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 2(4)
Июнь 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

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

Москва
2022

Промышленные процессы и технологии. М.: РГУ им. А. Н. Косыгина. — 2022. — Т. 2. — № 2(4). — 108 с.: ил. — ISSN 2713-0789.

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

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

СОДЕРЖАНИЕ

КОЛОНКА РЕДАКЦИИ
Всероссийский конкурс «Инженер года» и конкурс на соискание молодежной премии «Надежда России» 4

Экология

О. И. Седляров, Е. С. Бородина
Моделирование распространения загрязняющих веществ в приземном слое атмосферы с учетом влияния застройки и рельефа местности 8

Химические технологии, науки о материалах

А. В. Варварычева, С. А. Сапегина, Е. Б. Караваева, А. Г. Ручкина, Н. Н. Каратаева
Оценка влияния функциональных добавок на органолептические свойства твердого мыла 26

А. В. Артёмов, М. В. Дюбанов, С. В. Ардамаков
Взрывобезопасный каталитический синтез гидроксиламинсульфата 38

Н. А. Самойлов
Некоторые гносеологические проблемы математического моделирования процесса гидроочистки дизельного топлива 50

В. Н. Хмелёв, В. А. Нестеров, М. К. Кошелева, Д. В. Генне, П. П. Тертишников
Разработка экспериментального стенда для исследования непрерывной конвективной сушки текстильных материалов при контактном ультразвуковом воздействии 64

Я. Ф. Янбарисова, И. У. Турсунов, Н. А. Полянская, О. В. Ковальчукова
Новые азосоединения на основе 2-цианометилен-4-тиазолидинона 77

Теоретическая и прикладная теплотехника

Г. В. Рыбкина, А. А. Яблокова
Современное состояние теплоснабжения и его развитие 89

А. Б. Недоносков, О. Р. Дорняк
СВЧ-установка для термообработки деформационных швов жестких аэродромных покрытий 100

КОЛОНКА РЕДАКЦИИ

Всероссийский конкурс «Инженер года» и конкурс на соискание молодежной премии «Надежда России»

Уважаемые коллеги!

Высокий уровень развития науки, инжиниринга и технологий рассматривается во всем мире как важнейший ресурс экономики и общества, основа конкурентоспособности и безопасности страны. Необходимость скорейшего практического использования современных научных знаний, повышения эффективности научных исследований и разработок выдвигают инженерную деятельность на передний край экономики и культуры. И значит приоритетной задачей, как государства, так и общества в целом, становится выявление, обучение и поддержка талантливых инженеров и ученых.

Российский и Международный Союзы научных и инженерных общественных объединений (РосСНИО, Союз НИО) ставят перед собой задачу повышения статуса профессии инженера в обществе, популяризации достижений инженерного искусства, привлечения внимания общественности к проблемам инженерного дела в России. И существенную роль в этом играют проводимые Союзом НИО ежегодно с 2000 года Всероссийский конкурс «Инженер года» и с 2009 года конкурс на соискание молодежной премии «Надежда России». Инициатива проведения этих ежегодных смотров научно-технических сил страны была поддержана Правительством Российской Федерации (распоряжения Правительства Российской Федерации от 22 января 2001 г. No77-р и от 10 октября 2002 г. № 1428-р). Постановлением Правительства РФ от 5 августа 2010 года № 602 премия была внесена в перечень наиболее престижных наград за выдающиеся достижения в области науки и техники, образования, культуры, литературы, искусства и средств массовой информации, признанных в нашем государстве. В целом в конкурсах ежегодно принимают участие более 70 тыс. человек практически из всех регионов России.

С 2 по 4 марта 2022 года в формате видеоконференции состоялось чествование лауреатов XXII Всероссийского конкурса «Инженер года – 2021», Молодежной премии «Надежда России» в области науки и техники за 2021 год и Премии Посла Китайской Народной Республики в Российской Федерации за 2021 год для участников конкурсов «Инженер года» и «Надежда России», проводимых Российским и Международным союзами научных и инженерных общественных объединений. За три дня в видеоконференциях приняли участие более 250 человек.

Чествование лауреатов было приурочено ко Дню российской науки (отмечается 8 февраля) и Всемирному дню инженерии (отмечается 4 марта — день образования Всемирной федерации инженерных организаций, ВФИО). Российский Союз научных и инженерных общественных объединений, как член ВФИО, является инициатором учреждения этого праздника.

Всемирный день инженерии был введен в целях привлечения внимания к достижениям инженеров и инженерного дела, сформировавшим облик современного мира, и обеспечения более глубокого понимания широкой общественностью ключевой роли, которую в нашу эпоху играют инженеры и технологии. Всемирный

день инженерии широко праздновался во всем мире.

В адрес победителей конкурсов и организаторов поступили приветственные адреса и поздравительные письма Председателя Совета Федерации Федерального Собрания Российской Федерации В. И. Матвиенко, мэра Москвы С. С. Собянина, Министра науки и высшего образования Российской Федерации В. Н. Фалькова, глав республик, губернаторов, руководителей крупных корпораций.

Президент Союза НИО и РосСНИО, член Президиума РАН, академик РАН Ю. В. Гуляев в приветствии к участникам торжественной церемонии награждения победителей Всероссийского конкурса «Инженер года» и молодых учёных — лауреатов Молодежной премии «Надежда России» сказал: «Конкурсы ежегодно проводятся при поддержке органов государственной власти в большинстве регионов страны. В них участвуют представители многих регионов России — от Калининграда до Камчатки, от Мурманска до Крыма. За годы существования конкурса «Инженер года» в нем приняли участие более миллиона инженеров. В приветствиях Президента Российской Федерации В. В. Путина, многих руководителей федеральных министерств и субъектов Российской Федерации лауреатам, участникам и организаторам неоднократно отмечалось, что конкурсы являются крупными и достойными проектами в жизни инженерного сообщества страны, способствующими преумножению отечественных инженерных традиций, популяризации современных достижений научно-технической мысли. В связи с эпидемией коронавируса COVID-19 чествование лауреатов конкурсов проходит в этом году в режиме видеоконференции. Хочу отметить, что не только медики, но и ученые, инженеры России и всего мира ведут борьбу с этим заболеванием, проводят научные исследования и разработку образцов новой, современной техники. Научные и инженерные кадры — это базовый ресурс развития России, повышения ее конкурентоспособности на мировом уровне. Ежегодные конкурсы «Инженер года» и «Надежда России» выявляют наиболее талантливых, компетентных, творчески мыслящих инженеров и дают им импульс для реализации их научного и творческого полета. Проводимые конкурсы объединяют исследователей различных специальностей. Ежегодно пополняется Реестр профессиональных инженеров, в котором фамилии лауреатов вписаны золотыми буквами. Этот Реестр представлен в Зале Инженерной славы Союза НИО в Москве. Инженерная деятельность занимает одно из центральных мест в современном мире. В эпоху цифровой трансформации и четвертой промышленной революции (индустрия 4.0) повышаются требования к уровню подготовки инженеров. Компетенции ученых и специалистов требуют непрерывного обновления и подтверждения, так как скорость появления нового знания быстро возрастает. Только самые лучшие специалисты — профессионалы высокого уровня становятся победителями Всероссийского конкурса «Инженер года» и конкурса на соискание Молодежной премии в области науки и техники «Надежда России», организуемых Российским и Международным союзами научных и инженерных общественных объединений. Россия всегда славилась своими научными и инженерными школами, и современные инженеры достойно продолжают замечательные традиции предшественников, таких как Попов, Королев, Шухов, Менделеев и др. Уместно вспомнить слова «отца русской авиации» Н. Е. Жуковского: «Человек полетит, опираясь не на силу своих мускулов, а на силу своего разума»».

С приветствием к участникам и победителям конкурсов, к лауреатам Премии Посла КНР в РФ обратился Чрезвычайный и Полномочный Посол Китайской Народной Республики в Российской Федерации господин Чжан Ханьхуэй.

Посол отметил: «2021 год выдался богатым на яркие достижения в развитии многопланового сотрудничества Китая и России. Объем двухстороннего товарооборота достиг нового рекордного уровня, а китайско-российские отношения всеобъемлющего партнёрства и стратегического взаимодействия в новую эпоху уверенно вышли на более высокий уровень. Стороны продолжают решительно поддерживать друг друга в защите своих коренных интересов. Укрепляются доверительные отношения в политической сфере, плодотворно осуществляется тесное взаимодействие по стратегически важным вопросам. Главы двух государств объявили о продлении срока действия «Договора о добрососедстве, дружбе и сотрудничестве между КНР и РФ», что заложило более прочную основу для поступательного развития двусторонних отношений на долгосрочную перспективу. Совсем недавно Президент РФ В. В. Путин по приглашению Председателя КНР Си Цзиньпина нанес визит в Китай и принял участие в Церемонии открытия XXIV зимних Олимпийских игр в Пекине. По итогам визита было принято «Совместное заявление о международных отношениях, вступающих в новую эпоху, и глобальном устойчивом развитии» и подписан целый ряд важных документов о сотрудничестве во многих важных областях. Встреча лидеров стран на Олимпиаде, которая к тому же прошла в период празднования китайского Нового года, придала новый мощный импульс развитию китайско-российских отношений.

На фоне продолжающейся пандемии COVID-19 и новой спирали турбулентности в международной обстановке, человечество сталкивается со множеством вызовов и кризисов. В этих условиях китайско-российская связка имеет незаменимое значение. Наши страны неуклонно углубляют стратегическое взаимодействие «спина к спине», плечом к плечу стоят на страже международной справедливости. Экспресс «Китай-Россия» не знает конечной остановки, он лишь мчится вперед, набирая всё новые и новые силы.

Истекший 2021 год запомнился также успешным завершением Годов китайско-российского научно-технического и инновационного сотрудничества. Преодолев негативные последствия пандемии, наши страны достигли существенных и значительных результатов в совместной работе по проведению научных исследований, созданию научно-исследовательских институтов, подготовке специалистов и продвижению отраслевого и межрегионального взаимодействия, что послужило надежной опорой для активизации многогранного взаимовыгодного сотрудничества и инновационного развития. Научно-техническое и инновационное сотрудничество уже стало одной из наиболее активных и плодотворных сфер двустороннего взаимодействия.

Траектория развития научно-технического сотрудничества между Китаем и Россией — это безостановочное движение по восходящей линии. Нашим странам, как ответственным мировым державам с высоким научно-техническим потенциалом, важно содействовать налаживанию всестороннего, многоуровневого сотрудничества между научно-техническими кругами двух стран в соответствии с веяниями времени и основными тенденциями мирового развития, чтобы совместными усилиями вносить больший вклад в реформирование системы глобального управления и

создание Сообщества единой судьбы человечества.

2021 год был ознаменован и Годом науки и технологий в России. На озере Байкал запустили крупнейший в мире глубоководный нейтринный телескоп, была запущена новейшая термоядерная установка «Токамак Т-15 МД» и были достигнуты значительные успехи в таких областях, как прикладная математика, биология, физика, география, что продемонстрировало мощный научно-технический потенциал России.

В этом году Премия «Посла Китая» присуждена 12 инженерам в трех областях, а именно «Биотехнологии», «Современная энергетика» и «Современные материалы и технологии». Лауреаты получат возможность посетить научные учреждения и инновационные предприятия в Китае за счет Посольства КНР в РФ.

Пусть китайско-российское научно-техническое и инновационное сотрудничество принесет новые успехи, а дружба между Китаем и Россией процветает вечно!»

По итогам конкурсов 2021 года дипломами и памятными медалями «Лауреат конкурса» награждены 245 участников конкурса по версии «Профессиональные инженеры» и 150 — по версии «Инженерное искусство молодых».

Премия «Надежда России» присуждается гражданам Российской Федерации за высокие достижения по приоритетам научно-технологического развития Российской Федерации (утверждены Указом Президента Российской Федерации от 1 декабря 2016 г. No 642 «О Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации»). Премия «Надежда России» представляет собой денежное вознаграждение, диплом и нагрудный памятный знак лауреата.

Молодежной премии «Надежда России» в области науки и техники за 2021 год удостоены авторы 4 работ из Обнинска, Перми, Арзамаса, Санкт-Петербурга. Это специалисты в области автоматизации, добычи нефти, авиационных систем, фармацевтики.

По масштабу, задачам и охвату большого количества направлений инженерной деятельности, по числу участников всероссийские конкурсы «Инженер года» и «Надежда России» являются крупнейшим социальным проектом, реализуемым в России с целью выявления и распространения передового опыта и достижений инженерных кадров, лучших в своей сфере деятельности.

С. П. Друкаренко,
кандидат технических наук,
государственный советник Российской Федерации 1 класса,
вице-президент Международного и Российского союзов
научных и инженерных общественных объединений,
член редакционного совета журнала «Промышленные процессы и технологии»

Поступила в редакцию *15.02.2022*

УДК 004.942 DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-2(4)-8-25

Моделирование распространения загрязняющих веществ в приземном слое атмосферы с учетом влияния застройки и рельефа местности

О. И. Седляров[*,1], Е. С. Бородина[*]

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

Аннотация

Традиционно оценка загрязнения атмосферного воздуха делается на базе данных о высотах труб, температуре, скорости, объеме и специфических свойствах выбрасываемого аэрозоля с поправками на преобладающее направление ветров и другими изменениями. Допуски данной методики очень велики — это, как правило, средние метеоусловия и единичный источник. Рассеивание загрязняющих веществ (ЗВ) зависит от условий их эмиссии, переноса и турбулентного смешивания. В работе рассмотрены характеристики, влияющие на устойчивость приземных слоев атмосферы и определяющие процессы турбулентного переноса.

В данной работе предложена методика расчета рассеивания загрязняющих веществ в приземном слое атмосферы, основанная на методах вычислительной гидродинамики. Использование данной методики позволяет учитывать влияние сложного рельефа местности и характера застройки. В качестве примера расчета распространения загрязняющих веществ в работе рассмотрен расчет выбросов ацетона из отдельно стоящего источника, расположенного в непосредственной близости от здания. Представленные результаты расчетов наглядно показывают сложный характер распределения полей концентраций в непосредственной близости от зданий, а также в условиях плотной застройки и сложного рельефа местности. Моделирование такого сложного распределения практически невозможно без использования мощного аппарата вычислительной гидродинамики.

Ключевые слова

Рассеивание загрязняющих веществ, загрязнение атмосферы, компьютерное моделирование, вычислительная гидродинамика, ветровой режим территории, сложный рельеф местности, учет влияния застройки

[1] *Для переписки:*
Email: sedlyarov-oi@rguk.ru

Введение

В зарубежных исследованиях [1] оценка загрязнения атмосферного воздуха делается на базе данных о высотах труб, температуре, скорости, объеме и специфических свойствах выбрасываемого аэрозоля с поправками на преобладающее направление ветров и другими изменениями. Допуски данной методики очень велики — это, как правило, средние метеоусловия и единичный источник. Рассеивание загрязняющих веществ зависит от условий их эмиссии, переноса и турбулентного смешивания. Использование полного уравнения для описания этих особенностей называется эйлеровским моделированием рассеивания [2]. При этом способе увеличение и снижение содержания конкретного загрязняющего вещества нужно определять в каждой точке воображаемой пространственной сетки и за отдельные промежутки времени. Так как этот метод очень сложен и требует длительных компьютерных расчетов, им обычно нельзя пользоваться постоянно. Однако во многих случаях применения он может быть упрощен при следующих допущениях:

– неизменность условий выделения загрязняющих веществ со временем;

– неизменность метеорологических условий во время переноса;

– коэффициенты диффузии не зависят от координат;

– скорость ветра не менее 1 м/с.

В этом случае упомянутое выше уравнение может быть решено аналитически. В результате выводится формула, которая описывает шлейф (перо) с гауссовым распределением концентрации — так называемую гауссову перьевую модель [3]. Параметры распределения зависят от метеорологических условий и расстояния в направлении ветра, а также от высоты дымовой трубы. Они должны определяться опытным путем [4]. Ситуации, когда эмиссии и (или) метеорологические параметры значительно варьируются во времени и/или пространстве, могут быть описаны с помощью гауссовой модели дымного клуба [5]. При этом подходе отдельные клубы дыма выпускаются через фиксированные промежутки времени и каждый из них следует по собственной траектории в соответствии с метеорологическими условиями в данный момент. По пути каждый клуб увеличивается в размерах в соответствии с турбулентным смешиванием. Параметры, описывающие его рост, также должны быть определены исходя из эмпирических данных [5]. Однако необходимо подчеркнуть, что для выполнения этой задачи необходимо иметь в распоряжении исходные параметры с необходимым уровнем временной точности и пространственного разрешения.

Гауссовская модель является идеальной моделью и, как любая идеальная модель, имеет свои ограничения, помимо допущений, заложенных непосредственно в модель. К таким ограничениям относятся прежде всего возможность проведения расчетов только для плоской и открытой поверхности, т. е. появляются сложности с учетом препятствий и рельефа, а также модель применима только для газов, имеющих плотность, близкую к плотности воздуха [6].

Для случайных выбросов или анализа отдельных случаев рекомендуется модель Лагранжа или модель частиц [3]. Ее основная идея состоит в вычислении траекторий множества частиц, каждая из которых содержит фиксированное количество рассматриваемого загрязняющего вещества. Отдельные траектории складываются под влиянием переноса при средней скорости ветра, а также под влиянием вероятностных нарушений. Из-за элемента вероятности траектории не полностью согласуются, но описывают смесь, возникающую

вследствие турбулентности. В принципе, модели Лагранжа способны описывать сложные метеорологические условия — в частности, ветер и турбулентность; поля (области), рассчитанные с помощью моделей потока, описанных ниже, могут использоваться для моделирования рассеивания по Лагранжу.

Если концентрации загрязняющего вещества необходимо определить на местности со сложным рельефом, при моделировании может быть необходимо учитывать влияние топографических эффектов на рассеивание загрязняющего вещества. К таким эффектам относится, например, перенос, следующий топографической структуре, или термические ветровые системы — морские бризы или горные ветры, изменяющие направление ветра в течение дня.

Если такие эффекты имеют место в более крупном масштабе, чем моделируемая область, то их влияние можно рассматривать, используя метеорологические данные, учитывающие местные особенности. Если таких данных не имеется, то, благодаря использованию соответствующей модели потока, можно получить трехмерную структуру влияния топографических особенностей на воздушный поток. На основании этих данных может быть проведено и собственно моделирование рассеивания при условии допущения горизонтальной однородности, как описано выше в случае гауссовой перьевой модели. Однако в ситуациях, когда условия ветра значительно меняются внутри моделируемой зоны, само моделирование рассеивания должно принимать во внимание влияние топографической структуры на трехмерный воздушный поток. Как уже указывалось, это можно сделать, используя гауссову модель дымового клуба или модель Лагранжа. Другим способом является выполнение более сложного моделирования по Эйлеру.

Для определения направления ветра на местности со сложной структурой рельефа можно использовать моделирование устойчивости массы или диагностического потока [2]. При таком подходе воздушный поток “подгоняется” к особенностям рельефа путем минимальных изменений исходных показателей и сохранения постоянства массы. Поскольку этот подход дает быстрые результаты, он также может быть использован для расчета статистики ветра для участка местности, где невозможны наблюдения. Для этого используются геострофические статистические данные (например, данные из верхних слоев атмосферы, полученные с шаровзондов).

Если все же необходимо рассматривать термальные ветровые системы более подробно, то следует воспользоваться так называемыми прогностическими моделями. В зависимости от величины и рельефа моделируемой местности можно применять гидростатический или даже более сложный негидростатический метод [3]. Модели этого типа требуют сложной компьютерной обработки, а также большого опыта в их применении. С помощью этих моделей определение концентраций на основе среднегодовых показателей, как правило, невозможно. Зато, учитывая лишь одно из направлений ветра и те параметры стратификации, которые приводят к наибольшей поверхностной концентрации загрязнения, можно моделировать ситуацию максимально возможного загрязнения. Если рассчитанные таким образом показатели концентрации загрязнения не превышают стандартов качества воздуха, то в более детальных исследованиях нет необходимости.

Природные (климатические) факторы оказывают существенное влияние и определяют характер распространения загрязняющих веществ в атмосфере.

Совокупность метеорологических факторов, таких как скорость ветра, облачность, вертикальный тепловой поток определяют условия рассеивания загрязняющих веществ в атмосфере. В зависимости от сочетания этих факторов выделяют шесть классов устойчивости атмосферы: A, B, C, D, E и F.

Другим важным фактором является ветровой режим территории, который определяется термической неоднородностью и характером подстилающей поверхности [9].

Вертикальный профиль скорости может быть описан логарифмическим уравнением (1) [10-13]

$$u_z = \frac{u^*}{\varkappa} \ln\left(\frac{z - z_d}{z_0}\right), \qquad (1)$$

где u_z – средняя скорость ветра, м/с, на высоте z, м; u^* — скорость ветра, возникающая в результате воздействия силы трения, м/с; z_0 — параметр шероховатости, м; z_d — высота смещения нулевой плоскости, м; $\varkappa$ — константа Кармана (обычно принимают равной 0,4).

Параметр шероховатости z_0 — характеристика неровностей подстилающей поверхности, влияющих на движение воздуха в приземном слое атмосферы, имеет размерность длины, иначе называется уровнем шероховатости. На уровне шероховатости средняя скорость ветра обращается в нуль, ниже этого уровня имеют место только турбулентные пульсации. Высота смещения нулевой плоскости zd характеризует вертикальное смещение профиля скорости ветра из-за наличия на поверхности элементов шероховатости (рисунок 1). Параметр шероховатости и высота смещения нулевой плоскости в вертикальном профиле скорости ветра над городом выше, чем в пригородных районах и на открытых участках с преобладанием луговой или сельскохозяйственной растительности [13].

Вокруг зданий, особенно имеющих большие габариты, формируется ветровой режим, отличный от окружающей территории и характеризующийся повышенными скоростями ветра и образованием зон турбулентности. Даже при невысоких скоростях фонового ветра его усиление в приземном слое за счет динамической конвекции бывает настолько сильным, что вызывает неблагоприятные и опасные последствия для населения, находящегося на прилегающей к зданию территории, а в отдельных случаях — и для самих зданий и зеленых насаждений [14].

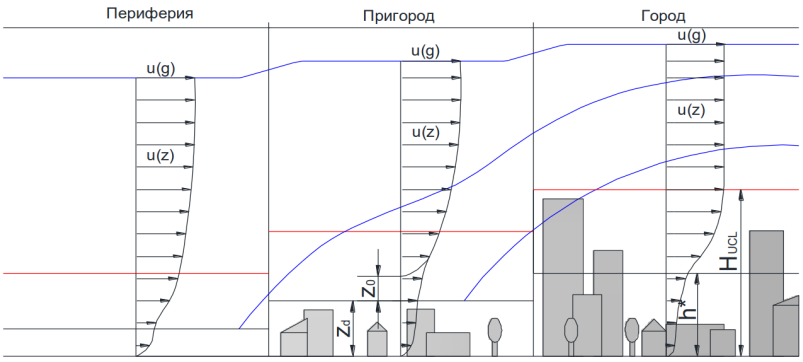


Рисунок 1 — Схематичное представление вертикального профиля скорости ветра над группой элементов шероховатости подстилающей поверхности над городом, его периферией и в пригороде [12, 13]: u(g) — геострофический ветер; u(z) — вертикальный профиль ветра в слое шероховатости; H_{UCL} — высота городского пограничного слоя атмосферы; h* — средневзвешенная высота препятствий, z_0 — параметр шероховатости, z_d — высота смещения нулевой плоскости.

Надежных количественных оценок изменения параметров воздушного потока (изменение средней скорости в приземном слое) при его прохождении через городскую застройку в зависимости от ее морфологических параметров (высоты, плотности, контрастности) до сих пор не найдено [13].

В настоящее время в Российской Федерации для проведения расчетов рассеивания загрязняющих веществ в приземном слое атмосферы, носящих нормативный характер, используются Методы-2017 [15], которые являются современным развитием ОНД-86 [16]. Следуя [15], максимальная приземная разовая концентрация загрязняющего вещества, (мг/м^3), при выбросе газовоздушной смеси из одиночного точечного источника с круглым устьем определяется по формуле (А):

$$c_M = \frac{A \cdot M \cdot F \cdot m \cdot n \cdot \eta}{H^2 \cdot \sqrt[3]{V_1 \cdot \Delta T}} \qquad (А)$$

где A — коэффициент, зависящий от температурной стратификации атмосферы, определяющий условия горизонтального и вертикального рассеивания загрязняющего вещества в атмосферном воздухе; M — масса загрязняющего вещества, выбрасываемого в атмосферный воздух в единицу времени (мощность выброса), г/с; F — безразмерный коэффициент, учитывающий скорость оседания загрязняющих веществ (газообразных и аэрозолей, включая твердые частицы) в атмосферном воздухе; m и n — безразмерные коэффициенты, учитывающие условия выброса из устья источника выброса; η — безразмерный коэффициент, учитывающий влияние рельефа местности; H — высота источника выброса, м; V_1 — расход газовоздушной смеси, м^3/с; ΔT — разность между температурой выбрасываемой газовоздушной смеси $T_Г$ и температурой атмосферного воздуха $Г_В$, °С.

