square, 9, Moscow, 125047, Russian Federation).

Простьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Теплофизические свойства материалов с наноразмерными металлическими частицами / Т. В. Цыганова, С. С. Кругликов // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2. № 1. С. 78 – 86.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-1-78-86

Please cite this article as:

Tsyganova T. V., Kruglikov S. S. Thermophysical properties of materials with nanosized metal particles. *Industrial processes and Technologies*, 2022, vol. 2. no. 1, pp. 78 – 86

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-1-78-86

Использование автономных источников теплоснабжения

О. Н. Махов^{*,1}, П. С. Рыбкина^{*}, И. А. Буданов^{*}

^{} Ивановский государственный энергетический университет
имени В. И. Ленина, Иваново, Россия*

Аннотация

В статье рассмотрены вопросы энергоэффективности различных типов автономных источников теплоснабжения (АИТ) и сравнение их с системами централизованного отопления. Дана краткая характеристика различных типов АИТ и проведён обзор их энергетических показателей на примере высотных и малоэтажных зданий, использующих альтернативные источники энергии (солнечную, ветряную и геотермальную). Рассмотрены примеры применения АИТ в странах с различными климатическими условиями. Определены перспективные задачи по внедрению автономных источников теплоснабжения, а именно: при благоприятном климате солнечные батареи, ветряные мельницы и геотермальные системы способны полностью снабжать теплом малоэтажные здания. Небоскребы при использовании автономных источников теплоснабжения существенно снижают затраты на коммунальные услуги, автономные источники теплоснабжения способны обеспечить до 30% от общих потребностей здания в энергии.

Ключевые слова

Энергосбережение, альтернативные источники, солнечные батареи, ветряные мельницы, геотермальные системы

Введение

Одной из важнейших задач, стоящих перед российскими энергетиками, является понижение общей энергозатратности национальной экономики. В нашей стране на долю строительной индустрии приходится до 45% от всей вырабатываемой энергии. На обогрев 1м² жилья в России расходуется в среднем 13 л топлива. В близкой к нам по климатическим условиям Канаде этот показатель составляет примерно 3,5–4 л в год [1]. Такие высокие энергозатраты делают вопрос об энергосбережении и применении экономичных автономных источников теплоснабжения

(АИТ) крайне актуальным на территории нашей страны. К 2035 планируется оптимизация построения систем теплоснабжения на основе модернизации теплосетевого комплекса с использованием наилучших доступных технологий, а также снижение негативного воздействия деятельности организаций топливно-энергетического комплекса на окружающую среду [2]. Для этого, во-первых, необходимо проанализировать систему централизованного теплоснабжения, во-вторых, определить возможность использования автономного теплоснабжения на территориях, удаленных от централизованных

¹ Для переписки

Email: makhoviv@yandex.ru

систем теплоснабжения. С этой целью необходимо провести работу по оценке эффективности централизованной и децентрализованной систем теплоснабжения. Стандарт СТО НОП 2.1–2014 «Требования к содержанию и расчету показателей энергетического паспорта проекта жилого и общественного здания» является началом формирования нормативно-правовой базы в этой области. В стандарте СТО НОП 2.1–2014 приводится не только полный состав энергетического паспорта, но и методики расчета всех составляющих теплового баланса здания, таблицы базового и нормируемого по годам строительства в соответствии с Постановлением Правительства РФ № 18 удельных годовых расходов тепловой энергии на отопление, вентиляцию и горячее водоснабжение для многоквартирных домов, многоквартирных отдельно стоящих и блокированных домов и общественных зданий различного назначения, по сравнению с которыми оценивается энергоэффективность проекта здания [3]. Энергоэффективность подразумевает применение энергосберегающих материалов [4], оптимальной системы теплоснабжения, а также использование новейших АИТ. В течение последних 100 лет России заняла первое место в мире по размеру централизованной системы теплоснабжения, на ее долю приходится более 40% от мирового производства тепловой энергии. Относительно небольшие населенные пункты с потреблением тепла до 500 тыс. Гкал/год создают огромную нагрузку на экономику, на их теплоснабжение идет до 15% от всего вырабатываемого тепла, но из-за необходимости готовиться к зиме, а также необходимости в обслуживании трубопровода, они тратят до 35% от всех бюджетных средств, выделяемых на теплоснабжение страны. Такие системы выделяются самыми высокими тарифами на теплоснабжение, которые

из-за низкой покупательской способности не способны окупить затраты на отопление, поэтому они имеют самый высокий уровень задолженности перед государством [5].

Целесообразность использования АИТ

Рассматривать целесообразность АИТ можно как для высотных зданий, так и для малоэтажных.