Как видно из (А), единственным параметром, определяющим условия рассеивания в атмосферном воздухе, является коэффициент стратификации A, а для учета влияния застройки и рельефа местности вводятся соответствующие коэффициенты.

Так Методы–2017 в разделе IX Метод расчета рассеивания выбросов ЗВ в атмосферном воздухе с учетом влияния застройки (а ранее и ОНД-86) определяют, для каких зданий с учетом взаимного расположения источника выбросов и здания требуется проводить расчет с учетом влияния застройки. Так не подлежат учету здания и сооружения высотой менее 5 м, а также здания и сооружения, максимальный линейный размер которых по горизонтали не превышает 10 м.

Все рассматриваемые здания аппроксимируются прямоугольными параллелепипедами, а здания, имеющие сложную форму, аппроксимируются несколькими параллелепипедами (рисунок 2).

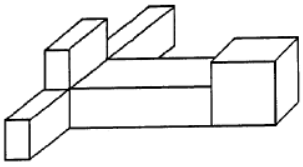


Рисунок 2 — Аппроксимация зданий сложной формы.

Для каждого здания выделяют три зоны ветровых теней (рисунок 3):

- зона подветренной тени (зона I);
- зона крышной тени (зона II);
- зона наветренной тени или зона подпора (зона III);

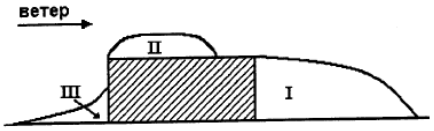


Рисунок 3 — Ветровые тени здания: I — зона подветренной тени; II — зона крышной тени; III — зона наветренной тени или зона подпора

На рисунке 3 штриховкой обозначено сечение здания, проведенное вдоль направления ветра, сплошными линиями обозначены границы зон ветровых теней I, II и III.

В дальнейшем весь расчет сводится к определению поправки $\widehat{\eta_m}$ в уравнении (2) для максимальной концентрации с учетом застройки

$$\widehat{C_m} = C_m \cdot \widehat{\eta_m}, \qquad (2)$$

где C_m — максимальная концентрация ЗВ, полученная без учета влияния застройки; $\widehat{\eta_m}$ — поправка, учитывающая влияние застройки.

В Разделе VII Методов–2017 «Учет влияния рельефа местности при расчете рассеивания выбросов ЗВ в атмосферном воздухе» определяется, каким образом в расчетах рассеивания учитывается рельеф местности.

Влияние рельефа местности на максимальную приземную концентрацию C_m ЗВ от одиночного точечного источника выброса учитывается безразмерным коэффициентом η. В случае ровной или слабопересеченной местности с перепадом высот, не превышающим 50 м на 1 км, $\eta = 1$.

Если перепад высот превышает 50 м на 1 км, то коэффициент η устанавливается на основе анализа картографического материала, характеризующего рельеф местности в окрестности радиусом $R=50*H_m$, где H_m — высота наиболее высокого из источников выбросов, расположенных на одном или нескольких земельных участках, в пределах которых расположен конкретный объект, оказывающий негативное воздействие на окружающую среду (далее — промплощадка). При этом R не должно быть менее 2 км.

В качестве характерных объектов рельефа местности выделяют гряду, гребень, холм, ложбину, долину, котловину, впадину и уступ (рисунок 4), где h_0 — высота (глубина) характерного объекта рельефа; a_0 — полуширина характерного объекта рельефа; x_0 — расстояние до источника выброса.

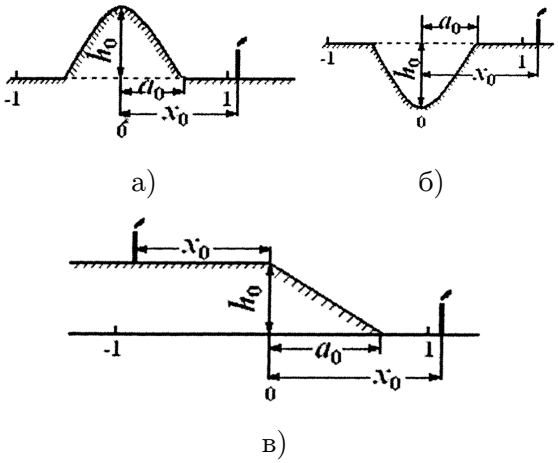


Рисунок 4 — Характерные объекты рельефа местности и варианты расположения источников выбросов: а) гряда, гребень, холм; б) ложбина, долина, котловина, впадина; в) уступ

Математическая постановка задачи

Рассмотрим математическую постановку задачи и математическую модель процессов тепломассопереноса в приземных слоях атмосферы, основанную на уравнениях вычислительной гидродинамики (*computational fluid dynamics* – CFD).

Моделирование дисперсии и граничных условий для CFD моделей изучены в работах [17, 18]. Городской микроклимат очень динамичен в пределах приземного пограничного слоя атмосферы и на него оказывают существенное влияние различного рода пространственные препятствия и тепловые свойства зданий, дорог, растительности, водоемов и т. д. [19]. В частности, характер ветрового потока в городе может быть очень сложен для моделирования, что связано с формированием внутри застройки застойных и/или рециркуляционных зон [20], что, в свою очередь, влияет на рассеивание загрязняющих веществ [21].

Приземный пограничный слой атмосферы — это самая нижняя область тропосферы, которая находится под

непосредственным влиянием земной поверхности и подвержена резким изменениям температуры, скорости и направления ветра, влажности и высоты слоя перемешивания [22]. Рассеяние загрязняющих веществ в этом слое в основном определяется классом устойчивости атмосферы (классы A-G: от чрезвычайно нестабильного до чрезвычайно стабильного) и высотой перемешивания по вертикали [23], а конфигурация зданий играет важную роль в определении рассеивания загрязняющих веществ на микроуровне [24].

В качестве системы уравнений для моделирования загрязнения приземных слоев атмосферного воздуха используются уравнения Навье-Стокса, осреднённые по Рейнольдсу (RANS)

Математическая модель тепломассопереноса в приземных слоях атмосферы состоит из системы нелинейных основных дифференциальных уравнений в частных производных (законов сохранения массы, импульса и энергии) и дополнительных уравнений, необходимых для ее замыкания, и в целом аналогична системе уравнений, описанных в [25], которые необходимо дополнить соответствующими начальными и граничными условиями.

Обсуждение результатов

Необходимо отметить, что используемое для проведения моделирования свободное программное обеспечение применяется для решения широкого спектра задач, в том числе, для исследования и анализа ветрового режима территорий. OpenFOAM имеет в составе стандартных граничных условий базовый класс atmBoundaryLayer для обработки граничных условий на входе, обеспечивая граничные условия на входе по нормали к земле по логарифмическому закону для скорости ветра и величин турбулентности для однородного, двумерного, сухого воздуха, равновесного и нейтрального атмосферного пограничного слоя, который позволяет использовать соответствующие граничные условия на входе в расчетную область, при этом изменение профиля скорости и характеристики турбулентности могут легко корректироваться в случае необходимости [26]. Другой, также свободный программный продукт, FDS тоже позволяет использовать несколько моделей граничных условий для атмосферных течений, включая профили скорости и температуры, основанные на теории подобия Монина-Обухова [27].

Геометрия расчетной области для атмосферных течений, в отличии от геометрии производственных цехов, не ограничена стенами или другими непроницаемыми преградами. В связи с этим одним из первых вопросов, который встает перед исследователями, является, какими должны быть размеры расчетной области и как они соотносятся с размерами исследуемой модели. В настоящее время нет однозначного ответа на этот вопрос. Однако все сходятся во мнении, что течение на границах расчетной области не должно оказывать влияние на течение внутри исследуемой модели и предлагают располагать исследуемую область (рисунок 5) на расстоянии не менее пяти высот от передней (входной) и боковых границ, не менее пятнадцати высот от задней (выходной) границы, а верхнюю границу устанавливать на расстоянии не менее пяти-шести высот самого высокого здания исследуемой модели [28-33].

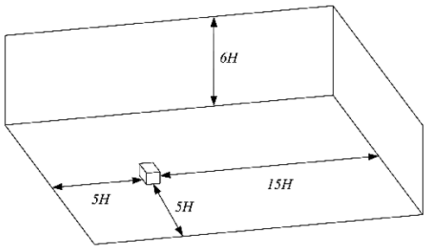


Рисунок 5 — Граница расположения расчетной области (H — высота самого высокого здания исследуемой модели)

На первом этапе целесообразно рассмотреть создание расчетных сеток для исследования обтекания ветровым потоком отдельных зданий. На рисунке 6 представлена 3D–модель и расчетная сетка для здания, длинная сторона которого расположена параллельно набегающему потоку ветра, построенные в программе FDS.

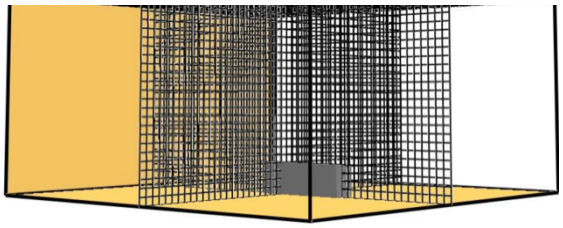


Рисунок 6 — Модель отдельно стоящего здания

На рисунке 7 представлена геометрическая модель одного из кварталов плотной городской застройки города Москвы

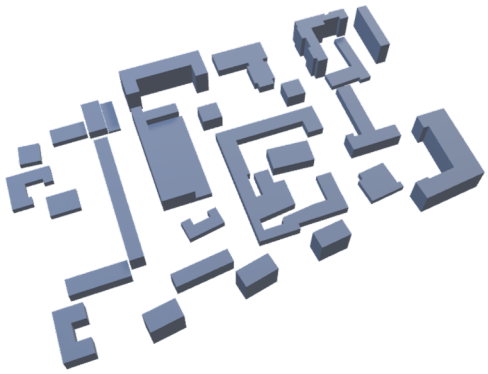


Рисунок 7 — 3D–модель городского квартала.

Следующим шагом необходимо создание расчетной сетки. Для зоны, входящей в пределы интересующей области, строится поверхностная сетка, соответствующая исследуемому участку. Сетка должна быть более «мелкой» в зонах с большими градиентами исследуемых переменных.

Результат построения расчетной сетки с использованием утилиты snappyHexMesh (OpenFOAM) представлен на рисунке 8.

Особенности сложного рельефа местности учитываются аналогичным образом. На рисунке 9 представлены 3D–модели характерных объектов рельефа местности.

Перед расчетами рассеивания загрязняющих веществ целесообразно провести аэродинамические расчеты, чтобы оценить ветровой режим в непосредственной близости как у одиночных зданий, так и в плотной застройке, и на местности со сложным рельефом.

На рисунке 10 представлены поля скоростей около отдельно стоящего здания, расположенного параллельно направлению ветра. На рисунке 11 показан вертикальный разрез, построенный по оси симметрии здания, на котором видны три зоны ветровых теней: зона подветренной тени, зона крышной тени и зона наветренной тени или зона подпора.

На рисунке 12 представлены поля скоростей около отдельно стоящего здания, расположенного перпендикулярно направлению ветра.

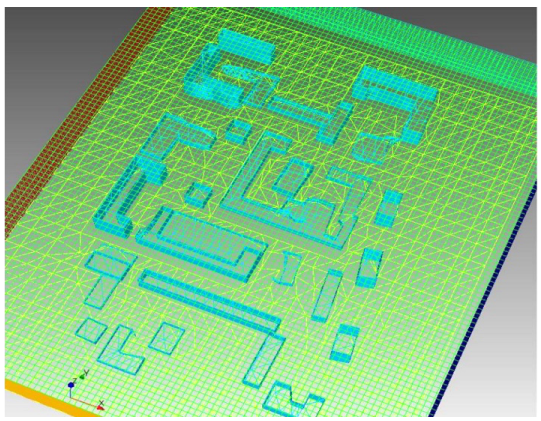
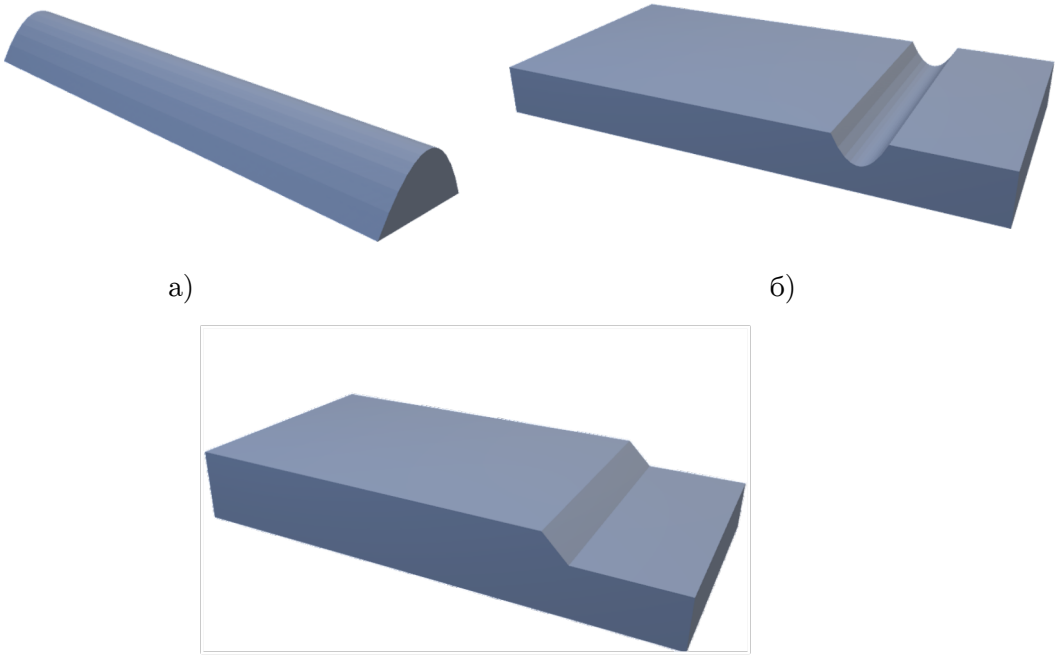


Рисунок 8 — Расчетная сетка.



а) б)

в)

Рисунок 9 — 3D–модели характерных объектов рельефа местности: а) гряда, гребень, холм; б) ложбина, долина, котловина, впадина; в) уступ

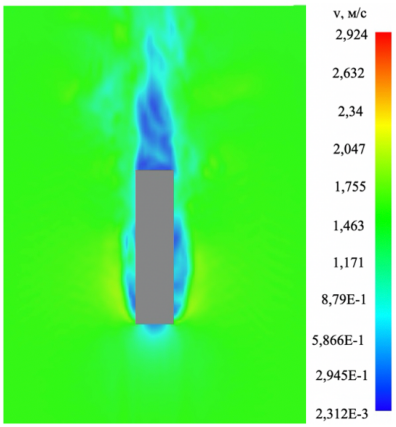


Рисунок 10 — Поля скоростей около отдельно стоящего здания, расположенного параллельно направлению ветра

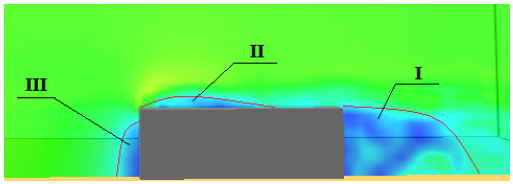
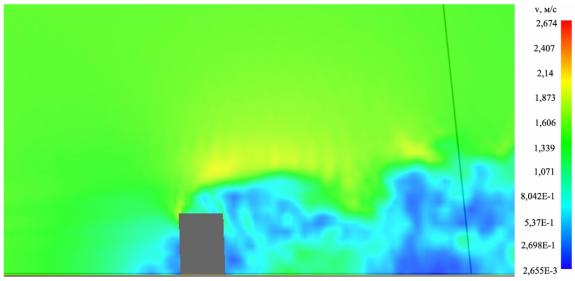
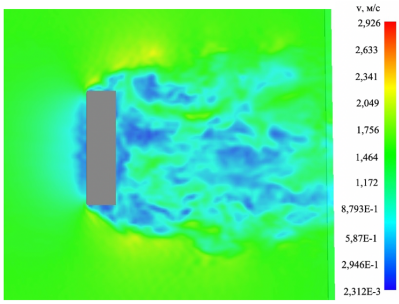


Рисунок 11 — Ветровые тени на модели здания: I — зона подветренной тени; II — зона крышной тени; III — зона наветренной тени или зона подпора;



а)



б)

Рисунок 12 — Поля скоростей (м/с) около отдельно стоящего здания, расположенного перпендикулярно направлению ветра: а) вертикальный разрез; б) горизонтальный разрез на уровне 4 м от поверхности Земли.

На рисунке 13 представлен горизонтальный разрез векторного поля скоростей около отдельно стоящего здания, расположенного перпендикулярно направлению ветра, на высоте 4 метра от поверхности земли, на котором отчетливо видны застойные и рециркуляционные зоны.

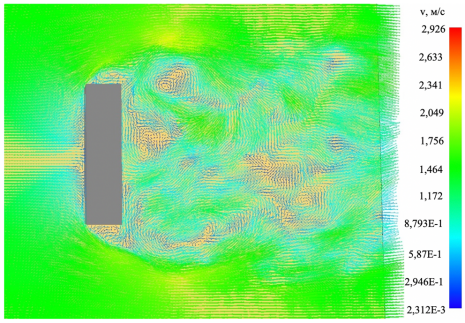


Рисунок 13 — Векторное поле скорости на высоте 4 метра около отдельно стоящего здания, расположенного перпендикулярно направлению ветра.

В результате расчетов с использованием модели городского квартала получены характеристики ветрового режима внутри городского квартала. Некоторые результаты расчетов представлены на рисунке 14.

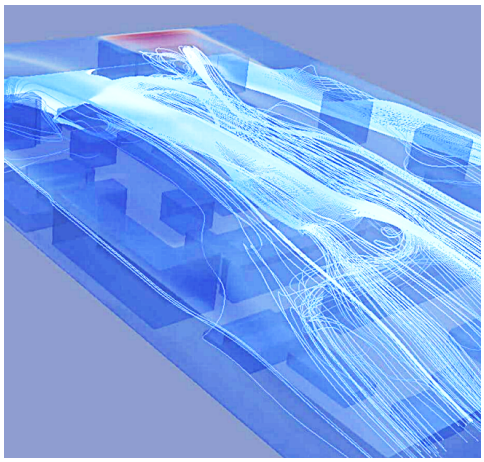
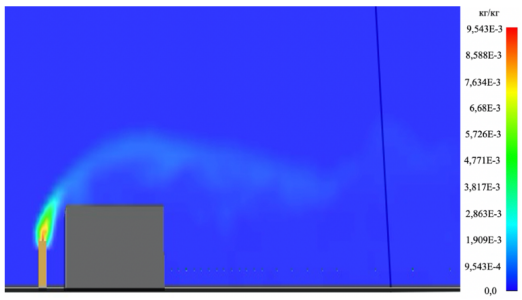
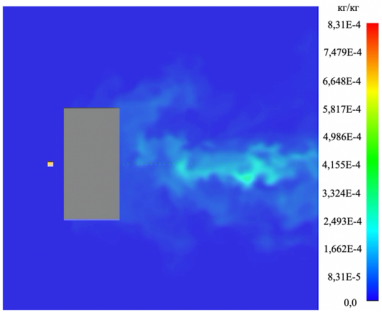


Рисунок 14 — Линии тока внутри городского квартала при северном направлении ветра.

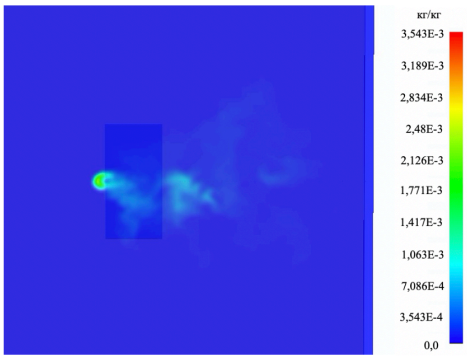
Температура газовоздушной смеси равна температуре окружающей среды и составляет 20°C. Средняя скорость ветра, имеющего профиль, характерный для приземного пограничного слоя, также принята равной 1,5 м/с.



а)

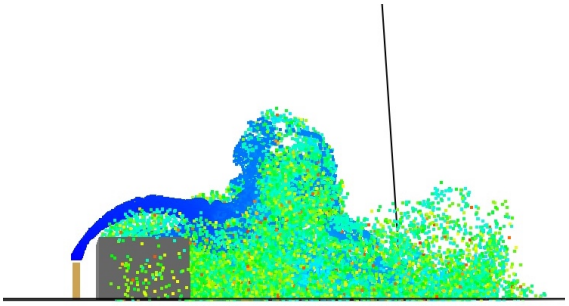


б)

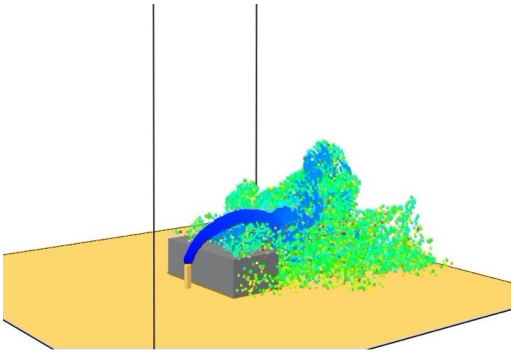


в)

Рисунок 15 — Поле расчетной концентрации ацетона (кг/кг): а) вертикальный разрез; б) горизонтальный разрез на высоте 2 метра от поверхности Земли; в) горизонтальный разрез на высоте 9 метров от поверхности Земли



а)



б)

Рисунок 16 — Визуализация области распространения (факела выброса) ацетона: а) визуализация области распространения (факела выброса) ацетона (вертикальная плоскость); б) визуализация области распространения (факела выброса) ацетона (3D).

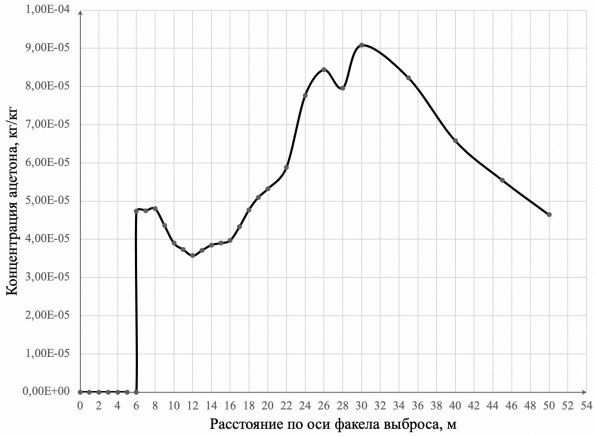


Рисунок 17 — Концентрации загрязняющих веществ на высоте 2 м над уровнем Земли по оси факела выброса.

На рисунках 15 и 16 представлены поля расчетных концентраций и визуализация области распространения (факела выброса) ацетона. На рисунке 17 показано распределение концентраций ацетона на высоте 2 м от поверхности Земли по оси факела выброса за зданием общей шириной 12 метров (стена здания расположена на отметке 6 м по оси абсцисс).

Заключение

Представленные результаты расчетов наглядно показывают сложный характер распределения полей концентраций в непосредственной близости от зданий, а также в условиях плотной застройки и сложного рельефа местности. Моделирование такого сложного распределения практически невозможно без использования мощного аппарата вычислительной гидродинамики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Б. Бретшнайдер, И. Курфюрст ; перевод с английского Н. Г. Вашкевич; под редакцией А. Ф. Туболкина. Охрана воздушного бассейна от загрязнений : Технология и контроль Ленинград : Химия : Ленингр. отд-ние, 1989, 287 с.

[2]. Pielke R. A. Mesoscale Meteorological Modeling. New York : Academic Press, 1984, 612 p.

[3]. VDI Guideline 3945. Part 1. Environmental meteorology - Atmospheric dispersion models; Gaussian Puff Model . – Technical Division Environmental Meteorology, 1996, 36 p.

[4]. Venkatram A., Wyngaard J. C. Lectures on Air Pollution Modeling Boston, MA : American Meteorlogical Society, 1988, 390 p.

[5]. VDI Guideline 3945. Part 3. Environmental meteorology - Atmospheric dispersion models - Particle model. – Technical Division Environmental Meteorology, 2000, 60 p.

[6]. Мешалкин В. П., Бутусов О. Б. Компьютерная оценка воздействия на окружающую среду магистральных трубопроводов. Москва : ИНФРА-М, 2020, 449 с.

[7]. User's Guide for the Industrial Source Complex (ISC3) Dispersion Models, Volume 1 User Instructions : Volume 1. Environmental Protection Agency, 1995, 391 p.

[8]. User's Guide for the Industrial Source Complex (ISC3) Dispersion Models, Volume 2 Description of Model Algorithms : Volume II. Environmental Protection Agency, 1995, 129 p.

[9]. Дуничкин, И. В. Особенности аэрационного режима жилой застройки при развитии и реконструкции: На примере пятиэтажной застройки Москвы 1950-60-х годов, не подлежащей сносу : специальность 18.00.04 «Градостроительство, планировка сельскохозяйственных населенных пунктов» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук; Московский государственный строительный университет. Москва, 2005, 217 с.

[10]. Bottema M., Mestayer P. G. Urban roughness mapping—validation techniques and some first results. *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, 1998, № 74, pp. 163-173.

[11]. Bottema M. Aerodynamic roughness parameters for homogeneousbuilding groups : part 2: results : Document SUB-MESO 23. Nantes : Ecole Centrale De Nantes, 1995, 80 p.

[12]. Oke T. R. Boundary Layer Climates. London : Routledge, 1992,435 p.

[13]. Попова И. В. Методика геоэкологической оценки комфортности городской среды с учетом микроклиматических особенностей : специальность 25.00.36 «Геоэкология» :диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук; Военно–воздушная академия имени профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина, Воронеж, 2019, 198 с.

[14]. Gandemer, J. Wind environment around buildings: aerodynamic concepts. *International Conference on wind effects on buildings and structures : Proceedings, 4.* – Cambridge : Cambridge University Press, 1977. – P. 423-432.

[15]. Методы расчетов рассеивания выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферном воздухе: [утверждены приказом Минприроды России от 6 июня 2017 года N 273 : подлежат применению с 1 января 2018 года]. – Текст : электронный. URL: https://docs.cntd.ru/document/456074826 (дата обращения: 04.08.2020).

[16]. Общесоюзный нормативный документ. Методика расчета концентраций в атмосферном воздухе вредных веществ содержащихся в выбросах предприятий (ОНД-86) [не подлежит применению]. Ленинград : Гидрометеоиздат, 1987, 92 с.

[17]. Leitl B. M. Meroney R. N. Car exhaust dispersion in a street canyon. Numerical critique of a wind tunnel experiment. *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, 1997, Vols. 67—68, P. 293-304.

DOI: 10.1016/S0167-6105(97)00080-9

[18]. F. Gonzalez Olivardia, Q. Zhang, T. Matsuo [et al.]. Analysis of Pollutant Dispersion in a Realistic Urban Street Canyon Using Coupled CFD and Chemical Reaction Modeling. *Atmosphere*, 2019, Vol. 10, № 9, pp. 479.

DOI: 10.3390/atmos10090479

[19]. Blocken B., Stathopoulos T., Carmeliet J. CFD simulation of the atmospheric boundary layer: wall function

problems. *Atmospheric Environment*, 2007, Vol. 41, № 2, pp. 238-252.

DOI: 10.1016/j.atmosenv.2006.08.019

[20]. M. Piringer, S. Joffre, A. Baklanov [et al.]. The surface energy balance and the mixing height in urban areas—activities and recommendations of COST-Action 715. *Boundary-Layer Meteorology*, 2007, Vol. 124, № 1, pp. 3-24. DOI 10.1007/s10546-007-9170-0

[21]. Chang C.-H., Meroney R. N. Numerical and physical modeling of bluff body flow and dispersion in urban street canyons. *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, 2001, Vol. 89, № 14-15, pp. 1325-1334.

DOI: 10.1016/S0167-6105(01)00129-5

[22]. Bonner C. S., Ashley M. C. B., Cui X., [et al.]. Thickness of the Atmospheric Boundary Layer Above Dome A, Antarctica, during 2009. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 2010, Vol. 122, № 895, pp. 1122-1131.

DOI: 10.1086/656250

[23]. Pul W. A. J. Van, Holtslag A. A. M., Swart D. P. J. A comparison of ABL heights inferred routinely from lidar and radiosondes at noontime. *Boundary-Layer Meteorology*, 1994, Vol. 68, № 1-2, pp. 173-191.

DOI: 10.1007/BF00712670

[24]. Huq P., Franzese P. Measurements of Turbulence and Dispersion in Three Idealized Urban Canopies with Different Aspect Ratios and Comparisons with a Gaussian Plume Model. *Boundary-Layer Meteorology*, 2013, Vol. 147, № 1, pp. 103-121. DOI 10.1007/s10546-012-9780-z

[25]. Akhatova A., Kassymov A., Kazmaganbetova M., Rojas-Solórzano L. R. CFD Simulation of the Dispersion of Exhaust Gases in a Traffic Loaded Street of Astana, Kazakhstan. *Journal of Urban and Environmental Engineering*, 2016, Vol. 9, № 2, pp. 158-166.

DOI 10.4090/juee.2015.v9n2.158166

[26]. Stoll R., Porté-Agel F. Large-Eddy Simulation of the Stable Atmospheric Boundary Layer using Dynamic Models with Different Averaging Schemes. *Boundary-Layer Meteorology*, 2007, Vol. 126, № 1, pp. 1-28. DOI: 10.1007/s10546-007-9207-4

[27]. Obukhov A. M. Turbulence in an atmosphere with a non-uniform temperature. *Boundary-Layer Meteorology*, 1971, Vol. 2, № 1, pp. 7-29. DOI: 10.1007/BF00718085

[28]. Dhunny A., Toja-Silva F., Peralta C., [et al.]. Computational fluid dynamics simulation and full-scale experimental model inter-comparison of the wind flow around a university campus. *Wind Engineering*, 2017, Vol. 41, № 1, pp. 43-54. DOI: 10.1177/0309524X16666460

[29]. Okafor C. V.,Ezeokonkwo U. J., Obodoh D. A., Ogunoh P. Atmospheric Boundary Layer Simulation Using Wall Function Approach in OpenFoam CFD Software. *European Journal of Engineering Research and Science*, 2018, Vol. 3, № 2, pp. 1. DOI: 10.24018/ejers.2018.3.2.597

[30]. Antoniou N., Montazeri H., Wigo H., [et al.]. CFD and wind-tunnel analysis of outdoor ventilation in a real compact heterogeneous urban area: Evaluation using “air delay”. *Building and Environment*, 2017, Vol. 126, pp. 355-372. DOI: 10.1016/j.buildenv.2017.10.013

[31]. So E. S. P., Chan A. T. Y., Wong A. Y. T. Large-eddy simulations of wind flow and pollutant dispersion in a street canyon. *Atmospheric Environment*, 2005, Vol. 39, № 20, pp. 3573-3582. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2005.02.044

[32]. Watakabe M., Ohashi M., Okada H., [et al.]. Comparison of wind pressure measurements on tower-like structure obtained from full-scale

observation, wind tunnel test, and the CFD technology. *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, 2002, Vol. 90, № 12-15, pp. 1817-1829.
DOI: 10.1016/S0167-6105(02)00290-8

[33]. Tamura T., Nozawa K., Kondo K. AIJ guide for numerical prediction of wind loads on buildings. *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, 2008, Vol. 96, № 10-11, pp. 1974-1984.
DOI: 10.1016/j.jweia.2008.02.020

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

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

Modeling the dispersion of pollutants in the surface layer of the atmosphere, taking into account the influence of buildings and terrain

O. I. Sedlyarov[*,1] **, E. S. Borodina**[*]

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

Abstract

Traditionally, the assessment of atmospheric air pollution is done on the basis of data on pipe heights, temperature, velocity, volume and specific properties of the ejected aerosol, corrected for the prevailing wind direction and other changes. The tolerances of this technique are very large: as a rule, these are average weather conditions and a single source. The dispersion of pollutants depends on the conditions of their emission, transfer and turbulent mixing. The paper considers the characteristics that affect the stability of the surface layers of the atmosphere and determine the processes of turbulent transport.

In this paper, we propose a method for calculating the dispersion of pollutants in the surface layer of the atmosphere, based on the methods of computational fluid dynamics. The use of this technique makes it possible to take into account the influence of complex terrain and the nature of development. As an example of calculating the spread of pollutants, the paper considers the calculation of acetone emissions from a separate source located in the immediate vicinity of the building. The presented results of calculations clearly show the complex nature of the distribution of concentration fields in the immediate vicinity of buildings, as well as in conditions of dense buildings and complex terrain. Modeling such a complex distribution is practically impossible without the use of a powerful apparatus of computational fluid dynamics.

Keywords

Dispersion of pollutants, atmospheric pollution, computer modeling, computational fluid dynamics, wind regime of the territory, complex terrain, influence of development

REFERENCES

[1]. Bretshnayder B., Kurfyurst I. Okhrana vozdushnogo basseyna ot zagryazneniy : Tekhnologiya i kontrol' [Protection of the air basin from pollution: Technology and control]. Leningrad : Khimiya Publ. : Leningr. otd-niye, 1989, 287 p. (In Russ.)

[2]. Pielke R. A. Mesoscale Meteorological Modeling. New York : Academic Press, 1984, 612 p.

[3]. VDI Guideline 3945. Part 1. Environmental meteorology - Atmospheric dispersion models; Gaussian Puff Model . –

[1] *Corresponding author:*
Email: sedlyarov-oi@rguk.ru

Technical Division Environmental Meteorology, 1996, 36 p.

[4]. Venkatram A., Wyngaard J. C. Lectures on Air Pollution Modeling Boston, MA : American Meteorlogical Society, 1988, 390 p.

[5]. VDI Guideline 3945. Part 3. Environmental meteorology - Atmospheric dispersion models - Particle model. – Technical Division Environmental Meteorology, 2000, 60 p.

[6]. Meshalkin V. P., Butusov O. B. Komp'yuternaya otsenka vozdeystviya na okruzhayushchuyu sredu magistral'nykh truboprovodov [Computer environmental impact assessment of main pipelines]. Moscow : INFRA-M Publ., 2020, 449 p. (In Russ.)

[7]. User's Guide for the Industrial Source Complex (ISC3) Dispersion Models, Volume 1 User Instructions : Volume 1. Environmental Protection Agency, 1995, 391 p.

[8]. User's Guide for the Industrial Source Complex (ISC3) Dispersion Models, Volume 2 Description of Model Algorithms : Volume II. Environmental Protection Agency, 1995, 129 p.

[9]. Dunichkin I. V. Osobennosti aeratsionnogo rezhima zhiloy zastroyki pri razvitii i rekonstruktsii: Na primere pyatietazhnoy zastroyki Moskvy 1950-60 godov, ne podlezhashchey snosu [Features of the aeration regime of residential buildings during development and reconstruction: On the example of a five-story building in Moscow in the 1950s-60s, not subject to demolition] : PhD thesis; Moskovskiy gosudarstvennyy stroitel'nyy universitet [Moscow State Construction University]. Moscow, 2005, 217 p. (In Russ.)

[10]. Bottema M., Mestayer P. G. Urban roughness mapping—validation techniques and some first results. Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics, 1998, № 74, pp. 163-173.

[11]. Bottema M. Aerodynamic roughness parameters for homogeneousbuilding groups : part 2: results : Document SUBMESO 23. Nantes : Ecole Centrale De Nantes, 1995, 80 p.

[12]. Oke T. R. Boundary Layer Climates. London : Routledge, 1992,435 p.

[13]. Popova I. V. Metodika geoekologicheskoy otsenki komfortnosti gorodskoy sredy s uchetom mikroklimaticheskikh osobennostey [Methodology of geoecological assessment of the comfort of the urban environment, taking into account microclimatic features]: PhD thesis; Voyenno–vozdushnaya akademiya imeni professora N. Ye. Zhukovskogo i Yu. A. Gagarina [Air Force Academy named after Professor N. E. Zhukovsky and Yu. A. Gagarin], Voronezh, 2019, 198 p. (In Russ.)

[14]. Gandemer, J. Wind environment around buildings: aerodynamic concepts. International Conference on wind effects on buildings and structures : Proceedings, 4. – Cambridge : Cambridge University Press, 1977. – P. 423-432.

[15]. Metody raschetov rasseivaniya vybrosov vrednykh (zagryaznyayushchikh) veshchestv v atmosfernom vozdukhe: (utverzhdeny prikazom Minprirody Rossii ot 6 iyunya 2017 goda N 273 : podlezhat primeneniyu s 1 yanvarya 2018 goda) [Methods for calculating the dispersion of emissions of harmful (polluting) substances in the atmospheric air: (approved by order of the Ministry of Natural Resources of Russia dated June 6, 2017 N 273: to be applied from January 1, 2018)]. – Text: electronic. URL: https://docs.cntd.ru/document/456074826 (date of access: 08/04/2020). (In Russ.)

[16]. Obshchesoyuznyy normativnyy dokument. Metodika rascheta kontsentratsiy v atmosfernom vozdukhe vrednykh

veshchestv soderzhashchikhsya v vybrosakh predpriyatiy (OND-86) (ne podlezhit primeneniyu) [All-Union normative document. Methodology for calculating the concentrations in the atmospheric air of harmful substances contained in the emissions of enterprises (OND-86) (is not applicable)]. Leningrad: Gidrometeoizdat Publ., 1987, 92 p.

[17]. Leitl B. M. Meroney R. N. Car exhaust dispersion in a street canyon. Numerical critique of a wind tunnel experiment. Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics, 1997, Vols. 67—68, P. 293-304.

DOI: 10.1016/S0167-6105(97)00080-9

[18]. F. Gonzalez Olivardia, Q. Zhang, T. Matsuo [et al.]. Analysis of Pollutant Dispersion in a Realistic Urban Street Canyon Using Coupled CFD and Chemical Reaction Modeling. Atmosphere, 2019, Vol. 10, № 9, pp. 479.

DOI: 10.3390/atmos10090479

[19]. Blocken B., Stathopoulos T., Carmeliet J. CFD simulation of the atmospheric boundary layer: wall function problems. Atmospheric Environment, 2007, Vol. 41, № 2, pp. 238-252.

DOI: 10.1016/j.atmosenv.2006.08.019

[20]. M. Piringer, S. Joffre, A. Baklanov [et al.]. The surface energy balance and the mixing height in urban areas—activities and recommendations of COST-Action 715. Boundary-Layer Meteorology, 2007, Vol. 124, № 1, pp. 3-24. DOI 10.1007/s10546-007-9170-0

[21]. Chang C.-H., Meroney R. N. Numerical and physical modeling of bluff body flow and dispersion in urban street canyons. Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics, 2001, Vol. 89, № 14-15, pp. 1325-1334.

DOI: 10.1016/S0167-6105(01)00129-5

[22]. Bonner C. S., Ashley M. C. B., Cui X., [et al.]. Thickness of the Atmospheric Boundary Layer Above Dome A, Antarctica, during 2009. Publications of the Astronomical Society of the Pacific, 2010, Vol. 122, № 895, pp. 1122-1131.

DOI: 10.1086/656250

[23]. Pul W. A. J. Van, Holtslag A. A. M., Swart D. P. J. A comparison of ABL heights inferred routinely from lidar and radiosondes at noontime. Boundary-Layer Meteorology, 1994, Vol. 68, № 1-2, pp. 173-191.

DOI: 10.1007/BF00712670

[24]. Huq P., Franzese P. Measurements of Turbulence and Dispersion in Three Idealized Urban Canopies with Different Aspect Ratios and Comparisons with a Gaussian Plume Model. Boundary-Layer Meteorology, 2013, Vol. 147, № 1, pp. 103-121. DOI 10.1007/s10546-012-9780-z

[25]. Akhatova A., Kassymov A., Kazmaganbetova M., Rojas-Solórzano L. R. CFD Simulation of the Dispersion of Exhaust Gases in a Traffic Loaded Street of Astana, Kazakhstan. *Journal of Urban and Environmental Engineering*, 2016, Vol. 9, № 2, pp. 158-166.

DOI 10.4090/juee.2015.v9n2.158166

[26]. Stoll R., Porté-Agel F. Large-Eddy Simulation of the Stable Atmospheric Boundary Layer using Dynamic Models with Different Averaging Schemes. Boundary-Layer Meteorology, 2007, Vol. 126, № 1, pp. 1-28. DOI: 10.1007/s10546-007-9207-4

[27]. Obukhov A. M. Turbulence in an atmosphere with a non-uniform temperature. Boundary-Layer Meteorology, 1971, Vol. 2, № 1, pp. 7-29. DOI: 10.1007/BF00718085

[28]. Dhunny A., Toja-Silva F., Peralta C., [et al.]. Computational fluid dynamics simulation and full-scale experimental model inter-comparison of the wind flow around a university campus. Wind

Engineering, 2017, Vol. 41, № 1, pp. 43-54. DOI: 10.1177/0309524X16666460

[29]. Okafor C. V., Ezeokonkwo U. J., Obodoh D. A., Ogunoh P. Atmospheric Boundary Layer Simulation Using Wall Function Approach in OpenFoam CFD Software. European Journal of Engineering Research and Science, 2018, Vol. 3, № 2, pp. 1. DOI: 10.24018/ejers.2018.3.2.597

[30]. Antoniou N., Montazeri H., Wigo H., [et al.]. CFD and wind-tunnel analysis of outdoor ventilation in a real compact heterogeneous urban area: Evaluation using "air delay". Building and Environment, 2017, Vol. 126, pp. 355-372. DOI: 10.1016/j.buildenv.2017.10.013

[31]. So E. S. P., Chan A. T. Y., Wong A. Y. T. Large-eddy simulations of wind flow and pollutant dispersion in a street canyon. Atmospheric Environment, 2005, Vol. 39, № 20, pp. 3573-3582. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2005.02.044

[32]. Watakabe M., Ohashi M., Okada H., [et al.]. Comparison of wind pressure measurements on tower-like structure obtained from full-scale observation, wind tunnel test, and the CFD technology. Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics, 2002, Vol. 90, № 12-15, pp. 1817-1829.

DOI: 10.1016/S0167-6105(02)00290-8

[33]. Tamura T., Nozawa K., Kondo K. AIJ guide for numerical prediction of wind loads on buildings. Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics, 2008, Vol. 96, № 10-11, pp. 1974-1984.

DOI: 10.1016/j.jweia.2008.02.020

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

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

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Моделирование распространения загрязняющих веществ в приземном слое атмосферы с учетом влияния застройки и рельефа местности / О. И. Седляров, Е. С. Бородина // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2. № 2(4). С. 8–25

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-2(4)-8-25

Please cite this article as:

Sedlyarov O. I., Borodina E. S. Modeling the dispersion of pollutants in the surface layer of the atmosphere, taking into account the influence of buildings and terrain. Industrial processes ang Technologies, 2022, vol. 2, no. 2(4), pp. 8–25.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-2(4)-8-25

Поступила в редакцию *05.04.2022*

УДК 66-963 DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-2(4)-26-37

Оценка влияния функциональных добавок на органолептические свойства твердого мыла

А. В. Варварычева[*,], С. А. Сапегина[*], Е. Б. Караваева[*,1], А. Г. Ручкина[*,1], Н. Н. Каратаева[**]**

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

Аннотация

Несмотря на широкий ассортимент гигиенических и очищающих средств, твердое мыло остается наиболее популярным. В условиях постоянного совершенствования рецептуры и процесса изготовления, предприятия используют традиционные и новые функциональные ингредиенты. Для предотвращения окислительных процессов, приводящих к утрате потребительских свойств твердого мыла, сырьевые компании предлагают использовать разнообразные продукты, представляющие собой индивидуальные вещества синтетического и природного происхождения или их смеси. В статье представлены новые результаты изучения стабильности характеристик образцов твердого мыла с различными стабилизаторами в течение гарантийного срока хранения. Изучено влияние на исследуемые параметры витаминных антиоксидантов, комплексообразователей, антиоксидантов комплексного действия, фенольного типа и растительных экстрактов. Определены органолептические и физико-химические параметры исходных образцов, а также образцов после ускоренного старения мыла из трех видов стружки: Детская, Ординарная и Хозяйственная. Для расширения сырьевой базы и улучшения потребительских свойств готового продукта оценена возможность применения двух новых минеральных комплексов на основе природного мрамора (INCI-name: Calcium Carbonate, Magnesium Carbonate) со средним размером частиц 5.5 мкм или 380 мкм взамен диоксида титана для белых сортов твердого мыла.

Ключевые слова

Твердое мыло, стабилизаторы, антиоксиданты, ускоренное старение

[1] *Для переписки:*
Email: karavaeva-eb@rguk.ru, ruchkina-ag@rguk.ru

Введение. Традиционно в состав мыла вводят ряд специальных добавок для улучшения технологических и потребительских свойств конечного продукта. Так, например, для повышения твердости вводят минеральные алюмосиликаты бентонит, каолин, тонко измельченный песок и пемзу, для обеспечения цвета — красители и пигменты, для белого цвета — пигментные оксиды цинка или титана, для предотвращения порчи — стабилизаторы, как правило, с антиоксидантными свойствами. Добавляют также отдушки для парфюмирования продукта.

В течение длительного хранения мыло способно портиться, приобретать прогорклый запах из-за процесса окисления, протекающего по ненасыщенным связям углеводородных фрагментов. В настоящее время основную сырьевую базу мыловарения составляют растительные масла, содержащие непредельные жирнокислотные фрагменты, способные окисляться. Установлено, что этот процесс протекает по радикальному механизму с образованием короткоцепочечных альдегидов и кислот (рисунок 1), отличающихся неприятным запахом [1-2].

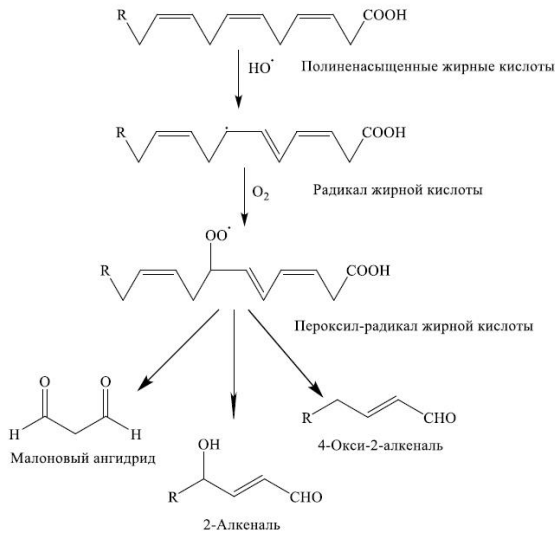


Рисунок 1 — Схема окисления полиненасыщенных жирных кислот под действием гидроксил-радикала

Для предотвращения окислительных процессов в маслосодержащую продукцию вводят функциональные добавки, способные взаимодействовать с агрессивными радикальными частицами. Они могут быть индивидуальными веществами или сложными смесями, природного или синтетического происхождения [2]. Отличительной особенностью таких веществ является способность связывать радикалы с образованием устойчивых безопасных продуктов или продуктов, способных регенерировать исходную молекулу стабилизатора. Высокой активностью в отношении свободных радикалов обладают растительные полифенолы, им свойственна также защита от УФ-излучения клеток рогового слоя [3-4]. Синергетиками антиоксидантов являются комплексоны, такие как этилендиаминтетрауксусная кислота, ее соли и другие производные. Комплексообразователи в составе мыла способны обеспечивать хорошую моющую способность в жесткой воде и защиту от биодеградации, благодаря связыванию ионов железа, необходимого для метаболизма и роста микробов [5-6]. Хотя высокие значения pH мыла не способствуют заражению продукта микроорганизмами, рекомендованные стабилизаторы мыла из групп производных фенолов, гуанидина и пр., обладают свойствами консервантов и предотвращают различные механизмы порчи. Для замедления возможных процессов фотоокисления в состав мыла вводят также УФ-абсорберы.

С целью сравнения действия стабилизирующих добавок были проведены испытания сохранности органолептических и физико-химических свойств мыльных брусков в условиях ускоренного старения. Применение метода ускоренного старения для оценки стабильности косметической продукции не регламентировано, поэтому исследования проводились по действующей на предприятии методике [7-8].

Целью работы является получение новых результатов для корректировки рецептуры мыльной продукции и расширения перечня допустимых стабилизаторов и минеральных добавок для использования в производстве твердого мыла.

Материалы и методы решения задач, принятые допущения

Мыльные бруски изготовлены на лабораторной установке. Образцы для изучения влияния стабилизаторов были изготовлены на основе мыльных стружек 1-3 (таблица 1) и функциональных добавок комплексного действия №№ 4–6, антиоксидант фенольного типа № 7, УФ-абсорбер № 8, комплексообразователи №№ 9-11, антиоксиданты витаминного типа №№ 13-14 и водно-глицериновые экстракты растений №№ 15-16. Нативные водно-глицериновые экстракты листьев голубики и побегов черники были получены на кафедре Органической химии РГУ им. А. Н. Косыгина из высушенных листьев голубики высокорослой Vaccinium corymbosum L. сорта «Нортленд», собранных окт. 2018 г. на приусадебном участке г. Кропоткин Краснодарского края, а также из высушенных побегов черники (крестьянское хоз-во ИП Лимарева И. А. Ростовская обл., ст. Каргинская, окт. 2018 г.), приобретенных в розничной сети ООО «Русские корни».

Образцы для оценки влияния минеральных комплексов были получены на основе мыльной стружки № 2 и ингредиентов № 5, 16–18 (таблица 1).