Высотными зданиями на территории Российской Федерации обычно называют общественные здания выше 55 метров и жилые строения высотой более 75 метров. На Западе высотные здания имеют высоту от 35 до 100 метров, а все здания выше 100м (В США и некоторых странах Европы — 150м) причисляют к небоскрегам. Темпы, с которыми увеличивается число высотных зданий, поистине поражают. Однако объяснить это можно экономическим аспектом строительства, предпочтение отдается строениям, использующим энергосберегающие технологии и автономные системы отопления. Многоэтажные здания являются крайне сложными в плане проектирования и проведения коммуникаций: водоснабжения, противодымной и вентиляции общего назначения, систем эвакуации и противопожарной автоматики и т. д. [6]. Эти трудности в основном связаны с большой высотой строения, а также ограничениями, вызванными гидростатическим давлением в системах отопления, пожаротушения и прочих. Это вызвано тем, что изнутри и снаружи на поверхность здания действует разное давление, и эта разница с ростом высоты сооружения возрастает достаточно высокими темпами, оказывая существенное влияние на температурный режим здания. К теплоснабжению многоэтажных строений предъявляются более высокие требования, чем к теплоснабжению зданий, имеющих небольшое число этажей, в особенности это

касается надежности и безопасности. Кроме того, высотные здания оказывают существенное влияние на аэродинамику города, из-за чего могут возникать мощные вихревые потоки, что делает необходимым предварительное аэродинамическое исследование местности [7].

Энергоэффективность высотного здания в значительной мере определяется застройкой, ландшафтом и климатом местности, в которой оно возведено, поэтому каждое энергоэффективное здание уникально. Задолго до начала строительства многоэтажного строения необходим план по снабжению его ресурсами: электричеством, водой и, конечно же, теплом. Существуют 2 основных способа решить вопрос теплоснабжения здания: подключение его к центральной сети теплоснабжения и применение автономных источников теплоснабжения — то есть, источников тепловой энергии, не подключенных к центральной городской системе теплоснабжения. Однако полностью автономными их назвать нельзя, потому что в большинстве случаев они все же связаны с централизованными системами подачи топлива (чаще всего его роль играет газ), а также электросетями и водопроводом [8]. В наше время этот вопрос становится все более актуальным и АИТ все чаще рассматривается как эффективная замена центрального теплоснабжения. По разным подсчетам, на возведение всех коммуникаций и, в частности, системы отопления идет от 10 до 15% общей стоимости здания, поэтому выбор источника тепловой энергии необходимо производить крайне ответственно.

В малоэтажном строительстве проще всего применять новые энергосберегающие способы теплоснабжения, поэтому в нашей стране с 2000 года начали набирать темпы процессы децентрализации системы теплоснабжения. В связи с этим при разработке регионального инвестиционного проекта

малоэтажной застройки были поставлены следующие задачи:

- осуществить максимальное использование передовых технологий теплоснабжения, обеспечивающих минимальные эксплуатационные затраты;
- обеспечить комфортные условия в зданиях за счет использования наиболее энергосберегающих и экономичных вентиляционных систем.

Энергоэффективность применения АИТ определяется в первую очередь мощностью и стоимостью оборудования, например, технология теплового насоса не нашла столь же широкого распространения, как технология газовых котлов за счет крайне высокой стоимости оборудования, а также недостаточно высокой мощности, по сравнению с последними. КПД и экологичность котлов ниже, чем аналогичные параметры у насосов, но первостепенными и решающими факторами являются мощность и стоимость оборудования.

Для начала рассмотрим положительные и отрицательные стороны более традиционного способа теплоснабжения — централизованного. Первым, и, возможно, важнейшим плюсом такого метода является отсутствие необходимости контролировать весь процесс генерации энергии со стороны потребителя, так как он просто закупает необходимое, согласно плану, количество гигакалорий. Поэтому ему не нужно закупать дорогостоящее оборудование, а все аварии устраняются производителем энергии за его счет. Однако из этого достоинства также вытекает и недостаток, который будет описан ниже. Вторым преимуществом централизованного теплоснабжения является более эффективная генерация тепла. В крупных котельных или ТЭЦ эффективность сжигания угля находится на достаточно высоком уровне, а из-за высокой концентрации производства снижается себестоимость энергии для

производителя, что может привести к снижению ее цены и для конечного потребителя. Главным же недостатком централизованного теплоснабжения являются потери тепла от трубопровода. Согласно официальной статистике, до 40% вырабатываемой тепловой энергии теряется при транспортировке, и эти убытки будет оплачивать конечный потребитель тепла. Кроме того, при централизованной подаче теплоэнергии потребитель не сможет самостоятельно регулировать температуру внутри здания, так как она находится полностью под контролем котельной. Тарифы также находятся под полным контролем стороны, производящей энергию, и потребитель повлиять на них не способен, а по статистическим данным их рост идет высокими темпами (рисунок 1), именно поэтому АИТ получает все более широкое распространение не только на территории России, но и во всем мире.