Действие стабилизаторов оценивали по образцам трех партий для каждого вида мыльной стружки. Первая партия — из стружки Ординарная (№1 таблица 1). Вторая партия — из стружки Детская. Третья партия — из мыльной стружки Хозяйственная (№3 таблица 1). Сразу после изготовления образцы упаковывали и разделяли по группам на хранение.

Для первой группы образцов проводили ускоренное старение по методике, разработанной на АО «СВОБОДА». Принцип основывается на 2–4 кратном увеличении скорости реакций при повышении температуры на 10°C, согласно правилу Вант-Гоффа. Точность поддержания температуры в контрольной точке в установившемся режиме $\pm$ 2,0°C.

Вторую контрольную группу определенное время выдерживали в условиях комнатной температуры. Первичный осмотр образцов мыла до хранения показал, что они все имели твердую однородную поверхность без дополнительных включений, дефектов, полос и пятен. При повторном осмотре образцов по истечению заданного времени на поверхности образцов мыла, которые не содержали функциональные добавки, стали наблюдаться небольшие локализованные пятна коричневого цвета, малых размеров, также заметно изменился запах образцов: прогорклый, неприятный. Это свидетельствует о порче образцов, так как в их состав не были включены добавки, предотвращающих окислительные процессы [9-10].

Для изучения влияния минеральных комплексов были изготовлены образцы из мыльной стружки № 2 с добавлением стабилизатора № 4 (таблица 1) и различным содержанием минеральных комплексов.

Оценку возможности использования минеральных комплексов 16, 17 проводили измерением коэффициента отражения на образцах мыльных брусков, а также самих минеральных порошков с помощью спектрофотометра Datacolor mod. 3880 с программным обеспечением «Павлин» для решения задач текстильной колористики.

Таблица 1 — Ингредиенты, использованные в работе

Мыльная стружка			
№	название	INCI- name	
1	Ординарная	Sodium Palmate, Sodium Tallowate, Sodium Palm Kernelate, Aqua, Glycerin, Sodium Chloride	
2	Детская	Sodium Palmate, Sodium Palm Kernelate, Aqua, Sodium Chloride, Glycerin, Tetrasodium EDTA.	
3	Хозяйственная	Sodium Tallowate, Aqua, Glycerin, Sodium Chloride, Sodium Helianthus Annuus (Sunflower) Seed Oil, Citric Acid.	
Стабилизаторы			
№	название	INCI- name	функциональное действие
4	Антиоксидантная добавка №1	Cellulose gum, Disodium EDTA, Triethanolamine, Citric asid, boric asid, benzoic asid, polyesthylene glycol-400, glycerol	антиоксидант комплексного действия
5	Антиоксидантная добавка №2	Cellulose gum, Triethanolamine, Glycerin, PEG-400, Benzoic acid, Tartaric acid, Etidronate disodium	
6	Антиоксидантная добавка №3	Sodium Acrylates Copolymer, Water, Glycerin, Sodium Benzoate, Sodium Citrate, Disodium EDTA	
7	Антиоксидантная добавка №4	Pentaerythrityl Tetra-Di-t-Butyl Hydroxyhydrocinnamate	антиоксидант фенольного типа
8	Антиоксидантная добавка №5	Benzotriazolyl Dodecyl p-Cresol	УФ-абсорбер
9	Антиоксидантная добавка №6	EDTA disodium salt	комплексообразователь
10	Антиоксидантная добавка №7	Tetrasodium EDTA	
11	Антиоксидантная добавка №8	TetraSodium 1-Hydroxy Ethylidene-1,1-Diphosphonic Acid (HEDP·Na_4)	
12	Антиоксидантная добавка №9	Tocopherol	витаминный антиоксидант
13	Антиоксидантная добавка №10	Ascorbic Acid and Mixed Tocopherol solubilisate	
14	Антиоксидантная добавка №11	Aqua, Glycerin, *Vaccinium murtillus* Fugit Extract.	растительный антиоксидант полифенольного типа
15	Антиоксидантная добавка №12	Aqua, Glycerin, *Vaccinium corymbosum* Leaf Extract.	
Минеральные добавки			
№	название	INCI- name	характеристики
16	Минеральная добавка №1	Calcium Carbonate, Magnesium Carbonate	средний размер частиц 5.5 мкм
17	Минеральная добавка №2	Calcium Carbonate, Magnesium Carbonate	средний размер частиц 380 мкм.
18	Минеральная добавка №3	Titanium Dioxide	средний размер частиц 0,1–0,2 мкм

Обсуждение результатов

Оценка влияния стабилизаторов

Визуальный осмотр брусков мыла после термостарения показал, что некоторые образцы из мыльной стружки Ординарная (таблица 2) с антиоксидантами комплексного действия, фенольного типа, а также с комплексообразователями, приобрели единичные потемнения, в некоторых случаях отмечен посторонний неприятный запах. Образцы мыла с антиоксидантами-витаминами, а также с нативными экстрактами листьев голубики или побегов черники в условиях эксперимента сохранили исходный внешний вид и запах.

Для образцов, приготовленных из мыльной стружки Детская (таблица 2), были использованы антиоксидантные добавки, улучшающие внешний вид мыльных брусков (цвет), что можно рассматривать как фактор, повышающий срок годности изделия. Следует отметить, что образец с антиоксидантной добавкой №4 имеет насыщенный белый цвет, такая рецептура может быть использована для получения белого мыла без использования пигментных добавок.

Образцы мыла из мыльной стружки Хозяйственная с вводимыми антиоксидантными добавками после испытаний сохранили исходные свойства, в отличие от образцов без добавок (таблица 2). Таким образом примененные добавки гарантируют сохранность мыла в течение 3 лет.

Таблица 2 — Органолептические свойства образцов из мыльной стружки «Ординарная», «Детская», «Хозяйственная».

Органолептические свойства образцов из мыльной стружки «Ординарная»		
Образец мыла	Внешний вид, запах, цвет	
	До испытаний	После испытаний
1	2	3
1. Без Антиоксидантных добавок	Внешний вид — поверхность однородная, без посторонних включений, полос, пятен Цвет — кремовый Запах мыльный	поверхность однородная, с наличием небольшого количества пятен Цвет — кремовый **Запах — неприятный, прогорклый**
2. Антиоксидантная добавка №1	Внешний вид — поверхность однородная, без посторонних включений, полос, пятен Цвет — кремовый Запах мыльный	поверхность однородная, имеются следы, **незначительное количества пятен.**
3. Антиоксидантная добавка №2		поверхность однородная, **с большой локализацией пятен**
4. Антиоксидантная добавка №3		поверхность однородная, образец стабилен, без посторонних включений
5. Антиоксидантная добавка №4		поверхность однородная, образец **с небольшим количеством пятен, наблюдается начало порчи.**
6. Антиоксидантная добавка №5		поверхность однородная, **малая локализация пятен большого размера**
7. Антиоксидантная добавка №6		поверхность однородная, **большая локализация пятен.**
8. Антиоксидантная добавка №7		поверхность однородная, образец стабилен, без посторонних включений

Продолжение таблицы 2

1	2	3
9.Антиоксидантная добавка №8		поверхность однородная, на образце появились **пятна темно-коричневого цвета**
10.Антиоксидантная добавка №9		поверхность однородная, **имеется незначительное количество пятен**
12.Антиоксидантная добавка № 10		поверхность однородная, на образце появились **пятна коричневого цвета**
13.Антиоксидантная добавка №11	Внешний вид — поверхность однородная, без посторонних включений, полос, пятен Цвет — коричневый Запах мыльный	поверхность однородная, без посторонних включений
14.Антиоксидантная добавка №12		поверхность однородная, без посторонних включений
Органолептические свойства образцов из мыльной стружки «Детская»		
1. Без антиоксидантных добавок	поверхность однородная, без посторонних включений, полос, пятен Цвет — белый Запах мыльный	поверхность однородная, без посторонних включений, полос, пятен Цвет — бледно-серый Запах мыльный
2. Антиоксидантая добавка №1	поверхность однородная, без посторонних включений, полос, пятен Цвет — белый Запах мыльный	поверхность однородная, без посторонних включений, полос, пятен Цвет — белый Запах мыльный
3. Антиоксидантая добавка №9		
4.Антиоксидантная добавка №12		Внешний вид — поверхность однородная, без посторонних включений, полос, пятен Цвет — бледно-серый
Органолептические свойства образцов из мыльной стружки «Хозяйственная»		
1. Без антиоксидантных добавок	Поверхность однородная, без посторонних включений, полос, пятен. Цвет — коричневый. Запах мыльный.	Поверхность однородная, с наличием небольшого количества пятен. Цвет — коричневый. Запах — неприятный, прогорклый
2. Антиоксидантная добавка №1	Поверхность однородная, без посторонних включений, полос, пятен Цвет — коричневый Запах мыльный	Поверхность однородная, без посторонних включений, полос, пятен. Цвет — коричневый Запах мыльный
3. Антиоксидантная добавка №9		
4. Антиоксидантная добавка №12		

Для расширения производственных возможностей и с целью замены пигментной двуокиси титана в составе твердого мыла светлых тонов были изготовлены образцы с природным минеральными комплексами и оценены цветовые различия с образцами на пигментном диоксиде титана. Следует также отметить, что по физико-химическим свойствам все изготовленные образцы соответствовали ГОСТ 28546–2002.

На рисунке 2 представлены спектры отражения самих порошковых наполнителей, минеральные добавки № 16 и № 17 уступают по белизне диоксиду титана: чем выше расположена соответствующая кривая, тем белее образец. Поэтому были изготовлены образцы с различным содержанием добавок: от 0.1 до 0.6%. Проведено сравнение белизны всех полученных образцов с эталонным образцом.

Цветовые различия в принятой международной системе цветового пространства CIE Lab характеризуются безразмерной величиной ΔE. В полиграфической и текстильной промышленности, где требуется высокая точность цветового воспроизведения считают, что если $\Delta E \leq 2$, то стандартный наблюдатель практически не отличает разницы в цвете.

Образец мыла с 0.6% и минеральной добавкой №2 обладает белизной на уровне образца сравнения ($\Delta E = 1.60$), и с 0.6% и минеральной добавкой №1 ($\Delta E = 1.81$). Введение добавок в меньшем количестве не дает необходимого уровня белизны:
для 0.1% $\Delta E = 4.02$–4.05;
для 0.2% $\Delta E = 3.60$–4.05;
для 0.3% $\Delta E = 3.05$–3.66.

Органолептическая оценка потребительских свойств образцов мыла с новыми минеральными комплексами показала, что образец с минеральными добавками № 1 при 0.6% хорошо пенится, имеет мягкую структуру пены, обладает небольшим скрабирующим эффектом и ярко выраженной кремистостью, оказывает увлажняющее действие, менее сушит кожу, в сравнении с другими образцами.

Образец с минеральным комплексом №2 при 0.6% обладает хорошим скрабирующим эффектом за счёт более крупного размера частиц — 380 мкм. Образец хорошо пенится, обладает небольшим эффектом кремистости. Минеральные комплексы данного типа придают мылу дополнительные свойства мыло-скраб, креммыло.

Основной задачей для производства мыла функционального назначения является подбор компонентов. В настоящее время все больший интерес направлен на использовании растительного сырья, которое способно улучшить функциональные свойства готового продукта.

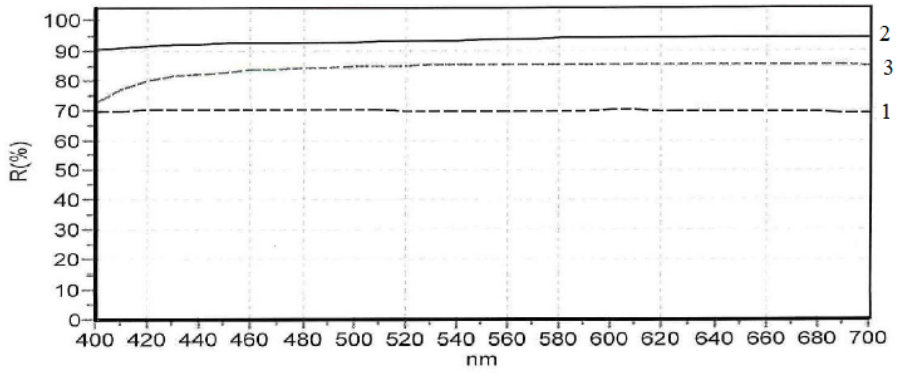


Рисунок 2 — Спектры отражения порошковых минеральных добавок.
1 — Минеральная добавка № 1; 2 — Минеральная добавка № 3; 3 — Минеральная добавка № 2

Выводы

Итоги проведенной нами работы показывают зависимость эффективности стабилизирующих добавок от свойств исходной мыльной стружки. Проведенный эксперимент позволяет утверждать, что в составе испытанных образцов мыла антиоксидантные добавки растительного происхождения лучше сохранили первоначальные свойства в условиях ускоренного старения, чем синтетические аналоги. В некоторых случаях использование антиоксидантных добавок повышает белизну мыльных брусков без добавления пигментов. Применение водно-глицериновых экстрактов растений позволяет реализовать антиоксидантную защиту, однако из-за их густого темного цвета их использование может быть ограничено цветными сортами мыла. Для всех образцов мыла показано соответствие их физико-химических свойств требованиям ГОСТ 28546–2002.

Полученные результаты позволяют рекомендовать использование минеральных добавок №№ 1,2 в составе твердого косметического мыла с некоторыми оригинальными свойствами и для придания белого цвета взамен диоксида титана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Амельченко В. Е., Флейшер В. Л., Болтовский В. С. Получение косметического туалетного мыла, обладающего улучшенными потребительскими свойствами. *Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология*, 2015, №4 (168), С.74–74.

[2]. Химия и технология в парфюмерно-косметической индустрии: Справочное издание [пер. с англ.] / под общей ред. Т. В. Пучковой. Спб., Изд-во «Профессия», 2016, 660 с.

[3]. Базарнова Ю. Г. Биологически активные вещества дикорастущих растений и их применение в пищевых технологиях: моногр. Спб., Изд-во «Профессия», 2016. 240 с.

[4]. N. Halla, I. P. Fernandes, S. A. Heleno, P. Costa [et al.] Cosmetics preservation: a review on present strategies. *Molecules*, 2018, 23(7), 1571.

DOI: 10.3390/molecules23071571

[5]. Желтоухова Е. Ю., Кравченко А. Н., Кондрашина Е. Д. Оптимизация процесса производства твердого хозяйственного мыла. *Вестник ВГУИТ*, 2019, Т. 81, №. 3, С. 23–27;

DOI: 10.20914/2310-1202-2019-3-23-27

[6]. Лыгин С. А., Кабулова Г. Р. Органолептические свойства мыла и его влияние на живой организм. *«Интернаука»: научный журнал*, 2018, № 2(36), С. 88

[7]. Цвет в промышленности: под ред. Р. Мак-Дональда, пер. с англ. под ред. Ф. Ю. Телегина, М., Логос, 2002, 596 с.

[8]. V. N. Prieto. The Effects of Saponification on the Unsaponified Fatty Acid Composition and Sensory Percepotion of Commercial. *Natural Herbal Soaps Molecules*, 2018, 23(9), 2356.

DOI: 10.3390/molecules23092356

[9]. Яшин Я., Веденин А., Яшин А. Лекарственные препараты, лекарственные растения и БАДы с антиоксидантной активностью. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2017, Т. 17, № 3, С. 496–505

[10]. Галкина С., Аверьянова В., Смирнова Е., Дмитреенко А. Сырье для производства твердого мыла. *Сырье и упаковка для парфюмерии, косметике и бытовой химии,* 2019, №4(214), С. 20-29

Варварычева Анна Витальевна — магистрант, кафедра Органической химии Российского государственного университета им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) (Российская Федерация, 119071, Москва, Малая Калужская ул., д. 1), специалист по разработке и внедрению твердых сортов туалетного мыла научного центра АО «Косметическое объединение «СВОБОДА» (Российская Федерация, 127015, Москва, ул. Вятская, д. 47).

Сапегина Софья Андреевна — магистрант, кафедра Органической химии Российского государственного университета им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) (Российская Федерация, 119071, Москва, Малая Калужская ул., д. 1).

Ручкина Анна Геннадьевна — канд. хим. наук, член национального общества косметических химиков, доцент, кафедра Органической химии Российского государственного университета им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) (Российская Федерация, 119071, Москва, Малая Калужская ул., д. 1).

Караваева Елена Борисовна — канд. хим. наук., доцент, кафедра Органической химии Российского государственного университета им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) (Российская Федерация, 119071, Москва, Малая Калужская ул., д. 1).

Каратаева Наталья Николаевна — руководитель лаборатории по разработке и внедрению новых сортов туалетного мыла научного центра АО «Косметическое объединение «СВОБОДА» (Российская Федерация, 127015, Москва, ул. Вятская, д. 47).

The functional additives effect assessment on the properties of bar soap

A. V. Varvarycheva[*,], S. A. Sapegina[*], E. B. Karavaeva[*,1], A. G. Ruchkina[*,1], N. N. Karataeva[**]**

** The Kosygin State University of Russia, Moscow, Russia*
*** JSC «SVOBODA», Moscow, Russia*

Abstract

Despite the wide range of hygiene and cleaning products, solid soap remains the most popular. In the conditions of constant improvement of the formulation and manufacturing process, enterprises use traditional and new functional ingredients. To prevent oxidative processes leading to the loss of consumer properties of solid soap, raw materials companies suggest using a variety of products, which are individual substances of synthetic and natural origin or mixtures thereof. The article presents new results of studying the stability of the characteristics of solid soap samples with various stabilizers during the warranty period of storage. The influence of vitamin antioxidants, complexing agents, antioxidants of complex action, phenolic type and plant extracts on the studied parameters was studied. The organoleptic and physico-chemical parameters of the initial samples, as well as samples after accelerated aging of soap from three types of shavings were determined: Children's, Ordinary and Household. To expand the raw material base and improve the consumer properties of the finished product, the possibility of using two new mineral complexes based on natural marble (INCI-name: Calcium Carbonate, Magnesium Carbonate) with an average particle size of 5.5 μm or 380 μm instead of titanium dioxide for white varieties of hard soap.

Keywords

Bar soap, stabilizers, antioxidants, accelerated aging

REFERENCES

[1]. Amel'chenko V. E., Flejsher V. L., Boltovskij V. S. Poluchenie kosmeticheskogo tualetnogo myla, obladajushhego uluchshennymi potrebitel'skimi svojstvami [Obtaining cosmetic toilet soap with improved consumer properties], *Trudy BGTU. Serija 2: Himicheskie tehnologii, biotehnologija, geojekologija* [Chemical technologies, biotechnology, geoecology], 2015, №4 (168), pp. 74 (In Russ.)

[2]. Himija i tehnologija v parfjumerno-kosmeticheskoj industrii [Chemistry and technology in the perfumery and cosmetics industry]: Spravochnoe izda-nie [per. s angl.] / pod obshhej red. T.V.Puchkovoj. St. Petersburg, PROFESSIJa Publ., 2016. 660 p. (In Russ.)

[3]. Bazarnova Ju. G. Biologicheski aktivnye veshhestva dikorastushhih rastenij i ih

[1] *Corresponding author*
Email: karavaeva-eb@rguk.ru, ruchkina-ag@rguk.ru

primenenie v pishhevyh tehnologijah[Biologically active substances of wild plants and their application in food technologies]: monogr, St. Petersburg: «Professija» Publ., 2016, 240 p. (In Russ.)

[4]. N. Halla, I. P. Fernandes, S. A. Heleno, P. Costa, [et al.] Barreiro Cosmetics preservation: a review on pre-sent strategies. *Molecules*, 2018, 23(7), pp. 1571, DOI: 10.3390/molecules23071571

[5]. Zheltouhova E. Ju., Kravchenko A. N., Kondrashina E. D. Optimizacija processa pro-izvodstva tverdogo hozjajstvennogo myla [Optimization of the production process of solid laundry soap], *Vestnik VGUIT* [Proceedings of the Voronezh State University of Engineering Technologies], 2019, Vol. 81, №. 3, pp. 23–27; DOI: 10.20914/2310-1202-2019-3-23-27 (In Russ.)

[6]. Lygin S. A., Kabulova G. R. Organolepticheskie svojstva myla i ego vlijanie na zhivoj organism [Organoleptic properties of soap and its effect on a living organist], *«Internauka»*, 2018, № 2(36), p. 88 (In Russ.)

[7]. Cvet v promyshlennosti [Color in industry]: ed. R. Mak-Donal'd, Moscow, Logos Publ., 2002, 596 p. (In Russ.)

[8]. V. N. Prieto. The Effects of Saponification on the Unsaponified Fatty Acid Composition and Sensory Percepotion of Commercial Natural Herbal Soaps. *Molecules* 2018, 23(9), p. 2356, DOI: 10.3390/molecules23092356

[9]. Jashin Ja., Vedenin A., Jashin A. Lekarstvennye preparaty, lekarstvennye raste-nija i BADy s antioksidantnoj aktivnost'ju [Medicinal plants and dietary supplements with antioxidant activity], *Sorbcionnye i hromatograficheskie processy* [Sorption and chromatographic processes]. 2017, Vol. 17, № 3, pp. 496–505 (In Russ.)

[10]. Galkina S., Aver'janova V., Smirnova E., Dmitreenko A. Syr'e dlja proizvodstva tverdogo myla[Raw materials for the production of solid soap], *Syr'e i upakovka dlja parfjumerii, kosmetike i bytovoj himii* [Raw materials and packaging for perfumery, cosmetics and household chemicals], 2019. №4(214), pp. 20–29 (In Russ.)

Varvarycheva A. V. — specialist in the development and implementation of new types of toilet soap of the scientific center of OJSC Cosmetic Association SVOBODA (Vyatskaya st., 47, Moscow, 127015, Russian Federation), graduate student Department of Organic Chemistry, The Kosygin State University of Russia (Malaya Kaluzhskaya st., 1, Moscow, 119071 Russian Federation).

Sapegina S. A. — graduate student Department of Organic Chemistry, The Kosygin State University of Russia (Malaya Kaluzhskaya st., 1, Moscow, 119071 Russian Federation).

Karavaeva E. B. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Organic Chemistry, The Kosygin State University of Russia (Malaya Kaluzhskaya st., 1, Moscow, 119071 Russian Federation).

Ruchkina A. G. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Organic Chemistry, The Kosygin State University of Russia (Malaya Kaluzhskaya st., 1, Moscow, 119071 Russian Federation).

Karataeva N. N. — Head of the laboratory for the development and implementation of new types of toilet soap of the scientific center of OJSC Cosmetic Association SVOBODA (Vyatskaya st., 47, Moscow, 127015, Russian Federation).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Оценка влияния функциональных добавок на органолептические свойства твердого мыла / А. В. Варварычева, С. А. Сапегина, Е. Б. Караваева, А. Г. Ручкина, Н. Н. Каратаева // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2. № 2(4). С. 26 – 37

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-2(4)-26-37

Please cite this article as:

Varvarycheva A. V., Sapegina S. A., Karavaeva E. B., Ruchkina A. G., Karataeva N. N. The functional additives effect assessment on the properties of bar soap. Industrial processes ang Technologies, 2022, vol. 2, no. 2(4), pp. 26 – 37

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-2(4)-26-37

Поступила в редакцию *12.03.2022*

УДК 547.238 DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-2(4)-38-49

Взрывобезопасный каталитический синтез гидроксиламинсульфата

А. В. Артемов[*,1], М. В. Дюбанов[**], С. В. Ардамаков[***]

** Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*

*** Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, Москва, Россия*

**** ООО «Волгатехнооол», Тольятти, Россия*

Аннотация

Проанализированы условия синтеза гидроксиламина при взаимодействии H_2 и NO в водном растворе серной кислоты в присутствии катализатора «платина на электрографите» в каскаде трехфазных реакторов смешения. Исследованы факторы, обеспечивающие взрывобезопасность протекания процесса: давление, соотношение H_2 : NO и содержание N_2O в газообразных продуктах синтеза. Описана конструкция реакторов, обеспечивающая взрывобезопасность процесса. Предложен алгоритм управления этим процессом. Приведены данные о составе газовой фазы на входе в ректоры синтеза гидроксиламинсульфата (ГАС), состав газообразных продуктов синтеза ГАС, условия и результаты синтеза ГАС в промышленных условиях. Предлагаемые решения по управлению каталитическим синтезом гидроксиламинсульфата позволяют значительно упростить управление за счет создания простого и понятного алгоритма и, одновременно с поддержанием взрывобезопасной концентрации NO в синтез-газе, анализировать содержание N_2O в газообразных продуктах синтеза, оценивать стабильность работы реакторного блока, необходимость замены катализатора и необходимость останова реакторного блока. Дополнительный ввод необходимого количества оксида азота (II) непосредственно в реакторы каскада без контакта с синтез-газом и водородом повышает взрывобезопасность процесса.

Ключевые слова

каталитический синтез гидроксиламинсульфата, взрывобезопасность процесса, алгоритм управления процессом, конструкция реакторов

Введение

Гидроксиламинсульфат (ГАС) — $(NH_2OH)_2{\cdot}H_2SO_4$, один из основных реагентов в производстве капролактама. Синтез ГАС основан на каталитическом восстановлении NO водородом в серной кислоте:

$$2NO + H_2 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_2OH)_2{\cdot}H_2SO_4 \quad (1)$$

В промышленности процесс обычно проводят при температуре 35–45°C, избыточном давлении 0.45–0.60 атм. и объемном соотношении H_2 : NO, равном (1.7–1.8) : 1. В качестве катализатора

[1] *Для переписки:*

Email: arsenyart@icloud.ru

используют платину, нанесенную на мелкодисперсный графит («платина на электрографите»). Процесс проводят в каскаде трехфазных реакторов смешения (обычно 4–6 реакторов в каскаде). Синтез-газ ($NO + H_2$) получают смешиванием NO и H_2 в смесителе при указанных соотношениях и давлении и направляют в реакторы каскада [1]. Водный 18–25% раствор серной кислоты и суспензию катализатора в этом растворе вводят в каждый реактор каскада таким образом, чтобы стабилизировать концентрацию катализатора в каждом реакторе на уровне 30–50 г/л [2]. Такая организация процесса позволяет получать ГАС с максимальным содержанием 275 г/л в конечном продукте.

В соответствии с основной реакцией получения ГАС (1) увеличение выхода ГАС возможно при увеличении давления в системе и увеличении концентрации серной кислоты. Однако, увеличение давления на стадии приготовления синтез-газа ($NO + H_2$) может привести к взрывоопасному режиму ведения процесса, как это показано на рисунке 1. Область технологических параметров (H, S, P), обеспечивающая взрывобезопасное протекание процесса, на рисунке 1 обозначена как А. Для безопасного ведения процесса получения ГАС в области избыточного давления 0.7–3.0 атм. необходимо изменить состав синтез-газа и увеличить в нем содержание водорода до H=0.73 (S=2.70). Эта область технологических параметров обозначена на рисунке 1 как Б. Такой состав синтез-газа неприемлем из-за низкого содержания в нем NO, что неизбежно приведет к снижению выхода ГАС. Для устранения отрицательного влияния низкого содержания NO в синтез-газе при проведении процесса в области избыточного давления 0.7–3.0 атм. необходимо:

1. дополнительно вводить NO в каждый реактор каскада в таком количестве, чтобы в реакторах это соотношение достигало оптимальной величины (1.7–1.8) : 1, как это предусмотрено технологическим регламентом получения ГАС;

2. увеличить концентрацию серной кислоты до 26–45% на всех этапах технологического цикла производства;

3. при проведении процесса в области избыточного давления 0.7–3.0 атм. необходимо контролировать содержание водорода в синтез-газе, чтобы предотвратить взрывоопасную ситуацию на стадиях получения синтез-газа в смесителе и подачи синтез-газа в реакторы каскада.

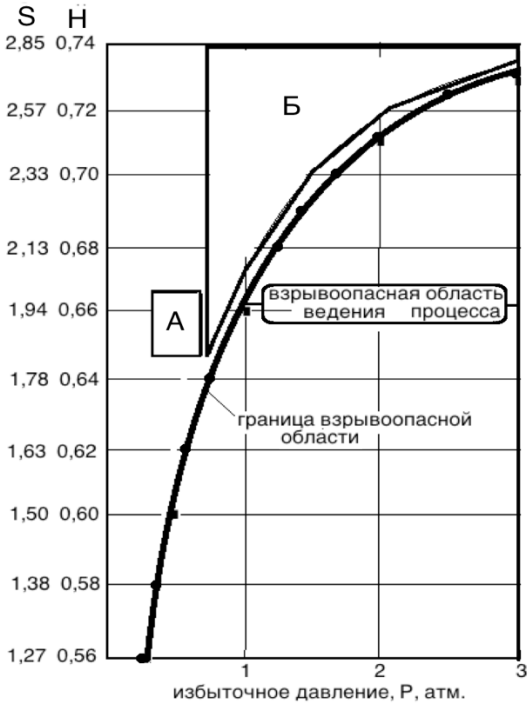


Рисунок 1 — Граница взрывоопасной области ведения процесса получения ГАС. S — объемное отношение H_2 : NO в синтез-газе; H — объемная доля водорода в синтез-газе. Область А — безопасная область ведения процесса, реализуемая в настоящее время. Область Б — безопасная область ведения процесса при избыточном давлении 0.7–3.0 атм.

Зависимость $H = \varphi(P)$, приведенная на рисунке 1 и показывающая границу взрывоопасной области в интервале значений $P = 0.25$–3.0 атм., может быть с

высокой точностью преобразована к линейному виду

$$H = 0.66 + 0.074 \cdot \ln P,$$

а условием взрывобезопасного ведения процесса является соотношение

$$H \geqq 0.66 + 0.074 \cdot \ln P.$$

Решения по управлению каталитическим синтезом ГАС

При избыточном давлении 0.7–3.0 атм. и при концентрации серной кислоты 26–45 % масс. синтез ГАС осуществляют в соответствии с принципиальной схемой, приведенной на рисунке 2. Процесс проводят следующим образом. Смесь оксида азота (II) и водорода через распределительное устройство подают в каждый из реакторов каскада (1–6). Реакционная смесь самотеком перетекает из одного реактора каскада в другой. Процесс проводят при избыточном давлении 0.7–3.0 атм. в присутствии катализатора «платина на электрографите». Соотношение смеси оксида азота (II) и водорода, подаваемых в нижнюю часть каждого из реакторов каскада, регулируют таким образом, чтобы для объемной доли водорода (H) в синтез-газе выполнялось условие

$$H \geqq 0{,}66 + 0{,}074 \cdot \ln P.$$

Осуществляют регулированную (см. поз. 8, 10, 11, 12, 13, 14 на рисунке 2) подачу водного раствора 26–45 % серной кислоты в каждый из реакторов каскада. Осуществляют регулированную (см. поз. 7, 15, 16, 17, 18, 19 на рисунке 2) подачу суспензии катализатора в водном растворе 26–45 % кислоты в каждый из реакторов каскада. Осуществляют дополнительную регулированную (см. поз. 20, 21, 22, 23, 24, 25 на рисунке 2) подачу оксида азота (II) в каждый из реакторов каскада для получения объемного соотношения водорода и оксида азота (II), равного (1.7–1.8) : 1.

Дополнительные подачи осуществляют таким образом, чтобы концентрация катализатора в каждом реакторе каскада была 30–50 г/л. Синтез ГАС проводят при интенсивном перемешивании жалюзийной мешалкой. Верхняя зона реактора снабжена жалюзийным пеногасителем для ликвидации образования пено-газового слоя. Отходящие (хвостовые) газы стадии синтеза ГАС направляют на сжигание.

Предложенные взрывобезопасные условия синтеза ГАС были реализованы на промышленной установке [3], значительно расширяют область возможных значений технологических параметров процесса (сравнить области А и Б на рисунке 1) и позволяют увеличить выход ГАС на 12–25% (таблица 1).

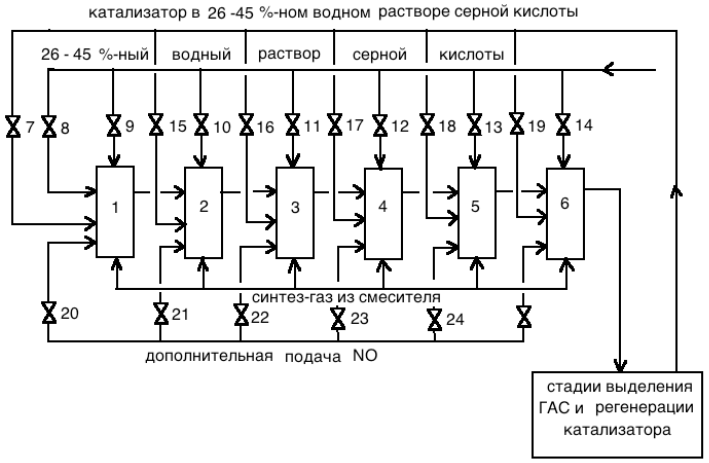


Рисунок 2 — Принципиальная технологическая схема получения ГАС.

Таблица 1 — Условия и результаты синтеза ГАС в промышленных условиях

Температура, °C	Избыточное давление, атм	Концентрация Катализатора в реакторах каскада, г/л	Мольное отношение H_2 : NO (S)	Концентрация H_2SO_4, % масс.	Концентрация H_2SO_4 в суспензии катализатора. % масс.	Объемная доля H_2 в синтез-газе (H)	0.66 + 0,071 4·inP	Выход ГАС, кг/ч
36	3.0	32	1.75:1	26	26	0.740	0.738	3856
37	2.9	41	1.70:1	43	43	0.736	0.736	3962
41	0.7	38	1.80:1	30	30	0.640	0.635	4011
42	2.8	43	1.72:1	38	38	0.735	0.734	3585
38	2.6	33	1.75:1	29	29	0.730	0.728	3619
39	3.0	42	1.72:1	45	45	0.735	0.738	3781
40	0.9	30	1.71:1	41	41	0.660	0.652	3917
42	1.7	50	1.73:1	28	28	0.700	0.698	3825
38	1.4	44	1.78:1	32	32	0.690	0.684	3976
39	2.1	36	1.79:1	40	40	0.715	0.713	4001
41	3.0	45	1.80:1	44	44	0.735	0.738	4012
41	2.2	47	1.75:1	43	43	0.720	0.716	3916
41	2.3	48	1.75:1	37	37	0.725	0.719	3882
42	2.4	36	1.78:1	27	27	0.725	0.723	3716

Другим путем снизить или полностью исключить возможность взрывоопасной ситуации при синтезе ГАС является изменение конструкции реактора и использование раздельного ввода водорода и оксида азота (II). Это изменение конструкции можно осуществить двумя путями.

В первом случае реконструкцию осуществляют без существенного изменения основной конструкции трехфазного реактора — реконструкция касается только барботера для раздельного подвода компонентов синтез-газа [4]. Трехфазный реактор смешения имеет объем 50 м^3 и снабжен жалюзийной мешалкой. Частота вращения мешалки 110 об/мин, мощность привода 110 кВт, диаметр мешалки 1.25 м. Реактор состоит из эллиптического днища, эллиптической крышки и цилиндрического корпуса, соединенных фланцами. На крышке, днище и корпусе монтируются устройства, необходимые для функционирования реактора. Теплообмен в реакторе осуществляется за счет внутреннего змеевика (поверхность теплообмена 55 м^2) и внешней рубашки (поверхность теплообмена 36 м^2). Реактор рассчитан на рабочее давление до 4 атм. Предельное рабочее давление в рубашке 6 атм. Реактор имеет размеры (мм): внутренний диаметр 3600; ширина 4320; высота с приводом 8320. Реактор имеет устройства ввода (штуцеры) серной кислоты, расположенные в средней и верхней частях реактора [1]. Реконструированный барботер состоит из двух зон, разделенных между собой непроницаемой перегородкой, имеющей горизонтальное расположение и позволяющей осуществлять раздельный ввод водорода и оксида азота (II) в реакционную зону, причем ввод водорода осуществляют из зоны, расположенной ниже перегородки. Конструкция нижней части реактора вместе с барботером приведена на рисунке 3.

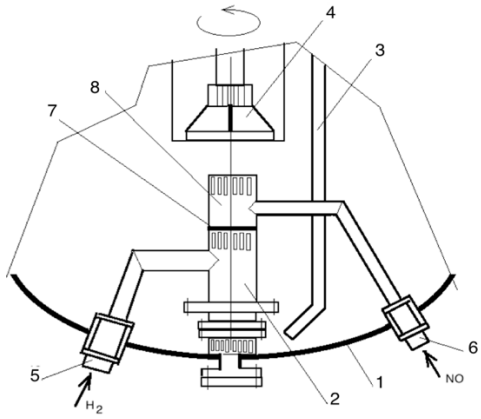


Рисунок 3 — Схема ввода газообразных реагентов в трехфазный реактор смешения для получения гидроксиламинсульфата при горизонтальном расположении перегородки. 1 — нижнее днище корпуса реактора; 2 — нижняя зона газораспределительного устройства (барботера); 3 — труба для ввода катализатора; 4 — мешалка; 5 — патрубок для ввода водорода; 6 — патрубок для ввода оксида азота (II); 7 — перегородка; 8 — верхняя зона газораспределительного устройства (барботера).

Такая последовательность ввода газовых компонентов (ввод водорода расположен ниже ввода оксида азота (II)) обусловлена физико-химическими свойствами газов и механизмом протекания этой каталитической реакции [5, 6], в соответствии с которым начальной стадией является взаимодействие водорода с активным центром катализатора с образованием адсорбированного комплекса:

$$Kt + H_2 \leftrightarrow [Kt...H_2]$$

с последующим взаимодействием этого комплекса с оксидом азота (II):

$$[Kt...H_2] + NO \leftrightarrow [Kt...H_2...NO].$$

Во втором случае для раздельного ввода H_2 и NO значительной реконструкции подвергают сам реактор [7]. Схема реконструированного реактора приведена на рисунке 4. Реактор имеет цилиндрический корпус (1) и эллиптическую крышку (2). Снаружи корпуса (1) имеется рубашка в виде змеевика из полутруб для охлаждения реакционного объема (на рисунке 4 не показана).

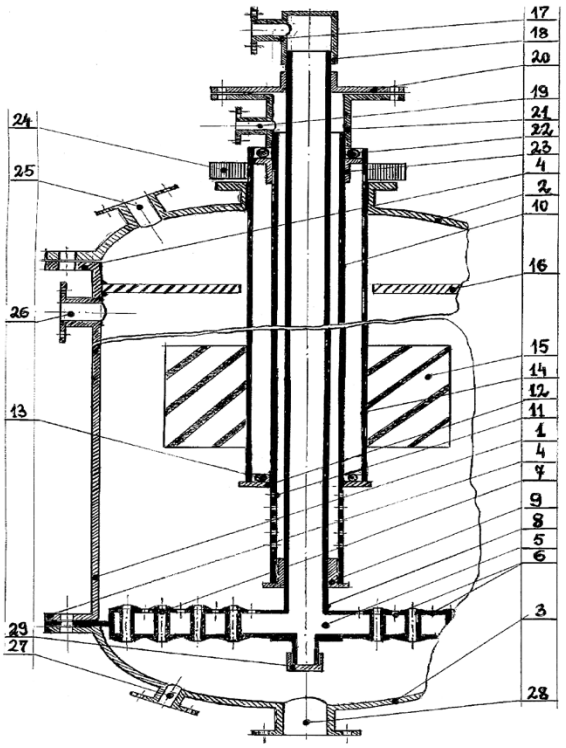


Рисунок 4 — Трехфазный реактор смешения для синтеза ГАС гидрированием оксида азота (II) в растворе серной кислоты с раздельным вводом газообразных реагентов в реакционную зону.

Сборку реактора проводят следующим образом. На эллиптическое днище (3) с присоединенными (приваренными) к нему штуцером ввода жидких продуктов (27) и технологическим штуцером (28) помещают полую тарелку (5) в сборе с заглушкой (29) и трубой малого диаметра (8). Всю конструкцию (3, 27, 28, 5, 29, 8) закрепляют с помощью фланцевого соединения (4). Полая тарелка имеет сквозные отверстия (7) для изолированного прохода суспензии катализатора в водном растворе серной кислоты и продуктов реакции и отверстия (6) для ввода водорода в реакционный объем. Труба малого диаметра (8) в нижней части над полой тарелкой (5) имеет кольцевой упор (9), который с внешней стороны имеет резьбу для присоединения к нему трубы среднего диаметра (10). Верхняя часть трубы малого диаметра (8) имеет резьбу для присоединения к ней с

помощью устройства (18) штуцера для подвода водорода (17).

Трубу среднего диаметра (10) закрепляют с помощью резьбового соединения, имеющегося в нижней части трубы (10), с кольцевым упором (9). Труба среднего диаметра имеет в нижней части кольцевой упор (12), а в верхней части опору (23). Между кольцевыми упорами (9) и (12) труба среднего диаметра (10) имеет равномерно распределенные отверстия (11) для ввода оксида азота (II) в реакционный объем. Верхняя часть трубы среднего диаметра (10) имеет резьбу для последующего присоединения к ней с помощью устройства (21) и фланцево-резьбового соединения (20) штуцера (19) для подвода оксида азота (II).

На кольцевой упор (12) трубы среднего диаметра (10) устанавливают опорный подшипник (13). На опорный подшипник (13) надевают трубу большого диаметра (14), на которой закреплена мешалка (15). На рисунке 4 показана одна мешалка; на трубе большого диаметра могут быть закреплены несколько мешалок одного или разных типов. После чего с помощью одного из фланцевых соединений (4) устанавливают цилиндрический корпус (1), на котором смонтирован тарельчатый пеногаситель (16) и штуцер (26) для вывода жидких продуктов. Далее, с помощью другого фланцевого соединения (4) устанавливают эллиптическую крышку (2), на которой смонтирован штуцер (25) вывода газообразных продуктов. Затем на трубу большого диаметра (14) жестко закрепляют элемент привода перемешивающего устройства (24) и сверху между трубами среднего (10) и большого (14) диаметра устанавливают подшипник (22) и закрепляют его с помощью устройства (21), например, с помощью резьбового соединения (на рисунке 4 не показано). Закрепление подшипника (22) проводят таким образом, чтобы обеспечить свободное вращение трубы большого диаметра (14) с закрепленной на ней мешалкой (15). К устройству (21) с помощью фланцево-резьбового соединения (20) подсоединяют устройство (18), имеющее штуцер для ввода водорода (17). Демонтаж реактора проводят в обратном порядке.

Реактор работает следующим образом (см. рисунок 4). В реактор через штуцер (27) вводят суспензию катализатора в водном растворе серной кислоты и продуктов реакции. Эта суспензия через сквозные отверстия (7) поступает в реакционный объем, расположенный выше полой тарелки (5). В этот же реакционный объем через отверстия (6), расположенные в верхней части полой тарелки (5), поступает водород, а через отверстия (11), расположенные в нижней части трубы среднего диаметра (10), поступает оксид азота (II). Суспензия, водород и оксид азота (II) интенсивно перемешиваются в реакционном объеме с помощью мешалки (15). Пенно-газовый слой разрушается с помощью пеногасителя (16) и газообразные продукты выводятся из реактора с помощью штуцера (25). Жидкие продукты реакции выводятся из реактора с помощью штуцера (26) и направляются во внешнюю циркуляционную систему (на рисунке 4 не показана), где охлаждаются с помощью дополнительного охлаждающего устройства (на рисунке 4 не показан). Часть жидких продуктов реакции рециркулируют с помощью штуцера (27) в реактор, а оставшуюся часть направляют либо в другой реактор каскада, либо выводят в качестве продукта реакции.

Преимущества конструкции реактора, приведенной на рисунке 4, заключаются в следующем:

1) раздельная подача в реакционный объем водорода и оксида азота (II)

исключает вероятность возникновения взрывоопасной ситуации;

2) включение в систему циркуляции дополнительного охлаждающего устройства позволяет надежно регулировать температурный режим процесса и снижает до минимума вероятность протекания побочных процессов;

3) интенсивное перемешивание реакционной массы достигается за счет использования внутреннего перемешивания и внешней циркуляционной системы, что позволяет проводить процесс в области, близкой к кинетической;

4) высокая надежность конструкции реактора обеспечивается наличием трех фиксирующих и опорных элементов для внутренних конструкций реактора: фиксирование полой тарелки во фланце, соединяющем эллиптическое днище и цилиндрический корпус; опорные кольца на трубах малого и среднего диаметров;

5) наличие в конструкции реактора пеногасителей снижает вероятность образования пенно-газового слоя и выноса катализатора;

6) простота сборки и демонтажа реактора;

7) в реакционном объеме реактора, расположенном выше полой тарелки, отсутствуют какие-либо конструкционные элементы, способствующие образованию застойных зон, что увеличивает эффективность действия катализатора;

8) раздельный и перекрестный ввод реагирующих предварительно диспергированных газов в реакционный объем способствует увеличению скорости реакции и ее протеканию в области, близкой к кинетической.

Обсужденные выше методы взрывобезопасного каталитического синтеза ГАС касаются анализа входных параметров: давления, состава синтез-газа и раздельного ввода компонентов синтез-газа в реактор (конструкции барботера и трехфазного реактора смешения). Вместе с этим и состав продуктов реакции, прежде всего повышенное содержание оксида азота (I), может быть причиной взрывоопасности процесса. Поэтому процесс синтеза ГАС ведут обычно при содержании N_2O в газообразных продуктах реакции в интервале 0.10–0.11 мольных долей (м.д.). При увеличении содержания N_2O до значения большего или равного 0.16 м.д,. реакторный блок отключают. Повышенное содержание N_2O в газообразных продуктах реакции возникает в основном из-за протекания побочной реакции:

$$2NO + H_2 = N_2O + H_2O,$$

что связано со снижением активности катализатора. Поэтому управление процессом каталитического синтеза ГАС, обеспечивающее взрывобезопасность процесса как по составу синтез-газа ($NO + H_2$), так и по содержанию N_2O в газообразных продуктах реакции, и проведение самого процесса состоит из следующих основных стадий [8]:

1) при заданном избыточном давлении синтеза ГАС проводят расчет содержания водорода в синтез-газе, соответствующего предельному содержанию водорода в синтез-газе, обеспечивающего взрывобезопасное ведение процесса и готовят синтез-газ с этим содержанием водорода;

2) проводят сравнение рассчитанного содержания водорода с заданным технологическим регламентом интервалом допустимого содержания водорода в синтез-газе;

3) если содержание водорода в синтез-газе удовлетворяет и условию взрывобезопасности и условию синтеза ГАС, то приготовленный синтез-газ направляют в реакторы каскада;

4) если содержание водорода в синтез-газе удовлетворяет только условию взрывобезопасности и не удовлетворяет

условию синтеза ГАС, то помимо направления синтез-газа в реакторы каскада, независимо от ввода синтез-газа, по выделенной линии направляют дополнительное количество оксида азота (II), такое, чтобы суммарное количество водорода в реакторах каскада удовлетворяло условию синтеза ГАС;

5) проводят постоянное определение содержания N_2O в газообразных продуктах синтеза ГАС с сохранением результатов определений;

6) если содержание N_2O больше или равно 0.16 м.д., то проводят остановку реакторного блока из-за превышения содержания N_2O предельного значения;

7) если содержания N_2O меньше 0.16 м.д., то проводят расчет градиента изменения концентрации N_2O в реакционных газах по результатам по крайней мере четырех последовательных измерений содержания N_2O. Если градиент устойчиво положительный, то проводят замену катализатора и корректировку режима процесса, начиная с расчета содержания водорода в синтез-газе при установившемся в процессе давлении.

Результаты использования предлагаемого алгоритма приведены ниже. В таблице 2 приведен состав газовой фазы (без учета примесных компонентов) на входе в реактор синтеза ГАС при избыточном давлении 2 атм.

Как видно из таблицы 2 в емкости-смесителе при условии взрывобезопасной концентрации H_2 его предельное (наименьшее) значение равно 0.71 м.д. В этом случае объемное отношение H_2 : NO в синтез-газе больше 2 и выходит за рамки допустимого отношения для синтеза ГАС (H_2 : NO = (1.7–1.8):1). Поэтому по выделенной линии непосредственно в реакторы каскада подают дополнительное количество NO. После этого содержание водорода в синтез-газе снижается до 0.64 м.д., что соответствует условию синтеза ГАС (H_2 : NO = 1.78, рисунок 1).

Таблица 2 — Состав газовой фазы на входе в реакторы синтеза ГАС. $P_{изб}$ = 2 атм.

Точка отбора газовой фазы	Ед. изм.	Компоненты газовой фазы		
		NO	H_2	Сумма
В емкости-смесителе при условии взрывобезопасной концентрации водорода	м.д.	0.29	0.71	1.00
	кмоль	24.78	79.02	103.8
	кг	734.40	158.04	892.44
Дополнительное количество оксида азота (II)	кг	321.11	0.11	321.22
Суммарное количество газовой фазы в каждом реакторе каскада	кг	1055.56	158.15	1213.71
	кмоль	35.19	79.08	114.27
	м.д.	0.36	0.64	1.00

Одновременно проводят многократное определение содержания N_2O в газообразных продуктах синтеза ГАС. Результаты этих определений приведены в таблице 3.

Таблица 3 — Состав газообразных продуктов синтеза ГАС (X), мольные доли (м.д.)

Номер п/п	Компоненты газовой фазы						
	NO	H_2	N_2	N_2O	CH_4	H_2O	Сумма
(1)	0.13	0.54	0.10	0.08	0.08	0.07	1.00
(2)	0.12	0.56	0.09	0.09	0.07	0.07	1.00
(3)	0.10	0.60	0.09	0.08	0.07	0.06	1.00
(4)	0.13	0.53	0.10	0.09	0.08	0.07	1.00

Таблица 4 — Состав газообразных продуктов синтеза ГАС (X), мольные доли (м.д.)