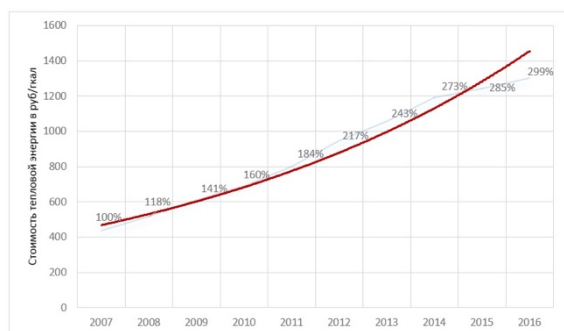


Рисунок 1 – График стоимости тепловой энергии в воде в руб./Гкал с 2007 по 2016гг.

К преимуществам автономного теплоснабжения в свою очередь можно отнести гибкость графика использования, что позволяет регулировать теплоснабжение отдельно взятого здания не только в разные сезоны, но и в разное время суток отопительного сезона, что позволяет существенно сократить расходы на теплоснабжение. К тому же, сами АИТ и их обслуживание, зачастую, куда дешевле, чем центральные системы. Кроме этого, важным плюсом является отсутствие

необходимости в прокладывании и содержании трубопровода, а его отсутствие существенно снижает теплопотери. Недостатком автономного теплоснабжения является потребность в более сложной системе контроля и обслуживания теплосети, так как при таком методе множество разных АИТ расположены на обширной территории. Кроме того, увеличение числа разнообразных АИТ повлечет за собой общее снижение надежности сети, но при этом повреждение одного из ее членов не повлияет на другие.

Резюмируя, можно сказать, что как централизованное, так и автономное теплоснабжение имеет свои преимущества и недостатки, однако с развитием технологий повышается надежность АИТ, уменьшается как его себестоимость, так и стоимость его обслуживания, вследствие чего оно становится выгоднее центрального теплоснабжения. Уже сегодня использование АИТ в высотных зданиях приблизительно на 25–30% выгоднее, чем подключение его к централизованной сети, что подтверждается ростом числа строений с автономной системой теплоснабжения как на территории нашей страны, так и за рубежом.

Ветряные турбины

Суммарная мощность ветрогенераторов в мире в 2019 году составила 600 гигаватт, а благодаря развитию ветроэнергетики в США, Европе, Индии и КНР, возрастает на 35–40 гигаватт в год.

Современная ветроэнергетика использует два вида конструкций ветровых энергетических установок: вертикально-осевые, где применяется подъемная сила крыла, и горизонтально-осевые, в которых ось вращения ветроколеса расположена параллельно вектору скорости ветра. На крыше высотных зданий допускается установка как одного, так и нескольких ветровых генераторов [6], их число определяется

высотой строения, полезной площадью крыши и размером турбин. Такой ветрогенератор способен полностью или частично обеспечить здание электроэнергией, отоплением и горячим водоснабжением. Такой тип АИТ хорошо подходит как для жилых, так и для офисных зданий или торговых центров. Если же использовать магнитную подвеску ротора турбины, то можно снизить шум и вибрацию, вызванную вращением. Ветрогенераторы производят от 11 до 15% от всей электроэнергии, необходимой башне, максимальная теоретическая мощность рассчитывается по формуле:

$$P = \frac{8}{27} \rho v^3 A \quad (1)$$

где ρ — плотность воздуха, v — скорость воздушного потока, A — эффективная площадь диска.

Многоэтажный жилой дом Strata Tower, расположенный на юге Лондона, стал первым в мире небоскребом, в конструкции которого использовались 3 ветряные турбины диаметром 9 метров, которые в сумме обеспечивали 8% всех потребностей здания в энергии. Небоскреб был специально спроектирован так, чтобы ветер эффективно вращал турбины на протяжении всего года, а для большей экономии энергии используется естественная вентиляция и особые стекла с улучшенной теплоизоляцией.

Одним же из самых энергоэффективных небоскребов с ветряными турбинами является Bahrain World Trade Center, его 3 ветрогенератора с максимальным размахом лопастей в 29 метров, расположены на мостах, связывающих башни, и способны обеспечить 15% от потребностей здания в энергоснабжении. Они ориентированы к персидскому заливу, так как из-за муссонов ветер преимущественно дует именно оттуда, а форма башен, сконструированных в форме парусов, позволяет ускорять

воздушные потоки, тем самым увеличивая мощность.

Высотный жилой комплекс Bosco Verticale, известный как вертикальный лес, состоит из двух небоскребов, высотой 87 и 119 метров. Небоскребы оснащены системами фильтрации дождевой воды, индивидуальным отоплением, а также ветряными турбинами и солнечными панелями, расположенными на крыше. Они позволяют обеспечить до 10% потребностей здания в энергии. В 2014 году здания были признаны лучшими небоскребами, получив премию International Highrise Award от Франкфуртского музея архитектуры.

Ветряные турбины имеют хорошие показатели по себестоимости вырабатываемой энергии в соотношении с затратами на ее производство, также стоит обратить внимание на то, что обслуживание такого АИТ не требует больших финансовых вложений, а срок его службы составляет до 100 лет. Так, согласно проведенному в Дании исследованию, более 3000 турбин старше 10 лет, лишь половина понизила свой КПД из-за пыли, насекомых и дефектов лопастей, в среднем КПД падал на 1% в год, у другой половины эффективность осталась на прежнем уровне. В итоге получается, что ветрогенератор является дешевым в использовании, долговечным и достаточно надежным средством автономного обогрева здания, но и у него есть свои недостатки. В первую очередь, это зависимость от погодных условий, так, согласно исследованию [9], при нестабильной скорости ветра КПД турбины снижается на 15% по сравнению со стабильными погодными условиями. Также эксплуатация ветрогенератора в холодном климате приводит к обледенению лопастей и преждевременному износу деталей, из-за чего турбина должна быть изготовлена из морозостойких материалов, а жидкости,

участвующие в ее работе, не должны замерзать. Кроме того, достаточно часты случаи обледенения оборудования, измеряющего скорость ветра, из-за чего ротор не будет вращаться, что крайне негативно скажется на эффективности ветрогенератора. Еще одной опасностью, вызываемой установкой ветровых турбин на высотных зданиях, является вероятность удара молнии, который может вызвать поломку АИТ или пожар.

В России ветроэнергетика имеет богатую историю развития. И несмотря на то, что сейчас ветроэнергетика не играет существенной роли в энергообеспечении не только жилых домов, но и всей страны в целом, климатические условия в горах Кавказа, побережьях крупных рек, таких как Волга, а также в северных регионах позволяют развивать ветроэнергетику в России. В 2004 году была создана Российская Ассоциация Ветроиндустрии (РАВИ), объединившая 160 компаний. РАВИ подвела итоги 2019 года, отметив значительные достижения в ветроиндустрии. Компания «Ветропарки ФРВ» ведет строительство трех ветропарков в Ростовской области — завершен монтаж 26 ветроустановок на Сулинской ВЭС. Завершился первый этап физического ввода в строй 13 ветроустановок компании «Новавинд» в Адыгее. Компания «Энел Россия» приступила к строительству ветропарка в Азове, ведутся подготовительные работы на самом северном ветропарке в Мурманской области. [6]

У российской ветроэнергетики определенно есть потенциал, однако из-за постоянных ветров и невысокой мощности таких АИТ эффективно применять их для энергоснабжения малоэтажных зданий невозможно.

Солнечные батареи

Солнечная энергия является одним из перспективных направлений развития

энергетики, являясь неплохим вариантом АИТ для энергоснабжения частного дома [10]. Ежедневно на Землю поступает $4,2 \times 10^{14}$ кВт·ч, а всем населением Земли в 2007 году было израсходовано (за год) 94×10^{12} кВт·ч, что позволяет сделать вывод: солнечная энергия, при грамотном использовании способна многократно покрыть нужды человечества в энергии. Кроме того, являясь возобновимым и экологически чистым источником энергии, она может стать отличной заменой традиционным типам топлива. Для преобразования солнечной энергии в другой вид энергии имеется несколько технологических способов: на основе солнечных коллекторов, с использованием «солнечной архитектуры», фотоэлектрических преобразователей, солнечных водонагревателей, при помощи термодинамических установок, монокристаллических, поликристаллических, тонкопленочных солнечных батарей, наноантенн. Также ученые всего мира работают над разработкой накопителей солнечной энергии, так как это самая актуальная проблема гелиоэнергетики.

Солнечные батареи широко распространены в тропических и субтропических регионах [11], где их устанавливают на крыши домов, а климат позволяет им быть достаточно эффективными. Однако для того, чтобы обеспечивать высотное здание солнечной энергией, необходимо большое число солнечных панелей, разместить которые на крыше не представляется возможным. Поэтому в большинстве случаев они используются как вспомогательный АИТ, например, как дополнение к ветряным турбинам.

Активнее всего солнечные батареи применяются в странах Азии (Китай, Япония), большей части стран Европы, особенно активно в Италии, Испании и Германии, а также США и Австралии. По оценкам PV Market Alliance (PVMA),

мощность фотоэлектрических установок в 2018 году достигла 98 ГВт, а к 2024 году, благодаря росту количества солнечных батарей, суммарная мощность АИТ, потребляющих возобновляемые источники энергии, возрастет на 50%. Особенно выгодно применение солнечных батарей там, где прокладка кабелей затруднена, например, в гористой или островной местности. Но в некоторых странах Европы и США критикуется практика использования солнечных панелей, так как они изменяют городской ландшафт.