Номер	Компоненты газовой фазы						
п/п	NO	H_2	N_2	N_2O	CH_4	H_2O	Сумма
(1)	0.14	0.54	0.10	0.09	0.07	0.06	1.00
(2)	0.14	0.53	0.10	0.10	0.07	0.06	1.00
(3)	0.14	0.52	0.10	0.11	0.08	0.05	1.00
(4)	0.14	0.51	0.09	0.12	0.08	0.06	1.00

Как видно из приведенных в таблице 3 данных, величина X_{N2O} имеет не только положительный градиент:
$X^{(2)}_{N2O} - X^{(1)}_{N2O} = 0.09 - 0.08 = + 0.01$;
$X^{(3)}_{N2O} - X^{(2)}_{N2O} = 0.08 - 0.09 = - 0.01$;
$X^{(4)}_{N2O} - X^{(3)}_{N2O} = 0.09 - 0.08 = + 0.01$,
что удовлетворяет условиям ведения синтеза ГАС.

В другом случае (таблица 4) при определении содержания N_2O в газообразных продуктах синтеза ГАС в серии из последовательных испытаний обнаружен только положительный градиент:
$X^{(2)}_{N2O} - X^{(1)}_{N2O} = 0.10 - 0.09 = + 0.01$;
$X^{(3)}_{N2O} - X^{(2)}_{N2O} = 0.11 - 0.10 = + 0.01$;
$X^{(4)}_{N2O} - X^{(3)}_{N2O} = 0.12 - 0.11 = + 0.01$.
В этих условиях проводят корректировку режима процесса, начиная с расчета содержания водорода в синтез-газе при установившемся в процессе давлении и проводят замену катализатора.

Выводы

Предлагаемые решения по управлению каталитическим синтезом ГАС позволяют:

1) значительно упростить управление за счет создания простого и понятного алгоритма;

2) одновременно с поддержанием взрывобезопасной концентрации NO в синтез-газе анализировать содержание N_2O в газообразных продуктах синтеза, оценивать стабильность работы реакторного блока, необходимость замены катализатора и необходимость останова реакторного блока;

3) дополнительно вводить необходимое количество оксида азота (II) непосредственно в реакторы каскада без контакта с синтез-газом и водородом, что повышает взрывобезопасность процесса;

4) использовать эти технические решения для совершенствования технологии других каталитических процессов взаимодействия двух газообразных реагентов, образующих взрывоопасные смеси (например, $H_2 + O_2$ или $H_2 + CO$) при проведении процесса в трехфазных реакторах смешения («слларри-реакторах»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. В. И. Герасименко, А. А. Огарков, С. В. Ардамаков, И. В. Лукьянов, А. В. Артемов. Технологические аспекты синтеза гидроксиламинсульфата. *Российский химический журнал*, 2006, Т. 50, №3, с.64-71.

[2]. В. И. Герасименко, С. В. Ардамаков, И. В. Лукьянов. Патент РФ 2690931, МПК C01B21/14. Способ получения гидроксиламинсульфата.

[3]. А. К. Чернышев, В. И. Герасименко, Б. А. Сокол и др. Капролактам: свойства, производство, применение. – *Москва: Междунар. науч.-инормац. компания "Инфохим"*, 2016, Т. 1, С. 396–402

[4]. К. В. Мукалин. Реактор синтеза гидроксиламинсульфата. *Катализ в промышленности*, 2007, №6, С.25-29

[5]. В. Л. Лопатин, Н. В. Кулькова, М. И. Темкин. О механизме гидрирования

окиси азота. *Кинетика и катализ*, 1982, №4, С. 863–867.

[6]. Н. Н. Саводник, Н. В. Кулькова, Д. М. Дохолов, В. Л. Лопатин, М. И. Темкин. Кинетика каталитического синтеза гидроксиламина из окиси азота и водорода. *Кинетика и катализ*, 1972, №6, С. 1520–1526.

[7]. К. В. Мукалин, В. П. Щукин. Оптимизация технологической схемы синтеза гидроксиламинсульфата. *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*, 2007, Специальный выпуск, С. 179–182.

[8]. С. В. Ардамаков, А. В. Герасименко, И. В. Лукьянов Патент РФ 2702575 МПК C01B 21/14 Способ управления процессом синтеза гидроксиламинсульфата, опубл. 08.10.2019, БИ № 28.

Артемов Арсений Валерьевич — доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (Российская Федерация, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, 1).

Дюбанов Михаил Викторович — начальник отдела материалов Межведомственного центра аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук (Российская Федерация, 117342, ул. Профсоюзная, д.65, стр.6).

Ардамаков Сергей Витальевич — директор ООО «Волгатехноол» (Российская Федерация, 445007, Тольятти, ул. Новозаводская, 6)

Explosion-proof catalytic synthesis of hydroxylamine sulfate

A. V. Artemov[*,1], M. V. Dubanov[**], S. V. Ardamakov[***]

** National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia*
*** Interdepartmental Center for Analytical Research in Physics, Chemistry and Biology at the Presidium of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*
**** LLC «Volgatekhnool», Togliatty, Russia*

Abstract

The conditions for the synthesis of hydroxylamine by reaction of hydrogen and nitric oxide in aqueous sulfuric acid in a cascade reactor system composed of three-phase mixing reactors in the presence of a platinum-on-electrographite catalyst, have been analyzed. The factors that provide the explosion safety of the process have been studied, such as pressure, H_2 : NO ratio, and N_2O content in the gaseous synthesis products. The design of the reactors, which enables the explosion safety of the process, is described. An algorithm for the process control is proposed. Data on the composition of the gas phase mixture entering the reactors for hydroxylamine sulfate (HS) synthesis, the composition of the gaseous products of HS synthesis, along with the industrial scale HS synthesis conditions and outcomes are presented. The proposed solution for the control the catalytic synthesis of hydroxylamine sulfate makes it possible to a great extent simplify the process management by creating a simple and understandable algorithm together with maintaining an explosion-proof NO concentration in the synthesis gas. It also provides the opportunity to analyze the N_2O content in the gaseous synthesis products, to evaluate the operation stability of the reactor unit and the necessity of the catalyst replacement and shutdown of the reactor system when required. Additional introduction of the required amount of nitric oxide directly into the cascade reactors without the contact with synthesis gas and hydrogen further improves the explosion safety of the entire process.

Keywords

hydroxylamine sulfate catalytic synthesis, process explosion safety, process control algorithm, reactor design.

REFERENCES

[1]. Gerasimenko V. I, Ogarkov A. A., Ardamakov S. V., Luk'yanov I. V., Artemov A. V. Tekhnologicheskiye aspekty sinteza gidroksilaminsul'fata [Technological Aspects of the Synthesis of Hydroxylamine] *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal [Ross. Khim. Zh.]*, 2006, vol. 50, №3, pp. 64-71. (In Russ.)

[2]. Gerasimenko V. I, Ogarkov A. A., Ardamakov S. V., Luk'yanov I. V. Method for obtaining hydroxylamine sulfate. Pat. 14329 Ukraine (In Russ.)

[1] *Corresponding author:*
Email: arsenyart@icloud.ru

[3]. Chernyshev A. K., Gerasimenko V. I., Sokol B. A. [et al.] Kaprolaktam: svoystva, proizvodstvo, primeneniye [Caprolactam: properties, production, application] *Moscow, Infokhim* Publ., 2016, Vol. 1, pp. 396–402 (In Russ.)

[4]. Mukalin K. V. Reaktor sinteza gidroksilaminsul'fata [Hydroxylamine sulfate synthesis reactor] *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in Industry], 2007, № 6, pp. 25–29 (In Russ.)

[5]. Lopatin V. L., Kul'kova N. V., Temkin M. I. O mekhanizme gidrirovaniya okisi azota [On mechanism of nitric oxide hydrogenation]. *Kinetika i kataliz* [Kinetics and Catalysis], 1982, №4, pp. 863–867. (In Russ.)

[6]. Savodnik N. N., Kul'kova N. V., Dokholov D. M., Lopatin V. L., Temkin M. I. Kinetika kataliticheskogo sinteza gidroksilamina iz okisi azota i vodoroda [Kinetics of catalytic synthesis of hydroxylamine from nitric oxide and hydrogen]. *Kinetika i kataliz* [Kinetics and Catalysis], 1972, №6, pp. 1520–1526.

[7]. Mukalin K. V., Schukin V. P. Optimizatsiya tekhnologicheskoy skhemy sinteza gidroksilaminsul'fata [Optimization of technological scheme for synthesis of hydroxylamine sulfate]. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy Federatsii akademii nauk* [Proceedings of Samara Scientific Center of Russian Academy of Sciences], 2007, Spec. issue, pp. 179–182. (In Russ.)

[8]. Ardamakov S.V., Gerasimenko V.I Luk'yanov I.V. Method for controlling hydroxylamine sulfate synthesis process. Pat. 2702575, Russian Federation, 2019. (In Russ.)

Artemov A. V. — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Leading Researcher, National Research Center "Kurchatov Institute" (Academician Kurchatov Square, 1, Moscow, 123182, Russian Federation)

Dubanov M. V. — Head Of Materials Department, Interdepartmental Center for Analytical Research in Physics, Chemistry and Biology at the Presidium of the Russian Academy of Sciences (Profsoyuznaya st., 65, building 6, Moscow, 117342, Russian Federation)

Ardamakov S. V. — director of LLC "Volgatekhnool" (Novozavodskaya str., 6, Togliatty, 445007, Russian Federation)

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Взрывобезопасный каталитический синтез гидроксиламинсульфата / А. В. Артемов, М. В. Дюбанов, С. В. Ардамаков // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2. № 2(4). С. 38 – 49.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-2(4)-38-49

Please cite this article as:

Artemov A. V., Dubanov M. V., Ardamakov S. V. Explosion-proof catalytic synthesis of hydroxylamine sulfate. Industrial processes ang Technologies, 2022, vol. 2, no. 2(4), pp. 38 – 49

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-2(4)-38-49

Поступила в редакцию *24.03.2022*

УДК 665.658.62 DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-2(4)-50-63

Некоторые гносеологические проблемы математического моделирования процесса гидроочистки дизельного топлива

Н. А. Самойлов[*,1]

[*] *Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия*

Аннотация

В статье обсуждены особенности моделирования сложного многокомпонентного процесса гидродесульфуризации дизельного топлива. Показано, что смысл ряда параметров, в частности констант скоростей реакций гидродесульфуризации, используемых при математическом моделировании гидроочистки дизельного топлива, не соответствует реальным закономерностям физико-химических процессов, при этом предлагаемые численные значения этих параметров приемлемы только для описания тех конкретных процессов, в ходе исследования которых они были получены. Предложено понятие кинетической характеристики и дана модификация расчета константы скорости реакции.

Ключевые слова

Гидроочистка дизельного топлива, реакции обессеривания, псевдокомпонент, состав сырья, константа скорости реакции, кинетическая характеристика, реакторный блок.

Введение. Математическая химия как наука очень молода, она родилась всего полтора века тому назад открытием закона действия масс и после работ С. Аррениуса и Я. Х. Вант Гоффа появилась возможность математического моделирования химических реакций, анализа их поведения в промышленных аппаратах, поиска оптимальных условий проведения реакционных процессов. За короткий срок математическая химия успешно решила большой объем прикладных задач, постоянно повышая уровень достоверности и формальной адекватности разрабатываемых математических моделей изучаемых систем. Пожалуй, наибольшее количество проблем возникает при математическом моделировании процесса гидроочистки дизельных топлив.

Моделирование и последующая реализация процесса гидроочистки осложняются:

- необходимостью обеспечения крайне глубокой степени очистки дизельного топлива по общей сере от 10000–20000 мг/кг до уровня не более 10 мг/кг (10 ppm), диктуемого экологическими ограничениями;
- низкой концентрацией сераорганических примесей в исходном сырье процесса — прямогонном дизельном топливе или в фракциях дизельного топлива,

[1] *Для переписки:*
Email: naum.samoilow@yandex.ru

вырабатываемых вторичными процессами нефтепереработки, что при прочих равных условиях снижает скорость химического процесса;

- десятками конкретных сераорганических примесей в исходном сырье с различной скоростью реакций гидродесульфуризации, что делает неэффективной традиционную схему установок гидроочистки;
- трехфазностью моделируемой системы: жидкая пленка дизельного топлива на поверхности гранул катализатора в среде водородсодержащего газа;
- высокой мощностью установок гидроочистки (миллионы тонн/г по сырью) и необходимостью в уникальном реакторном оборудовании объемом сотни м^3, что требует высокого уровня адекватности моделей, используемых при разработке процесса и управления им в дальнейшем.

Сложность решаемых при моделировании задач привела к тому, что традиционные подходы как к математическому описанию процесса гидроочистки, так и гносеологическому восприятию некоторых фундаментальных понятий, требуют по крайней мере существенной корректировки. Задачей настоящей статьи является обсуждение некоторых понятий, в частности таких как константа скорости реакции гидродесульфуризации, относительный объемный расход сырья, описание состава сырья гидроочистки по удаляемым примесям. В силу ограниченного объема статьи будет рассматриваться процесс гидроочистки только с позиций его обессеривания.

Аналитическая часть

О константах скорости реакции при математическом описании процесса гидроочистки

В этом разделе продолжено развитие идей о некорректности использования понятия константы скорости реакции для сложного многокомпонентного многофазного химического процесса [1–3].

Весь сложный химический процесс рассматривается чаще всего как некая условно простая химическая реакция псевдопервого порядка, кинетика которой описывается классическим уравнением, учитывающим конверсию исходного сырья [4–8] как мономолекулярной реакции совокупности сераорганических компонентов и позволяющим рассчитать константу скорости реакции k как

$$k = \frac{ln(C_0/C)}{\tau}, \qquad (1)$$

где C_0 и C — соответственно совокупная концентрация исходных компонентов реакции в сырье и их концентрация в продуктах реакции к моменту времени протекания реакции τ. В тех случаях, когда имеется возможность изучать гидроочистку топлива по анализу отдельных компонентов или групп компонентов или по гидродесульфуризации модельных смесей, также используется уравнение (1).

Рассчитанная по уравнению (1) константа скорости объединения протекающих реакций достаточно условна и носит эффективный характер и ее правильнее записывать как $k_{эф}$, поскольку численное значение константы скорости опосредовано учитывает все допущения, неизбежно принимаемые при расчете кинетики процесса:

- постоянство скоростей локальных струй потока и гидродинамический режим идеального вытеснения в реакторе;
- стационарность процесса в течение проведения всего эксперимента;
- квазигомогенность двухфазного или трехфазного потока в реакторе;
- постоянство активности катализатора в каталитическом эксперименте.

Поскольку при постановке экспериментов вклады допущений в расчетную величину эффективной константы скорости

реакции могут значительно изменяться в различных сериях опытов, то расчетные значения констант скоростей для одних и тех же реакций гидродесульфуризации могут у различных исследователей существенно отличаться (таблица 1). На энергетику реакций гидродесульфуризации существенное влияние оказывает не только специфика строения сераорганических молекул как стерический фактор, но и природа углеводородной среды: при исследовании реакции гидрогенолиза дибензтиофена в среде различных растворителей энергия активации изменялась десятикратно, в пределах от 5.3 до 53.1 ккал/(моль · K) [7]. Вообще информация о численных значениях констант скоростей реакции гидродесульфуризации весьма фрагментарна, часто исследователи для характеристики гидроочистки приводят значения констант скоростей реакции без указания температуры или энергии активации без сведений о значении предэкспоненциального множителя, что снижает возможность использования этих данных в других разработках.

Существенные расхождения между значениями констант скоростей реакции могут привести к значительной разнице в результатах математического моделирования, особенно опасно при проектировании новых установок гидроочистки, когда проектный реактор не может обеспечить необходимую глубину очистки дизельного топлива. На рисунке 1 приведены результаты расчета двух вариантов времени пребывания очищаемого дизельного топлива с концентрацией общей серы 1 % масс в реакторе гидроочистки до снижения содержания серы в гидролизате до 0.001 %, если принять по данным таблицы 1 полуторную разницу между усредненными константами скорости реакции: в варианте 1 по [4] k=2 $ч^{-1}$, в варианте 2 по [5] k=3 $ч^{-1}$.

Таблица 1 — Значения констант скоростей гидродесульфуризации сераорганических примесей дизельного топлива

Вещество*)	Гидроочистка дизельного топлива по [4]				Гидроочистка дизельного топлива по [5]				Константа скорости реакции, $ч^{-1}$, по [6]	Константа скорости реакции, $ч^{-1}$, по [7] при 410 °C/360 °C	Константа скорости сре-акции,$ч^{-1}$, по [8]
	Содержание серы в сырье, % масс доли	Константа скорости реакции, $ч^{-1}$, при температуре, °C			Содержание серы в сырье, % масс доли	Константа скорости реакции, $ч^{-1}$, при температуре, °C					
		340	360	380		320	350	380			
S	0.6813	1.907	1.971	2.036							
Сульфиды						4,14	4,19	4,19			0.3114
C1BT	0.1063	2.191	2.153	2.114					15.0		0,109
C2BT	0.6313	2.104	2.030	1.956	0,4248	2,79	2,81	2,82			
C3BT	1.0969	2.094	2.080	2.065	0,6885	2,79	2,81	2,83			
(C4+C5)BT	1.1688	2.140	2.201	2.262	0,6576	3,39	3,55	3,74		72.7/4.03	
DBT	0.1125	1.877	1.907	1.937	0,1559	2,84	2,89	2,91			0.0722
C1DBT	0.2750	1.907	1.938	1.969	0,0484	3,09	3,10	3,11	3.48		
C2DBT	0.2500	1.761	1.786	1.810	0,0026	2,09	3,13	3,17	1.20		
C3DBT	0.0531	0.968	1.043	1.118					0.42		

*) S — общая сера, BT — бензтиофены, DBT — дибензтиофены, C1–C5 — соответственно число углеводородных радикалов как боковых цепей молекул бенз- и дибензтиофенов.

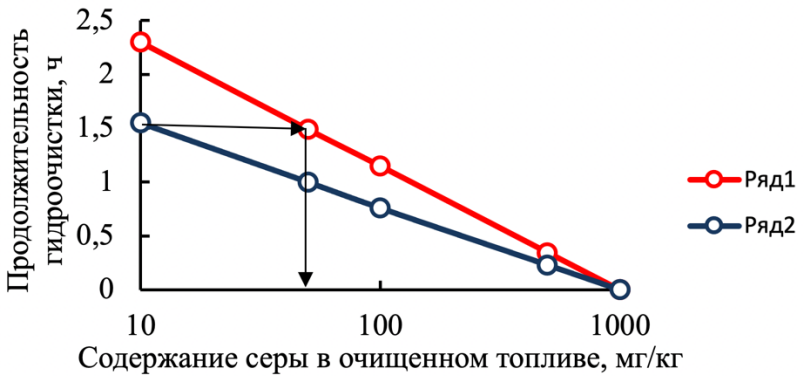


Рисунок 1 — Зависимость продолжительности гидроочистки дизельного топлива от допустимого содержания серы в очищенном топливе при значениях констант скорости реакции десульфуризации 2 $ч^{-1}$ (ряд 1) и 3 $ч^{-1}$(ряд 2)

Расчет показал, что при учете константы скорости реакции k=3 $ч^{-1}$ на стадии проектирования установки при реальном значении k=2 $ч^{-1}$ установка обеспечит очистку топлива только до уровня 45 мг/кг и персонал сможет добиться запланированной сортности дизельного топлива лишь за счет повышения температуры процесса в реакторе, что приводит к росту энергозатрат на реализацию процесса гидроочистки, или снижения производительности установки по сырью на 40%. При этом становится понятным, что расчетная продолжительность процесса явно многократно завышена и не имеет реального смысла. При постановке классического эксперимента по исследованию кинетики гомогенного химического процесса определение реального фиксируемого времени процесса τ, при котором обеспечивается конкретная величина конверсии исходного сырья, не представляет сложности, однако для гетерогенных процессов вместо реального времени τ в уравнении (1) традиционно используют величину, обратную относительной скорости подачи сырья ОСПС (отношение часового объемного расхода жидкого сырья к объему катализатора в реакторе гидроочистки), с размерностью $ч^{-1}$. Как правило, при исследовании гетерогенных процессов эксперименты проводят при ОСПС в пределах 1–2 $ч^{-1}$, подбирая таким образом необходимый расход гидроочищаемого сырья, и в подобных случаях при расчете константы скорости реакции гидродесульфуризации величина τ = 1/ОСПС составляет 1–0.5 часа. Подобная ситуация, вероятно, связана с тем, что при начале внедрения каталитических процессов в нефтепереработку и нефтехимию при относительно небольшой конверсии целевых компонентов ОСПС, равные 1–2 $ч^{-1}$, как раз соответствовали условиям работы промышленных реакторов. Углубление каталитических процессов настоятельно требует расширения диапазона применяемых ОСПС и уточнения самой сущности понятия «константа скорости реакции сложного многофазного процесса». При применении ОСПС совершенно не учитываются расход водородсодержащего газа и структура слоя катализатора. Флуктуации этих параметров при проведении экспериментов по кинетике сложных многофазных процессов приводят к разбросу экспериментальных значений не корректных по своей сущности эффективных констант скорости реакции при неизменном значении ОСПС. Кинетику гидродесульфуризации дизельного топлива правильнее анализировать не по бессмысленной величине

$\tau = 1/\text{ОСПС}$, а по достаточно близкой к реальности продолжительности реакции гидродесульфуризации τ, которая в ходе эксперимента может быть рассчитана, например, по уравнению

$$\tau = \frac{V_K \varphi}{v\left(\frac{ZHT}{2730P} + 1\right)}, \qquad (2)$$

где V_K — объем катализатора в лабораторном реакторе, см^3; φ — порозность слоя катализатора; v — подача дизельного топлива в реактор на очистку, см^3/мин; Z — коэффициент сжимаемости водородсодержащего газа; H — удельный расход водородсодержащего газа, подаваемого в реактор, см^3/см^3 дизтоплива; T — температура в реакторе, K; P — давление в реакторе, МПа.

Понятие ОСПС остается полезным для характеристики процесса гидроочистки в промышленных условиях.

Константа скорости реакции или кинетическая характеристика?

При анализе результатов исследования процесса гидроочистки дизельного топлива неизбежно возникает вопрос о сущности понятия константа скорости реакции десульфуризации. В процессе гидрогенолиза участвуют десятки сераорганических компонентов (таблица 2).

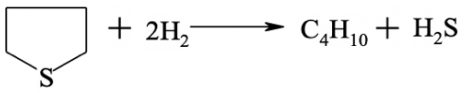
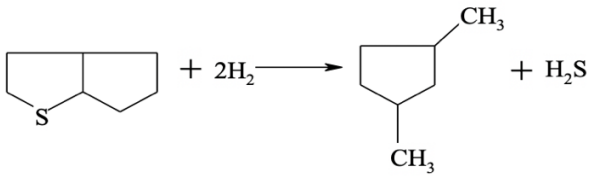
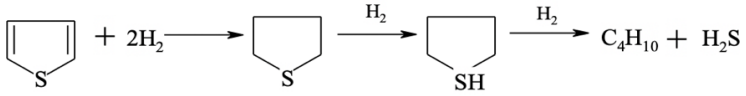
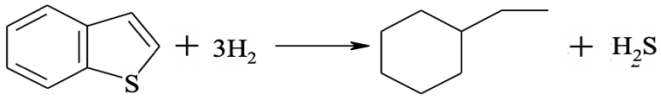
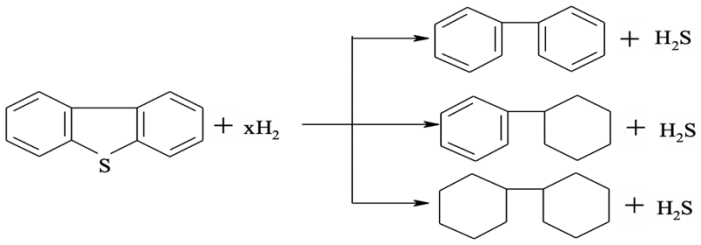
Таблица 2 — Некоторые сераорганические компоненты, входящие в состав дизельного топлива

Компонент	Температура кипения, °C	Компонент	Температура кипения, °C
Диаллилдисульфид	180	2-фенилтиофен	256
Фенилвинилсульфид	180	Н-ундецилмеркаптан	257
Дибутилсульфид	188	Этилбензотиофены	258+/–9
Метилфенилсульфид	188	Дигексилсульфид	260
Дипропилдисульфид	196	Пропилбензотиофены	274+/–9
Н-октилмеркаптан	199	Н-додецилмеркаптан	277
Этилфенилсульфид	204	Бутилбензотиофены	291+/–9
Диизопентилсульфид	211	Дифенилсульфид	294
Н-нонилмеркаптан	220	Дигептилсульфид	298
Бензотиофен	221	Пентилбензотиофены	307+/–11
Аллилфенилсульфид	224	Дифенилдисульфид	310
Дипентилсульфид	229	Дибензотиофен	333
Дибутилдисульфид	236	Дибензилсульфид	335
Н-децилмеркаптан	240	Метилдибензотиофены	349+/–11
Метилбензотиофены	243+/–9	Этилдибензотиофены	359+/–11

Исследовать реакцию гидрогенолиза каждой сераорганической примеси практически невозможно, поэтому в лучшем случае можно исследовать гидрогенолиз отдельных классов сераорганических компонентов в пределах их гомологических рядов (таблица 3).