Рассмотрим преимущества и недостатки использования солнечных панелей для энергообеспечения зданий. К сожалению, плюсов у солнечных батарей не так много, и часто их перевешивают недостатки, что ведет к низкой распространенности такого типа АИТ для энергообеспечения высотных зданий. Так, к плюсам можно отнести дешевизну обслуживания, низкую даже по сравнению с ветряными турбинами, экологичность получаемой электроэнергии и возможность размещения панелей на крыше почти любого малоэтажного дома. Примером служит пригород Фраунгофера, район рекордсменов по выработке солнечной энергии на территории Германии, где почти 90% солнечных батарей расположены на крышах домов. Из минусов можно выделить малую мощность, которую вырабатывает относительно небольшое число батарей, размещенных на крыше небоскреба (в среднем менее 3% от потребностей строения в энергии). Также фотоэлементы практически бесполезны в сумерки или ночью, что существенно понижает их эффективность. Кроме того, несмотря на экологичность вырабатываемой энергии, сами солнечные панели содержат токсичные для человека элементы.

Основная проблема солнечных батарей заключается в малой мощности, что, в

свою очередь, вызвано тем, что большая часть солнечной энергии не преобразовывается в электричество, а тратится на нагревание фотоэлемента. Нагревание батареи на 1°C приводит к падению мощности фотоэлемента на 0,5%. Поэтому для эффективного использования солнечных батарей в качестве АИТ для теплоснабжения зданий необходима активная система охлаждения батарей, которая также будет потреблять электроэнергию, требовать обслуживания и контроля, снижать общую надежность системы. Применение пассивной системы охлаждения невозможно, так как она не справляется с охлаждением фотоэлементов. Эти недостатки делают применение солнечных батарей в качестве основного АИТ невыгодным, поэтому почти всегда они применяются как дополнение к другому источнику энергии.

Исключением является WestendGate, 159-метровый небоскреб во Франкфурте-на-Майне. Это многоэтажное здание построено в 1976 году с использованием технологии BIPV (здания с интегрированными фотоэлементами), поэтому фотоэлектрические модули расположены по всему фасаду строения. Батареи изумрудно-зеленого цвета вырабатывают больше 30% от необходимой зданию энергии, в моменты пиковых нагрузок система способна генерировать до 22 кВт. Кроме того, интегрированные солнечные батареи нормализуют углеродный баланс небоскреба. За достижения в области энергетики, здание получило сертификат GreenBuilding.

Научные достижения последних лет также оказывают влияние на эффективность солнечных батарей. Так, в 2014 году был разработан способ преобразовывать инфракрасное излучение солнца в электроэнергию [13], а в 2018 году, после открытия флексо-фотовольтаического эффекта, появилась возможность

существенно повысить срок жизни горячих носителей, увеличив теоретическую мощность батареи почти в 2 раза. В 2019 году группа ученых из Сколково разработала новый полупроводниковый материал, лишенный большей части недостатков, свойственных его предшественникам [13]. Возможно, эти и будущие открытия позволят увеличить эффективность солнечных батарей, а из-за постепенного истощения запасов ископаемого топлива и связанного с этим роста цен на электроэнергию, вырабатываемую ТЭЦ, фотоэлементы смогут эффективно использоваться в роли АИТ.

В России также есть возможности для применения солнечных батарей, особенно в регионах юга, так как большая часть страны (65%) расположена в зоне средней и высокой солнечной активности. Крупнейшая солнечная электростанция России по состоянию на 2019 год эксплуатируется в Крыму, это СЭС «Перово» мощностью 105,6 МВт. Высокую мощность имеют также Самарская СЭС (Самарская область) — 75 МВт, СЭС «Николаевка» — 69,7 МВт (Крым), Ахтубинская СЭС (Астраханская область) — 60 МВт, Фунтовская СЭС (Астраханская область) — 60 МВт. Но и в других регионах, например, Башкортостане, Алтае, Бурятии и Северном Кавказе условия позволяют развивать сферу гелиоэнергетики. В этих регионах достаточно солнечных дней в году, а уровень освещенности позволяет солнечным фотоэлементам быть эффективными АИТ, поэтому, возможно, в недалеком будущем в этих регионах появятся другие СЭС, однако официальной программы развития представленных регионов в этом ключе пока не представлено.

Резюмируя, можно сказать, что солнечные батареи могут быть неплохим вариантом обеспечения малоэтажного дома энергией, но из-за малой мощности не могут полностью обеспечить его

теплоснабжение. Впрочем, с развитием технологий, недостатки могут стать менее критичными, а благодаря своим достоинствам этот тип АИТ может стать достойной альтернативой традиционным источникам энергии.

Геотермальные АИТ

Петротермальная энергетика является ответвлением геотермальной отрасли, она направлена на получение теплоты непосредственно от земных пород, температура которых тем выше, чем глубже они расположены. В среднем, температура породы возрастает на $0,02^{\circ}\text{C}/\text{м}$, а 100°C они достигнут на глубине порядка 5 км.

В настоящее время гидротермальная технология наиболее распространена, поскольку она значительно проще в реализации. Однако создание гидротермальной системы возможно только там, где имеются подходящие геотермальные воды, например — в зонах вулканизма. Поэтому из всех пригодных для использования геотермальных ресурсов Земли гидротермальные составляют лишь около 1 %, тогда как остальные 99 % приходятся на петротермальные. Это позволяет создавать петротермальные системы практически в любом месте Земли.

Более подробно рассмотрим принцип работы последних.

Для извлечения петротермальной энергии используются геотермальные циркуляционные системы (ГЦС) (рисунок 2).

Данная система включает в себя подземный коллектор, нагнетательную скважину, добычную скважину и поверхностный комплекс, содержащий оборудование, обеспечивающие эксплуатацию системы.

Коллектор представляет собой проницаемую зону в горной породе, через которую протекает теплоноситель. Он должен иметь развитую теплообменную поверхность, чтобы обеспечить эффективный отбор теплоносителем тепла у породы. Он

также должен иметь достаточную проницаемость для циркуляции теплоносителя.

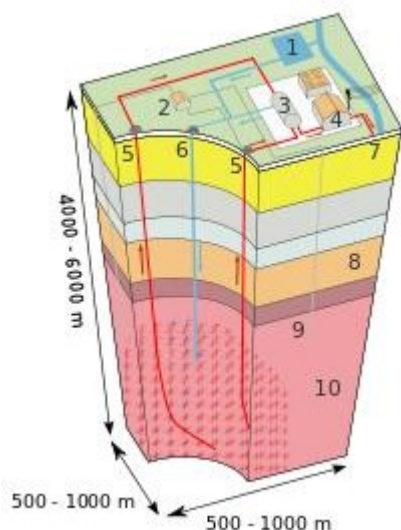


Рисунок 2 — Схема устройства ГЦС

Коллектор может быть как естественного, так и искусственного происхождения. К естественным относятся пористые пласты и зоны естественной трещиноватости.

Искусственный коллектор создаётся в непроницаемых породах при помощи гидравлического разрыва массива. В нагнетательную скважину под высоким давлением подаётся рабочая жидкость. В результате в массиве возникают и расширяются трещины, по которым может циркулировать теплоноситель.

В качестве теплоносителя, как правило, используется вода.

Теплоноситель подаётся в коллектор через нагнетательную скважину. Протекая через коллектор, теплоноситель осуществляет отбор тепла и извлекается через скважину. Полученное тепло может быть использовано для отопления или генерации электроэнергии. После этого отработанный теплоноситель снова подаётся в нагнетательную скважину.

Если коллектор изолирован, то потери теплоносителя будут незначительными и будут снижаться в ходе эксплуатации.

Для оценки эффективности такого типа АИТ рассмотрим его преимущества и недостатки. К достоинствам можно отнести практически неисчерпаемый запас энергии, возможность размещения в практически любой точке земного шара, а также относительно дешевое строительство и простая эксплуатация. Минусов же у такого типа АИТ немного, но они делают петротермальные электростанции неприменимыми в роли АИТ для обогрева малоэтажных зданий. К ним можно отнести крайне дорогую шахту, необходимую для эффективного теплоснабжения, так как на глубине до 3 км температура пород слишком мала, чтобы такая установка была эффективной. Также невозможность обеспечить складирование тепловой энергии делает этот тип АИТ экономически невыгодным.

Таблица 1 — Сравнение АИТ и централизованного теплоснабжения (данные взяты из [14])

Источник теплоснабжения	Среднегодовая мощность	Процент использования
Солнечные батареи	1395 МВт	20%
Ветряные мельницы	670 МВт	
Геотермальные системы	64 МВт	
Централизованное теплоснабжение	2020 млн. Гкал	80%

Заключение

Сегодня в России актуальна проблема низкой газификации загородной местности: в поселках она составляет менее 70%, в сельской же местности не достигает 60%. Поэтому применение АИТ является выгодной и эффективной альтернативой подключению к централизованной сети. К сожалению, не все АИТ могут полностью