В этом случае константа скорости реакции гидродесульфуризации, например, для гомологов дибензотиофена (С1ДБТ, С2ДБТ, С3ДБТ в таблице 1), рассматриваемых как псевдокомпоненты [5, 7, 9–12], уже теряет физический смысл, поскольку при различной химической активности гомологов расчетное численное значение константы начинает зависеть от концентраций отдельных гомологов в смеси. Многие исследователи просто объединяют компоненты различных классов в отдельные псевдокомпоненты или «кучки компонентов» (lump [10]). И, наконец, часто рассматривают обессеривание как единый процесс, рассчитывая константу скорости реакции, а правильнее — процесса, по изменению концентрации общей серы в гидрогенизате, обеспечивая наиболее быструю и простую методику выполнения эксперимента. При этом эффективность гидроочистки в экспериментах начинает зависеть от значения ОСПС (рисунок 2).

Таблица 3 — гомологические ряды сераорганических компонентов

Меркаптаны	$R—SH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$
дисульфиды	$R—SS—R' + 3H_2 \rightarrow RH + R'H + 2H_2S$
ациклические сульфиды	$R—S—R' + 2H_2 \rightarrow RH + R'H + 2H_2S$
моноциклические сульфиды	
бициклические сульфиды	
тиофен	
бензотиофен	
дибензотиофен	

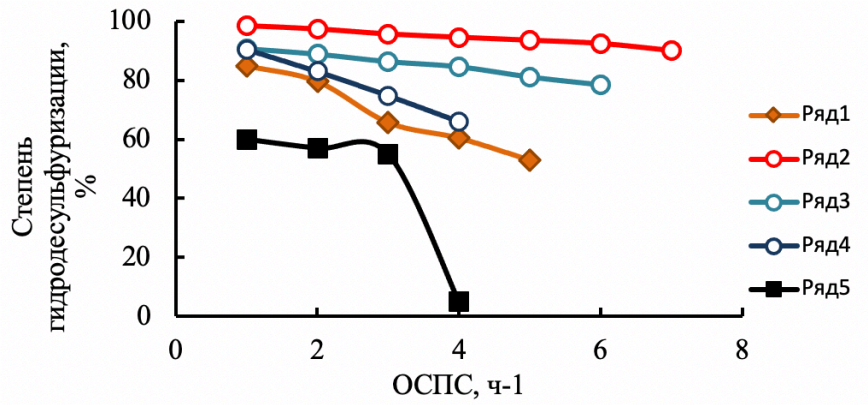


Рисунок 2 — Зависимость степени гидродесульфуризации фракций дизельного топлива от величины ОСПС

Ряд 1 – фракция 155-354 °С по [13] , ряд 2 –фракция 180-300 °С по [14] , 3 – фракция 180-360 °С по [14] , 4 – фракция 300-360 °С по [14], 5 – газойль 235-350 °С по [15]

В таблице 4 приведены результаты расчета эффективных констант скорости тотальной реакции по общей сере на основе ОСПС при гидроочистке на пилотной установке трех фракций дизельного топлива по данным [14].

Расчеты показали, что численные значения эффективных констант скорости реакции во всех случаях растут при уменьшении времени реакции. Это явление объясняется тем, что на начальной стадии процесса гидроочистки достаточно быстро протекают реакции гидродесульфуризации наиболее легко гидрируемых сульфидов и дисульфидов с высокими значениями констант скоростей, а на заключительной стадии процесса все легкогидрируемые вещества уже завершили гидрогенолиз и медленно завершаются реакции с оставшимися трудногидрируемыми компонентами. В данной ситуации меняется сам физико-химический смысл константы скорости реакции, ***теряющей форму константы***, как базы закона действия масс. Рационально в данной ситуации рассматривать вместо незначимых констант ***кинетическую характеристику*** многокомпонентного процесса K=f(τ), изменяющуюся в течение процесса, отражающую его особенности и участвующую в законе действия масс. Можно полагать, что понятие кинетической характеристики будет приемлемо для всех нефтехимических процессов, в которых одновременно участвует в однотипных реакциях большое число компонентов, при оценке результативности процесса одним интегральным параметром. К таким процессам можно отнести процессы гидрирования и дегидрирования широких фракций, окисление битума, коксование, риформинг и др.

Расчетная закономерность кинетической характеристики $K(\tau) = f(\tau)$ как для ряда модельных систем, так и для реального дизельного топлива, качественно аналогичны зависимости эффективной константы скорости реакции $k_{эф} = f(\tau)$ от времени и имеют вид, характерный для функции гиперболического типа вида

$$K(\tau) = f\left(\tau_{y\tau сл}\right) = M/(1 + N\tau), \quad (3)$$

где N и M — эмпирические коэффициенты аппроксимации кинетической характеристикой массива экспериментальных данных по значениям эффективных констант скорости.

Таблица 4 — Изменение концентрации общей серы на выходе из реактора C и эффективной константы скорости k_{ef} в процессе гидроочистки фракций дизельного топлива 160–300 °C, 160–360 °C и 300–360 °C

ОСПС, $ч^{-1}$	Время по ОСПС, ч	Температура, °C	Фракция 160–300 °C		Фракция 160–360 °C		Фракция 300–360 °C	
			C, %	k_{ef}, h^{-1}	C, %	k_{ef}, h^{-1}	C, %	k_{ef}, h^{-1}
1	1	340	0.020	3.8	0.15	2.1	0.19	2.0
		350	0.017	4.0	0.13	2.2	0.16	2.2
		360	0.015	4.1	0.11	2.4	0.14	2.4
2	0.50	340	0.035	6.5	0.18	3.7	0.35	2.9
		350	0.030	6.8	0.16	4.0	0.29	3.2
		360	0.025	7.2	0.13	4.4	0.25	3.5
3	0.33	340	0.050	8.7	0.22	5.0	0.46	3.5
		350	0.044	9.1	0.19	5.5	0.41	3.8
		360	0.040	9.4	0.16	6.0	0.37	4.1
4	0.25	340	0.068	10.4	0.25	6.2	0.62	3.5
		350	0.060	10.9	0.22	6.7	0.55	3.9
		360	0.050	11.6	0.18	7.5	0.5	4.3
5	0.20	340	0.080	12.2	0.28	7.2	–	–
		350	0.071	12.8	0.25	7.7	–	–
		360	0.060	13.7	0.22	8.4	–	–
6	0.16	340	0.095	13.6	0,30	8.2	–	–
		350	0.080	14.7	0.27	8.8	–	–
		360	0.070	15.5	0.25	93	–	–
7	0.14	340	0.110	14.9	–	–	–	–
		350	0.097	15.7	–	–	–	–
		360	0.090	16.3	–	–	–	–

На рисунке 3 показана приемлемость описания уравнением (3) кинетических характеристик, описывающих процесс гидроочистки трех фракций дизельного топлива на основе набора эффективных констант скоростей реакций, приведенных в таблице 4 и имеющих форму:

для фракции 160–300 °C

$$K = 25.03/(1+5.26\tau), \quad (4)$$

для фракции 160–360 °C

$$K = 21.9/(1+8.95\tau), \quad (5)$$

для фракции 300–360°

$$K = 5.96/(1+1{,}71\tau). \quad (6)$$

С учетом кинетической характеристики математическая модель изотермического реактора идеального вытеснения для гидроочистки дизельного топлива с оценкой качества процесса по концентрации общей серы C_S имеет вид:

$$\frac{dC_S}{d\tau_{cond}} = -\frac{M}{1+N\tau_{cond}} C_S - W\frac{dC_S}{dl}, \quad (7)$$

где W — скорость потока, проходящего сквозь слой катализатора, м/с;

l — координата длины слоя катализатора.

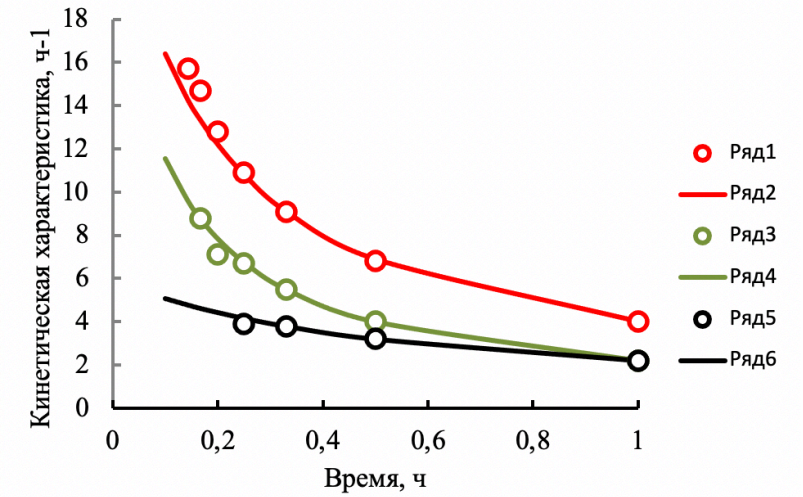


Рисунок 3 — Изменение кинетической характеристики гидродесульфуризации во времени реакции по ОСПС для гидроочистки дизельных фракций 160–300 °C (ряды 1, 2), 160–360 °C (ряды 3,4) и 300–360 °C (ряды 5,6).
Точки — экспериментальные данные [14],
линии — расчет по уравнениям соответственно (4)–(6).

Предлагаемая кинетическая характеристика как эквивалент в неявной форме фактической картины кинетики процесса в виде уравнения (4) не только охватывает широкий диапазон условных времён контакта реакционной смеси и катализатора, но и обладает хорошей прогностикой, так как расчет коэффициентов N и M уравнения (3) по опытным значениям при ОСПС = 1–0.5 $ч^{-1}$ формирует с приемлемой точностью кинетическую характеристику для ОСПС в пределах 1–10, причем ошибка в расчете эффективных констант скорости с высокими значениями $k_{эф}$ при ОСПС в пределах 2–10 $ч^{-1}$ роли практически не играет, ибо процесс гидроочистки в целом лимитируется трудногидрируемыми компонентами.

Использование кинетической характеристики при математическом моделировании сложного процесса позволяет существенно упростить модель, ускорить симуляцию и повысить уровень адекватности модели. На рисунке 4 приведён пример расчета процесса гидроочистки фракции 160–360 °C с использованием кинетической характеристики, данной на рисунке 3.

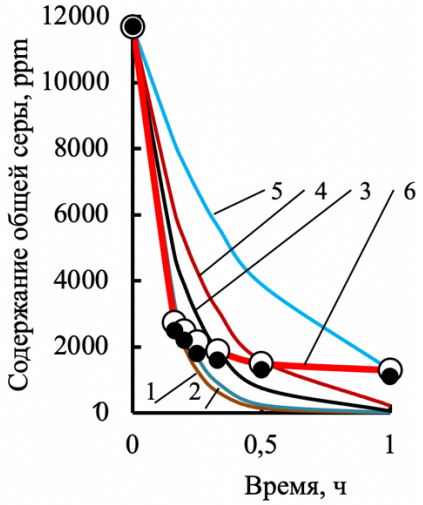


Рисунок 4 — Изменение содержания общей серы в гидрогенизате во времени для гидроочистки фракци b дизельного топлива 180–360 °C, рассчитанное по единичным константам скорости реакции, определенным по опытным данным [14] для времени реакции 0.147 ч (1), 0.2 ч (2), 0.25 ч (3), 0.33 ч (4), 0.5 ч (5) , и по кинетическим характеристикам (кривые (6) и ○).
Опытные данные из работы [23] — ●.

Контрольный расчет процесса гидроочистки фракции дизельного топлива 180–300 °С по исходным опытным данным [14] наглядно показывает, насколько учет кинетической характеристики по (5) вместо единичных констант скорости реакции повышает уровень валидации математического моделирования (рисунок 4). Расчет кинетики обессеривания дизельного топлива на основе единичной константы скорости реакции, вычисленной по опытным данным на конкретный момент времени эксперимента, обеспечивает пересечение расчетной кинетической кривой с опытными данными только в этой единственной точке, принятой в качестве базовой для расчета эффективной константы скорости реакции.

Заключение

Традиционные подходы анализа химической кинетики становятся неприемлемыми при исследовании сложных полиреакционных химико-технологических процессов. Введение обобщающей кинетической характеристики вместо изменяющейся константы скорости реакции псевдокомпонентов позволяет нагляднее интерпретировать и обрабатывать кинетические эксперименты, а также повышает уровень адекватности модели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Самойлов Н. А. Специфика математического моделирования сложных многокомпонентных химических процессов. *Промышленные процессы и технологии.* 2021, №1, с. 37–52.

DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-1-37-52

[2]. Samoilov N. A. Kinetic characteristic of the reaction rate constant in multicomponent reaction system. *Petroleum Chemistry*, 2021, № 61, pp. 1040–1051. DOI: 10.1134/S0965544121090036

[3]. Самойлов Н. А. Математическое моделирование процесса гидроочистки дизельного топлива на основе кинетических характеристик его фракций. *Технологии нефти и газа*, 2021, № 5, С. 8–13. DOI: 10.32935/1815-2600-2021-136-5-8-13

[4]. Krivtcova N. I., Tataurshikov A. A., Ivanchina E. D., Krivtsov E. B. Mathematical modelling of diesel fuel hydrodesulfurization kinetics. *Procedia Chemistry.* 2015, vol. 15, pp. 180–186.

DOI: 10.1016/j.proche.2015.10.029

[5]. Кривцова Н. И., Кривцов Е. Б., Иванчина Э. Д., Головко А. К. Кинетические закономерности гидрообессеривания дизельной фракции. *Фундаментальные исследования.* 2013, № 8 (часть 3), С. 640–644.

[6]. Song C. As overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis today.* 2013, vol. 86, № 4, pp. 112–163. DOI: 0.1016/S0920-5861(03)00412-7

[7]. Al-Zeghayer Y. S., Jibri B. Y. Kinetics of hydrodesulfurization of dibenzothiophene on sulfide commercial Co-Mo/γ-Al2O3 catalyst. *The Journal of Engineering Research.* 2006, vol. 3, №1, pp. 38–45. DOI: 10.24200/tjer.vol3iss1pp38-42

[8]. Ивашкина Е. Н., Чузлов В. А., Долганов И. М., Иванчина Э. Д. и др. Интеллектуальная гидроочистка. Neftegaz.RU. 2020, № 9, С. 38–44.

[9]. Bannatham P., Teeraboonchaikul S., Patirupanon T., Arkardvipart W. [et al.] Kinetic Evaluation of the hydrodesulfurization process using a lumpy model in a thin-layer reactor. Ind. Eng. Chem. Res. 2016, vol. 55, № 17, pp. 4878–4886.

DOI: 10.1021/acs.iecr.6b00382

[10]. Xun Tang, Shuyuan Li, Changtao Yue, Jilai He, Jili Hou. Lumping kinetics of hydrodesulfurization and

hydrodenitrogenation of the middle distillate from Chinese shale oil. *Oil Shale*. 2013, vol. 30, № 4, pp. 517–535.

DOI: 10.3176/oil.2013.4.05

[11]. Yachen Yin, Wenbin Chen, Guilian Wu, Feng Xin [et al.]. Kinetics towards mechanism and real operations for ultra-deep hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation of diesel. *AIChE Journal*. 2021. DOI: 10.22541/au.158879111.13354748

[12]. Charon-Revelin N., Dulot H., Lopez-Garcia C., Jose J. Kinetic modeling of vacuum gas oil hydrotreatment using a molecular reconstruction approach. *Oil & gas science and technology*. 2010, vol. 66, № 3, pp. 479-490. DOI: 10.2516/ogst/2010005

[13]. Li Hua, Yang Ginliang, Wang Jining. Kinetic study on liquid-phase hydrodesulfurization of FCC diesel in tubular reactors. *China petroleum processing and petrochemical technology*. 2015, vol. 17, № 2, pp. 1–8.

[14]. Лебедев Б. Л., Логинов С. А., Коган О. Л., Лобзин Е. В. и др. Исследование состава и реакционной способности сернистых соединений в процессе гидрообессеривания на промышленной установке. *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2001, № 11, с. 62–67.

[15]. Elfghi Fawzi M., Amin N.A.S. Parametric study of hydrodesulfurization and hydrodearomatization of gasoil in hydrotreating process over Co-Mo-S catalyst using a pilot plant integral reactor. *Jurnal Teknologi*. 2011, vol. 56, pp. 53–73.

Самойлов Наум Александрович — д-р техн. наук, профессор, кафедра нефтехимии и химической технологии Уфимского государственного нефтяного технического университета (Российская Федерация, 450062, Уфа, ул. Космонавтов, д. 1)

Some epistemological problems of mathematical modeling of diesel fuel hydrotreating process

N. A. Samoilov[*,1]

[*] *Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, Russia*

Abstract

The article discusses the features of modeling a complex multicomponent process of hydrodesulfurization of diesel fuel. It is shown that the meaning of a number of parameters, in particular, the rate constants of hydrodesulfurization reactions used in mathematical modeling of diesel fuel hydrotreatment, does not correspond to the real laws of physico-chemical processes, while the proposed numerical values of these parameters are acceptable only for describing those specific processes in the course of which they were obtained. The concept of kinetic characteristics and modification of the calculation of the reaction rate constant are proposed.

Keywords

Hydrotreating of diesel fuel, desulfurization reactions, pseudocomponent, composition of raw materials, reaction rate constant, kinetic characteristic, reactor unit.

REFERENCES

[1]. N. A. Samoilov. The specifics of mathematical modeling complex multicomponent chemical processes. Industrial processes ang Technologies, 2021, no. 1, pp. 37–52. (In Russ.)
DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-1-37-52

[2]. Samoilov N. A. Kinetic characteristic of the reaction rate constant in multicomponent reaction system. *Petroleum Chemistry*, 2021, № 61, pp. 1040–1051. DOI: 10.1134/S0965544121090036

[3]. Samoilov N. A. Matematicheskoe modelirovanie processa gidroochistki dizel'nogo topliva na osnove kineticheskih harakteristik ego frakcij. [Mathematical modeling of the diesel hydrotreating process based on the kinetic characteristics of its fractions]. *Tekhnologii nefti i gaza* [Technologies of oil and gas], 2021, № 5, pp. 8–13. (In Russ.)

DOI: 10.32935/1815-2600-2021-136-5-8-13

[4]. Krivtcova N. I., Tataurshikov A. A., Ivanchina E. D., Krivtsov E. B. Mathematical modelling of diesel fuel hydrodesulfurization kinetics. *Procedia Chemistry.* 2015, vol. 15, pp. 180–186.

DOI: 10.1016/j.proche.2015.10.029

[5]. Krivstov E. V., Ivanchina E. D., Golovko A. K. Kineticheskie zakonomernosti gidroobesserivaniya dizel'noi fraktsii [Kinetic laws of hydrodesulfurization of the diesel fraction]. *Fundamental'nye issledovaniya*

[1] *Corresponding author:*
Email: naum.samoilow@yandex.ru

[Basic research], 2013, no. 8, pp. 640–644. (In Russ).

[6]. Song C. As overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis today*. 2013, vol. 86, № 4, pp. 112–163. DOI: 0.1016/S0920-5861(03)00412-7

[7]. Al-Zeghayer Y. S., Jibri B. Y. Kinetics of hydrodesulfurization of dibenzothiophene on sulfide commercial Co-Mo/γ-Al2O3 catalyst. *The Journal of Engineering Research*. 2006, vol. 3, №1, pp. 38–45. DOI: 10.24200/tjer.vol3iss1pp38-42

[8]. Ivashkina E. N., Chuzlov V. A., Dolganov I. M., Ivanchina E. D. [et al.] Intellektual'naya gidrochistka [Intelligent hydrotreatment] *Neftegaz.ru*, 2020, № 9 (105), c. 121–105. (In Russ.)

[9]. Bannatham P., Teeraboonchaikul S., Patirupanon T., Arkardvipart W. [et al.] Kinetic Evaluation of the hydrodesulfurization process using a lumpy model in a thin-layer reactor. *Ind. Eng. Chem. Res*. 2016, vol. 55, № 17, pp. 4878–4886.

DOI: 10.1021/acs.iecr.6b00382

[10]. Xun Tang, Shuyuan Li, Changtao Yue, Jilai He, Jili Hou. Lumping kinetics of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation of the middle distillate from Chinese shale oil. *Oil Shale*. 2013, vol. 30, № 4, pp. 517–535.

DOI: 10.3176/oil.2013.4.05

[11]. Yachen Yin, Wenbin Chen, Guilian Wu, Feng Xin [et al.]. Kinetics towards mechanism and real operations for ultra-deep hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation of diesel. *AIChE Journal*. 2021. DOI: 10.22541/au.158879111.13354748

[12]. Charon-Revelin N., Dulot H., Lopez-Garcia C., Jose J. Kinetic modeling of vacuum gas oil hydrotreatment using a molecular reconstruction approach. *Oil & gas science and technology*. 2010, vol. 66, № 3, pp. 479-490. DOI: 10.2516/ogst/2010005

[13]. Li Hua, Yang Ginliang, Wang Jining. Kinetic study on liquid-phase hydrodesulfurization of FCC diesel in tubular reactors. *China petroleum processing and petrochemical technology*. 2015, vol. 17, № 2, pp. 1–8.

[14]. Lebedev B. L., Loginov S. A., Kogan O. L., Lobzin E. V. [et al.] Issledovanie sostava i reakcionnoj sposobnosti sernistyh soedinenij v processe gidroobesserivaniya na promyshlennoj ustanovke [Study of the composition and reactivity of sulfur compounds in the hydrodesulfurization process at an industrial plant] *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2001, no.11, pp. 62–67. (In Russ).

[15]. Elfghi Fawzi M., Amin N.A.S. Parametric study of hydrodesulfurization and hydrodearomatization of gasoil in hydrotreating process over Co-Mo-S catalyst using a pilot plant integral reactor. *Jurnal Teknologi*. 2011, vol. 56, pp. 53–73.

Samoilov N. A. — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Department of Petrochemical and Chemical Technology, Ufa State Petroleum Technological University (Kosmonavtov st. 1, Ufa, 450062 Russian Federation).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Некоторые гносеологические проблемы математического моделирования процесса гидроочистки дизельного топлива / Н. А. Самойлов // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2 № 2(4). С. 50 – 63.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-2(4)-50-63

Please cite this article as:

Samoilov N. A. Some epistemological problems of mathematical modeling of diesel fuel hydrotreating process. Industrial processes ang Technologies, 2022, vol. 2, no. 2(4), pp. 50 – 63.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-2(4)-50-63

Поступила в редакцию *14.01.2022*

УДК 66.047 DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-2(4)-64-76

Разработка экспериментального стенда для исследования непрерывной конвективной сушки текстильных материалов при контактном ультразвуковом воздействии

В. Н. Хмелёв[*,1], В. А. Нестеров[*], М. К. Кошелева[**], Д. В. Генне[*], П. П. Тертишников[*]

** Бийский технологический институт (филиал)ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, Бийск, Россия*
*** Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Россия*

Аннотация

В статье приводится описание экспериментального стенда и результатов предварительных экспериментов, подтверждающих эффективность применения контактного ультразвукового воздействия для конвективной сушки движущихся плоских текстильных материалов. В разработанном стенде ультразвуковое воздействие обеспечивается излучателем ультразвуковых колебаний, позволяющим создавать амплитуду колебаний рабочего инструмента не менее 70±5мкм на частоте 22 кГц по всей площади контакта высушиваемого текстильного материала с излучающей поверхностью ультразвуковой колебательной системы. Стенд оснащен необходимым измерительным оборудованием, позволяющим контролировать изменение массы высушиваемой ткани, температуру сушильного агента, скорость движения текстильного материала. Сушка материалов обеспечивается двумя видами энергетического воздействия: тепловым (сушильным агентом является воздух) и ультразвуковым. Проведенные на стенде исследования позволили установить, что применение контактного ультразвукового воздействия с амплитудой колебаний 70±5мкм в дополнение к тепловому (60°C) воздействию позволяет на 27% снизить время сушки до достижения одинакового влагосодержания (в исследованном диапазоне влагосодержания). При этом увеличение скорости движения ткани с 0.07 м/с до 0.28 м/с и соответственно, количества её протяжек и контактов с УЗ излучателем, также позволяет сократить время сушки на 27% (в исследованном диапазоне влагосодержания).