обеспечить теплом даже малоэтажный жилой дом, не говоря о высотном здании, но они могут как минимум существенно сократить затраты на отопление, что с учетом постоянно возрастающих тарифов ЖКХ уже будет неплохим результатом. Впрочем, технологии АИТ в последние годы развиваются достаточно высокими темпами: так, эффективность солнечных батарей за последние 5 лет выросла более чем в 2 раза [14]. В итоге приходим к выводу, что уже сейчас технологии АИТ развиты настолько, что существуют достаточно эффективные и относительно недорогие способы полностью автономного теплоснабжения зданий, а с развитием гелио- и ветроэнергетики эти способы смогут стать экологически чистыми и куда более экономичными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Мазурова М. В. Анализ и опыт применения геотермальных насосов в России. СПбГАСУ
- [2]. Распоряжение Правительства РФ от 09.06.2020 N 1523-р «Об утверждении Энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2035 года». URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_354840/feb387ba6cb412e94e5c4fd72de0228c1a68af25/
- [3]. Гусакова Н. В., Филюшина К. Э., Ярлакабов А. А. Исследование энергоэффективности источников теплоснабжения в малоэтажном строительстве. *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. 2018. Т. 20. № 6. С. 160–16
- [4]. Гзенгер Ш., Денисов Р. Проект «Перспективы ветроэнергетического рынка в России. Март 2017». URL: <https://wwindea.org/wp-content/uploads/2017/06/170612-FES-Windenergie-rus-print.pdf>
- [5]. Российская ассоциация ветроиндустрии. URL: <https://rawi.ru/>
- [6]. Бродач М.М. Инженерное оборудование высотных зданий. М., АЮК-ПРЕС, 2007. 320 с.
- [7]. Симиу Э., Сканлан Р. Воздействие ветра на здания и сооружения. М., 1984. 360с
- [8]. СТО НОСТРОЙ 2.15.70-2012 Инженерные сети высотных зданий. Устройство систем теплоснабжения, отопления, вентиляции, кондиционирования и холодо-снабжения.
- [9]. Генералов В. П. Особенности проектирования высотных зданий СГАСУ, Самара, 2009, 296 с.
- [10]. Энергетическая стратегия России на период до 2030 года. Распоряжение Правительства РФ от 13.11. 2009 г. № 1715-р Собрание законодательства Российской Федерации. 2009. №48. Ст. 5836.
- [11]. Perlin J. The Silicon Solar Cells Turns 50. 2004. 4 p. URL: www.nrel.gov/docs/fy04osti/33947.pdf
- [12]. Garín, M., Fenollosa, R., Alcubilla, R. et al. All-silicon spherical-Mie-resonator photodiode with spectral response in the infrared region. *Nat Commun*, 2014, 5, 3440. DOI: 10.1038/ncomms4440
- [13]. Pavel A. Troshin, Vladimir P. Fedin, Maxim N. Sokolov, Keith J. Stevenson, Nadezhda N. Dremova. Polymeric iodobismuthates {[Bi₃I₁₀} and {[BiI₄]} with N-heterocyclic cations: promising perovskite-like photoactive materials for electronic devices] *Journal of Materials Chemistry A*. 2019, vol. 7, iss. 11, pp. 5957–5966. DOI: 10.1039/C8TA09204D
- Бутузов В. А., Безруких П. П., Елистратов В. В. Возобновляемая энергетика в России. С первых шагов до наших дней. *Энергосбережение*. 2021. № 4. С. 62 – 72

Махов Олег Николаевич — канд. техн. наук, доцент кафедры «Промышленная теплоэнергетика», Ивановский государственный энергетический университет имени В. И. Ленина (Российская Федерация, 153003, Иваново, Рабфаковская ул., 34)

Рыбкина Полина Сергеевна — студент, кафедра «Промышленная теплоэнергетика», Ивановский государственный энергетический университет имени В. И. Ленина (Российская Федерация, 153003, Иваново, Рабфаковская ул., 34).

Буданов Илья Андреевич — студент, кафедра «Промышленная теплоэнергетика», Ивановский государственный энергетический университет имени В. И. Ленина (Российская Федерация, 153003, Иваново, Рабфаковская ул., 34).

Use of autonomous heat supply sources

O. N. Makhov^{*,1}, P. S. Rybkina^{*}, I. A. Budanov^{*}

^{} Ivanovo State Power Engineering University, Ivanovo, Russia*

Abstract

The article discusses the issues of energy efficiency of various types of autonomous heat supply sources (AES) and comparison with centralized heating systems. A brief description of various types of AES is given and a review of their energy indicators is carried out on the example of high-rise and low-rise buildings using alternative energy sources (solar, wind and geothermal). Examples of the use of AES in countries with different climatic conditions are considered. Promising tasks for the integration of autonomous heat supply sources have been identified. In a favorable climate, solar panels, windmills and geothermal systems are able to fully supply low-rise buildings with heat. High-rise buildings, when using autonomous heat supply sources, significantly reduce utility costs, autonomous heat supply sources are able to provide up to 30% of the total energy needs of the building.

Keywords

Energy saving, alternative sources, solar panels, windmills, geothermal systems.

REFERENCES

[1]. Mazurova M.V. Analiz i opyt primeneniya geotermal'nyh nasosov v Rossii [Analysis and experience of using geothermal pumps in Russia] SPbGASU (In Russ.)

[2]. Rasporyazhenie Pravitel'stva RF ot 09.06.2020 N 1523-r «Ob utverzhdenii Jenergeticheskoy strategii Rossijskoj Federacii na

period do 2035 goda» [Decree of the Government of the Russian Federation of 09.06.2020 N 1523-r «On approval of the Energy Strategy of the Russian Federation for the period up to 2035»] (In Russ.) – URL:<http://www.consultant.ru/document/c>

¹ Corresponding author

Email: makhoviv@yandex.ru

ons_doc_LAW_354840/feb387ba6cb412e94e5c4fd72de0228c1a68af25/

[3]. Gusakova N. V., Filjushina K. Je., Jarlakabov A. A. Issledovanie jenergojeffektivnosti istochnikov teplosnabzhenija v malojetazhnom stroitel'stve [Study of energy efficiency of heat supply sources in low-rise construction] *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta* [Bulletin of the Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering] 2018. T. 20. № 6. p. 160–16 (In Russ.)

[4]. Gzenger Sh., Denisov R. Proekt «Perspektivy vetrojenergeticheskogo rynka v Rossii. Mart 2017» [Project «Prospects for the wind energy market in Russia. March 2017»] (In Russ.) – URL: <https://wwindea.org/wp-content/uploads/2017/06/170612-FES-Windenergie-rus-print.pdf>

[5]. Rossijskaja asociacija vetroindustrii [Russian Wind Industry Association] (In Russ.) - URL: <https://rawi.ru/>

[6]. Brodach M. M. Inzhenernoe oborudovanie vysotnyh zdanij [Brodach M.M. Engineering equipment of high-rise buildings], Moscow, AJuK-PRES Publ., 2007, 320 p. (In Russ.)

[7]. Simiu Je., Skanlan R. Vozdejstvie vetra na zdanija i sooruzhenija [The impact of wind on buildings and structures] Moscow, 1984, 360 p.

[8]. STO NOSTROJ 2.15.70-2012 Inzhenernye seti vysotnyh zdanij. Ustrojstvo sistem teplosnabzhenija, otoplenija, ventiljacii, kondicionirovanija i holodosnabzhenija [Engineering networks of high-rise buildings. Installation of heat supply, heating, ventilation,

air conditioning and refrigeration systems] (In Russ.)

[9]. Generalov V. P. Osobennosti proektirovanija vysotnyh zdanij [Features of the design of high-rise buildings], Samara, SGASU Publ., 2009, 296 p. (In Russ.)

[10]. Jenergeticheskaja strategija Rossii na period do 2030 goda. Rasporjazhenie Pravitel'stva RF [Energy strategy of Russia for the period up to 2030. Order of the Government of the Russian Federation] 13.11.2009 № 1715-p Sobranie zakonodatel'stva Rossijskoj Federacii [Collection of legislation of the Russian Federation], 2009, №48, art. 5836. (In Russ.)

[11]. Perlin J. The Silicon Solar Cells Turns 50. 2004. 4 p. URL: www.nrel.gov/docs/fy04osti/33947.pdf

[12]. Garín, M., Fenollosa, R., Alcubilla, R. et al. All-silicon spherical-Mie-resonator photodiode with spectral response in the infrared region. *Nat Commun*, 2014, 5, 3440. DOI: 10.1038/ncomms4440

[13]. Pavel A. Troshin, Vladimir P. Fedin, Maxim N. Sokolov, Keith J. Stevenson, Nadezhda N. Dremova. Polymeric iodobismuthates {[Bi3I10] and {[BiI4]} with N-heterocyclic cations: promising perovskite-like photoactive materials for electronic devices] (англ.) *Journal of Materials Chemistry A*. 2019, vol. 7, iss. 11, pp. 5957–5966. DOI: 10.1039/C8TA09204D

[14]. Butuzov V.A., Bezrukih P.P., Elistratov Vozobnovljaemaja jenergetika v Rossii. S pervyh shagov do nashih dnei [Renewable energy in Russia. From the first steps to the present day]. *Energoberezenie* [Energy saving], 2021, no. 4, pp. 62–72 (In Russ.)

Makhov O. N. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Industrial Thermal Power Engineering, Ivanovo State Power Engineering University (Rabfakovskaya st., 34, Ivanovo, 153003, Russian Federation)

Rybkina P. S. —student, Department of Industrial Thermal Power Engineering, Ivanovo State Power Engineering University (Rabfakovskaya st., 34, Ivanovo, 153003, Russian Federation)

Budanov I. A. —student, Department of Industrial Thermal Power Engineering, Ivanovo State Power Engineering University (Rabfakovskaya st., 34, Ivanovo, 153003, Russian Federation)

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Использование автономных источников теплоснабжения / О. Н. Махов, П. С. Рыбкина, И. А. Буданов // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2. № 1. С. 87 – 99.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-1-87-99

Please cite this article as:

Makhov O. N., Rybkina P. S., Budanov I. A. Use of autonomous heat supply sources. Industrial processes and Technologies, 2022, vol. 2, no. 1, pp. 87 – 99

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-1-87-99

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Научный журнал

Том 2
Выпуск 1
Март 2022

Выходит 4 раза в год

Формат 60 × 84 1/8. Усл. печ. л. 11,63. 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»