Ключевые слова

Конвективная сушка, плотные текстильные материалы, интенсификация, контактный ультразвук.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-10359, https://rscf.ru/project/21-79-10359/ «Влияние характеристик ультразвукового поля на условия низкотемпературного удаления влаги из капиллярно-пористых материалов»

[1] *Для переписки:*
Email: vnh@u-sonic.ru

Введение

Повышение эффективности наиболее энергоёмкого процесса текстильной промышленности — процесса сушки текстильных материалов является одной из важных проблем. В настоящее время для сушки плоских текстильных материалов, в том числе плотных тканей, широко используется конвективный способ сушки [1, 2].

К недостаткам конвективной сушки тканей относятся высокие энергозатраты, значительная продолжительность и невысокая производительность процесса, снижение прочности, вероятность усадки тканей из натуральных волокон, возможная миграция красителей, печатной краски, аппретов при многократной высокотемпературной сушке [1, 2, 3].

Приведенные недостатки обусловлены не низким уровнем проработанности конструктивных решений, а принципиальными ограничениями высокотемпературного воздействия в сушилках для тканей, в том числе при сушке плотных шерстяных тканей.

Очевидно, что повышение эффективности процесса сушки, при одновременном снижении температуры процесса, возможно за счет интенсификации удаления влаги с поверхности и ускорения миграции влаги из внутренних слоев ткани на поверхность. Одним из возможных способов интенсификации процессов на границе раздела фаз и ускорения миграции жидкости на поверхность объекта сушки является воздействие акустическими ультразвуковыми (УЗ) колебаниями.

Эффективность такого воздействия была доказана еще в середине прошлого века [4]. Акустическая сушка звуковыми колебаниями на частотах 5...10 кГц при величине звукового давления 145...150 дБ в настоящее время практически не используется и не рассматривается из-за чрезвычайной опасности для человека.

Известные исследования контактной ультразвуковой сушки [5-7] различных материалов проводились лишь при малых скоростях потоков воздуха (не более 1 м/с), поскольку считалось, что при больших скоростях потоков влияние ультразвукового воздействия становится несущественным. В современных промышленных сушилках тканей скорости потока сушильного агента (воздуха) могут достигать значительных величин — до 30 м/с [2]. В процессе производства текстильных материалов скорость движения ткани может достигать 10...20 м/мин. Очевидно, что бесконтактное УЗ воздействие не способно обеспечивать требуемый уровень вводимой энергии в высушиваемый материал при понижении температуры сушильного агента. Поэтому одним из перспективных способов применения ультразвуковых колебаний в процессе сушки текстильных материалов при их производстве является непосредственное контактное ультразвуковое воздействие. Однако, до настоящего времени, интенсификация процесса сушки за счет ультразвуковых колебаний не получила распространения из-за отсутствия высокоэффективных излучателей, способных создать равномерное распределение амплитуды колебаний поверхности рабочего инструмента [8–11]. На сегодняшний день это является сдерживающим фактором в практическом использовании и проведении исследований процесса ультразвуковой сушки для получения объективных научных результатов с определением оптимальных режимов и условий воздействия в производственных условиях.

Всё вышеуказанное делает актуальным создание специализированного экспериментального стенда для проведения исследований процесса конвективной непрерывной сушки плоских текстильных

материалов с интенсификацией процесса контактным ультразвуковым воздействием.

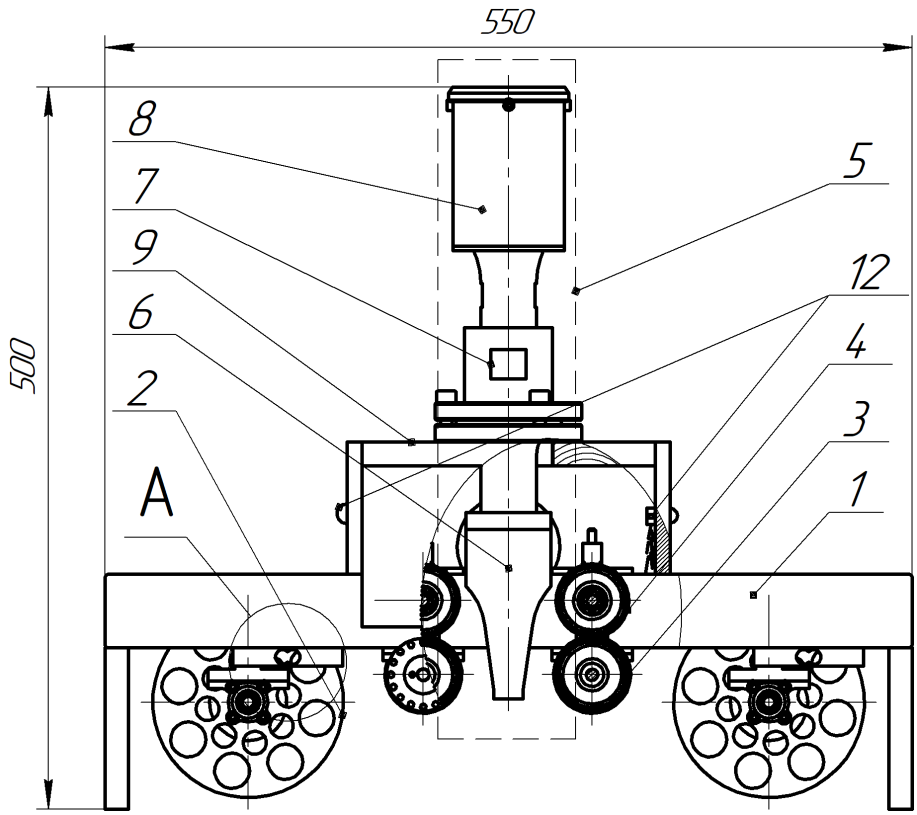
Материалы и методы решения задач. К разрабатываемому специализированному экспериментальному стенду для исследования процесса сушки предъявляются следующие требования:

1) Стенд должен обеспечивать как тепловое воздействие (с температурой до 60 °C), так и ультразвуковое контактное воздействие (совместно и по отдельности) по всей ширине ленты высушиваемого материала для получения сравнительных данных по эффективности сушки при различных видах энергетического воздействия на высушиваемый материал;

2) Стенд должен быть оснащен системой контроля массы материала для минимизации количества операций при перемотке и уменьшения времени, необходимого для определения влагосодержания в высушиваемом материале;

3) Стенд должен обеспечивать многократную перемотку материала с одной бобины на другую в диапазоне скоростей от 0 до 0.3 м/с для выявления скорости движения текстильного материала, при которой достигается максимальная эффективность сушки.

В соответствии с вышеизложенными требованиями был разработан и изготовлен специализированный стенд, схематично представленный на рисунке 1.



1 — рама; 2 — бобины для намотки ткани; 3 — протяжной ролик; 4 — прижимной ролик; 5 — ультразвуковая колебательная система; 6 — ультразвуковой рабочий инструмент; 7 — концентратор; 8 — пьезоэлектрический преобразователь; 9 — кронштейн ультразвуковой колебательной системы; 10 — тензобалка; 11 — подшипниковый узел; 12 — форсунки для распыления жидкости (начального увлажнения ткани)

Рисунок 1 — Эскиз экспериментального стенда.

Стенд состоит из рамы (рисунок 1, поз. 1), на которую установлены система протяжки ткани, система нагревания, колебательная система для воздействия колебаниями ультразвуковой частоты на ткань, система измерения массы ткани и система орошения ткани.

Система протяжки обеспечивает перемотку ткани с одной бобины на другую с возможностью регулирования силы натяжения ткани. Регулирование усилия протягивания позволяет изменять силу прижима ткани к колеблющемуся рабочему инструменту (рисунок 1, поз поз. 6) ультразвуковой колебательной системы (рисунок 1, поз. 5). Система протяжки ткани состоит из двух бобин для намотки ткани (рисунок 1, поз. 2), двух протяжных роликов с приводом от мотор-редукторов (рисунок 1, поз. 3), двух подпружиненных роликов (рисунок 1, поз. 4) предназначенных для прижима протягиваемой ткани к протяжным роликам. Для регулирования натяжения ткани на валу протяжных роликов установлены фрикционные тормоза. Бобины (рисунок 1, поз. 1) приводятся в движение с помощью ременного привода от протяжных роликов шкивов, установленных на осях приводных роликов (рисунок 1, поз. 3). Каждый электропривод в виде мотор-редуктора, установленного на вал каждого протяжного ролика (рисунок 1, поз. 4), имеет электронную систему регулирования и поддержания постоянной скорости протяжки.

Система нагревания подаваемого воздуха состоит из вентиляторной установки и установленного за ней электронагревателя (на рисунке не показана). Нагретый воздух по газоходу подается в область, сформированную кронштейном УЗКС (рисунок 1, поз. 9), рамой (рисунок 1, поз. 1) и высушиваемой тканью. Отходящий увлажненный воздух выходит вниз через зазоры между рамой (рисунок 1, поз. 1) и высушиваемой тканью.

Для контактного воздействия колебаниями ультразвуковой частоты на ткань на раме (рисунок 1, поз. 1) с помощью кронштейна (рисунок 1, поз. 9) установлена ультразвуковая колебательная система. Рабочий инструмент (рисунок 1, поз. 6) расположен таким образом, чтобы ткань, проходящая между блоками протяжных/прижимных роликов, огибала окончание инструмента. За счет наличия системы стабилизации установленной амплитуды колебаний, уровень амплитуды остается постоянным при изменении внешних воздействий (изменение усилия прижима или площади соприкосновения материала с ультразвуковым инструментом УЗКС).

Фото ультразвукового генератора и ультразвуковой колебательной системы приведено на рисунке 2. Технические характеристики ультразвукового аппарата представлены в таблице 1.

1 — ультразвуковая колебательная система;
2 — электронный генератор

Рисунок 2 — Фото используемого ультразвукового технологического аппарата

Для определения содержания влаги в ткани в составе стенда предусмотрена система измерения массы объекта сушки. Система состоит из четырех тензометрических балок (тензодатчики) (рисунок 3, поз. 10) по два датчика на каждой бобине, установленных на подшипниковых узлах

(рисунок 3, поз. 11) бобин (рисунок 3, поз. 2), и микроконтроллера, который оцифровывает сигналы, формируемые датчиками. Таким образом в процессе сушки ткань перематывается с одного барабана на другой и обратно, при этом по окончании каждой перемотки ткани проводится измерение массы полного барабана. Масса ткани может быть измерена только непосредственно перед началом движения (протяжки) высушиваемого материала с одной бобины на другую и обратно.

Таблица 1 — Основные технические характеристики.

Мощность, Вт, не более	1000
Частота ультразвуковых колебаний, кГц	20
Питание от сети переменного тока напряжением, В	220±22
Амплитуда колебаний рабочего инструмента, мкм, не менее	70
Размеры окончания рабочего инструмента, мм	110х20
Система стабилизации установленной амплитуды колебаний	Есть

Измерение массы в процессе перемотки материала нецелесообразно из-за большого числа факторов, влияющих на точность измерения массы, такие как вибрация при перемотке вследствие несбалансированности бобины с тканью, дополнительное усилие протяжки, которое меняется в процессе перемотки за счет изменения диаметра рулона ткани, усилие, создаваемое приводным ремнем и т. д.

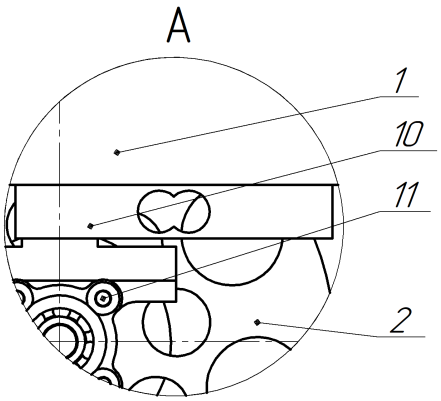


Рисунок 3 — Выносной элемент А – эскиз подшипникового узла бобины с подвесом на тензобалке

Для увлажнения ткани в процессе исследований предусмотрена система орошения ткани, состоящая из двух веерных форсунок (рисунок 1, поз. 12), помпы для нагнетания воды, бака с водой и блока питания.

В процессе первоначальной перемотки ткани с одного барабана на другой включается система орошения, при этом контролируется масса ткани посредством системы измерения массы.

Разработанный стенд имеет следующие характеристики:

- скорость протяжки текстильного материала: 0–0.3 м/с;
- максимальная скорость потока нагретого воздуха на входе: 3 м/с;
- максимальная температура нагретого воздуха: 60 °C;
- расход орошаемой жидкости 0–50 г/с;
- усилие прижима ткани к ультразвуковому инструменту: 2 кг (давление 0.01 МПа);
- максимальная измеряемая масса бобины с тканью 4 кг;
- максимальная ширина ткани 110 мм;
- максимальный объем наматываемой ткани на одну бобину (при ширине 110 мм) 3 $дм^3$.

Результаты

Для проверки работоспособности стенда и получения экспериментальных данных об эффективности сушки текстильных материалов при различных видах воздействия (тепловое, УЗ воздействие и их совместное воздействие) были проведены исследования процесса сушки плотной шерстяной ткани с поверхностной плотностью $M = 760 + 54$, г/м^2, состоящей из 90% шерстяного волокна и 10% полиамидного волокна. Толщина ткани 2.0 мм, пористость 50%.

Сушка подобных тканей в промышленных условиях осуществляется конвективным способом в непрерывных сушильно-ширильных машинах. В ходе сушки не допускается вытяжка ткани и её усадка по ширине.

Данные об объекте сушки на экспериментальном стенде: ширина ленты материала 0.1 м, длина ленты материала 8 м, масса сухой ткани 0.775 кг, начальное влагосодержание ткани всегда составляло 100%, т. е. перед началом процесса сушки ткань пропитывалась водой в количестве 0.775 кг.

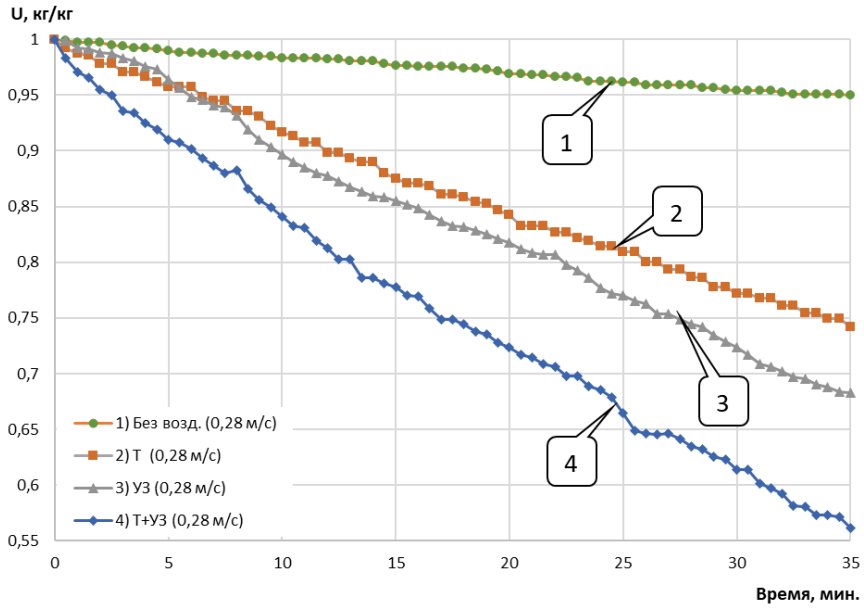
Амплитуда колебаний окончания ультразвукового инструмента установлена на уровне 70 ± 5 мкм, сила прижима ткани к ультразвуковому инструменту 2 кг.

В процессе проведения исследований ткань многократно перематывалась с одной бобины на другую и обратно с постоянной скоростью.

На первом этапе исследований на разработанном стенде были получены сравнительные данные об изменении влагосодержания ткани в процессе сушки при различных видах воздействия. При проведении экспериментальных исследований были установлены следующие параметры стенда: скорость протяжки ткани – 0.28 м/с., скорость потока нагретого воздуха составляла 3 м/с, температура воздуха в потоке 60°C.

На рисунке 4 представлены кривые кинетики сушки плотной шерстяной ткани при различных видах энергетического воздействия.

.



1 — без дополнительного воздействия; 2 — тепловое воздействие (60°C); 3 — ультразвуковой воздействие; 4 — совместное тепловое и ультразвуковое воздействие

Рисунок 4 — Кривые кинетики сушки плотной шерстяной ткани при различных видах внешнего энергетического воздействия

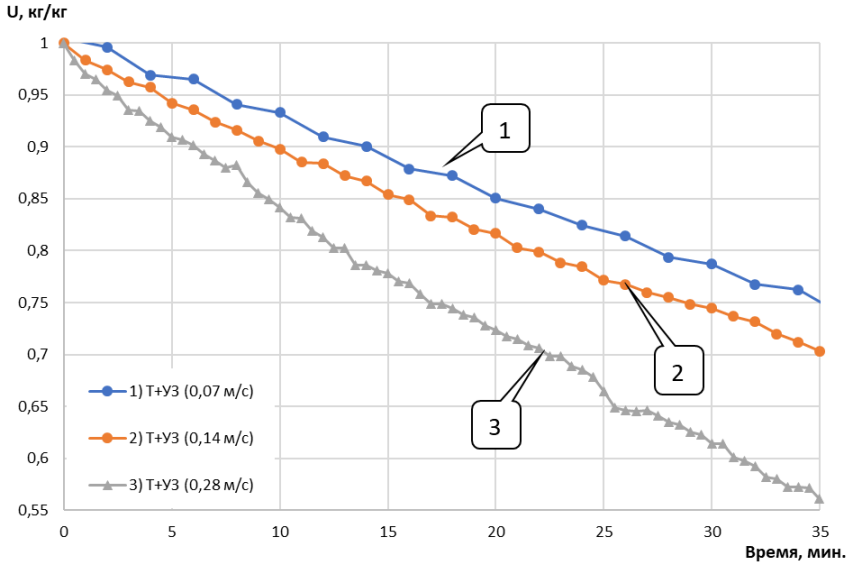


Рисунок 5 — Кривые кинетики сушки ткани при различных скоростях движения ткани

Каждая серия экспериментов проводилась при различном энергетическом воздействии на ткань или без него:

1) без воздействия, при этом происходил отжим ткани между протягивающих и прижимных роликов. Далее во всех сериях экспериментов фактор отжима присутствует, однако его влияние очень мало;

2) только тепловое воздействие;

3) только ультразвуковое воздействие

4) комбинированное тепловое и ультразвуковое воздействие.

По кривым кинетики сушки видно, что наиболее эффективным способом удаления влаги из материала является совместное акустическое и тепловое воздействие

Благодаря такому способу сушки за 35 минут удается добиться влагосодержания не более 55%, в то время как сушка только тепловым воздействием и только при УЗ воздействии позволяет за те же 35 минут добиться влагосодержания не более 75% и 68% соответственно. Таким образом, за счет применения контактного ультразвукового воздействия с амплитудой колебаний 70 мкм в дополнение к тепловому (60°C) позволяет снизить влагосодержание с 75% до 55% (на 27%) при одном и том же времени сушки.

При этом без какого-либо воздействия (за исключением отжима) процесс влагоудаления практически прекращается.

Так как при совместном воздействии УЗ колебаниями и нагретым воздухом при других равных условиях обеспечивается самая высокая эффективность сушки, то дальнейшие исследования были направлены на установление влияния скорости движения ткани (протяжки) на эффективность процесса сушки при комбинированном воздействии. Исследования проведены при тех же условиях, что и предыдущие, при этом изменялась скорость движения ткани (протяжки).

На рисунке 5 представлены кривые кинетики сушки при разных скоростях движения ткани (0.07 м/с, 0.14 м/с и 0.28 м/с).

Анализ зависимостей показал, что увеличение скорости движения ткани (протяжки) приводит к увеличению эффективности процесса сушки, из чего можно сделать вывод о том, что многократное перематывание ткани с малым временем УЗ воздействия (либо использование нескольких последовательно установленных ультразвуковых излучателей) приводит к лучшим результатам, чем медленная

протяжка ткани с увеличенным временем воздействия ультразвуковыми колебаниями (на низкой скорости). Таким образом, увеличение скорости движения ткани с 0.07 до 0.28 м/с позволяет уменьшить её конечное влагосодержание с 75% до 55% (на 27%).

Заключение

Анализ и кинетический расчет процессов конвективной сушки плоских волокнистых материалов требует накопления и систематизации данных по кинетике их сушки в различных условиях, по их теплофизическим характеристикам, по влиянию на кинетику различных способов интенсификации [2, 12–16].

Разработан специализированный экспериментальный стенд для исследования процесса сушки плоских текстильных материалов, позволяющий проводить контроль массы бобин с тканью без их снятия и установки. Это позволяет увеличить точность определения влагосодержания ткани и повысить точность эксперимента за счёт снижения времени измерения. Созданный стенд обеспечивает два вида энергетического воздействия: тепловое и ультразвуковое, что позволяет проводить сравнительные исследования. Исследования показали, что за счёт применения контактного ультразвукового воздействия с амплитудой колебаний 70 мкм в дополнение к тепловому (60°C) влагосодержание материала (в исследованном диапазоне) снижается на 27% при одинаковом времени сушки. Установлено, что увеличение скорости движения ткани и, соответственно, числа её протяжек и контактов с УЗ воздействием, также позволяет повысить эффективность сушки. Исследования будут продолжены в более широком диапазоне влагосодержания, включая требуемую кондиционную влажность объекта сушки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Устройство для конвективной сушки текстильного материала; пат. на изобретение № 2008590 Российская Федерация: МПК : F26B13/00, F26B17/04 / Власов А.Е., Кошелева М.К., Реутский В.А., Сажин Б.С. (РФ); патентообладатель: Московская государственная текстильная академия им. А.Н. Косыгина (РФ) заявка: 4949341/06 от 25.06.1991, опубл. 28.02.1994.

[2]. Б. С. Сажин, М. К. Кошелева, М. Б. Сажина Процессы сушки и промывки текстильных материалов. М.: МГУДТ, 2013, 301 с.

[3]. М. К. Кошелева, Р. Н. Голых, Т. А. Новикова, Р. С. Доровских и др. Ультразвуковая Сушка Текстильных Материалов. *18-я Международная конференция-семинар молодых специалистов по микро- и нанотехнологиям и электронным устройствам EDM' 2017*. Новосибирск: НГТУ, 2017, С. 283-289.

[4]. Greguss P. Drying by Airborne Ultrasonics. *Ultrasonics News*, 1963, 5, 3, 7.

[5]. V. N. Khmelev, A. V. Shalunov, V. A. Nesterov, R. S. Dorovskikh, R. N. Golykh. Ultrasonic radiators for the action on gaseous media at high temperatures. *16th International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices EDM 2015*, Novosibirsk, NSTU, 2015, P 224–228.

[6]. V. N. Khmelev, A. V. Shalunov, R. N. Golykh, R. S. Dorovskikh [et al.]. Efficiency increase of wet gas cleaning from dispersed admixtures by the application of ultrasonic fields. *Archives of Acoustics*, 2016, 41, 4, P. 757–771.

[7]. Physical foundations of ultrasonic technology / Ed. By L. D. Rozenberg. M.: Science, 1969, 689 p.

[8]. V. N. Khmelev, I. I. Savin, D. S. Abramenko, S. N. Tsyganok [et al.]. Research the Acoustic Cloth Drying Process in Mock-Up of Drum-Type Washing Machine. *International Workshops and Tutorials on Electron Devices and Materials EDM'2006: Workshop Proceedings*. Novosibirsk: NSTU, 2006, P. 223–228.

[9]. G. V. Leonov, V. N. Khmelev, I. I. Savin, R. V. Barsukov [et al.] Acoustic Drying of Garments In Drum-Type Washing Machines. *International Siberian Workshop and Tutorials on Electron Devices and Materials Proceeding EDM'2005: Workshop Proceedings.* Novosibirsk: NSTU, 2005, P. 106–111.

[10]. V. N. Khmelev, A. V. Shalunov, R. V. Barsukov, D. S. Abramenko, A. N. Lebedev. Studies of ultrasonic dehydration efficiency. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A (Applied Physics & Engineering),* 2011, 12, 4, P. 247–354.

[11]. V. N. Khmelev, A. V. Shalunov, R. S. Dorovskikh, R. N. Golykh, V. A. Nesterov. The Measurements of Acoustic Power Introduced into Gas Medium by the Ultrasonic Apparatuses with the Disk-Type Radiators. *17th International conference on micro/nanotechnologies and electron devices EDM 2016,* 2016, P. 246–250.

[12]. П. С. Куц, А. И. Ольшанский. К вопросу приближенной методики расчета кинетики конвективной сушки плоских материалов. *Инженерно-физический журнал*, 1975, Т. 28, № 4, С. 594.

[13]. А. И. Ольшанский. Исследование процесса сушки плоских влажных материалов методом обобщенных переменных. *Инженерно-физический журнал*, 2013, Т. 86, № 2, С. 66.

[14]. А. И. Ольшанский, А. М. Гусаров. Экспериментальное исследование кинетики сушки тонких плоских влажных материалов методом регулярного режима с использованием обобщенных комплексных переменных. *Инженерно-физический журнал*, 2017, Т. 90, № 3, С. 700.

[15]. С. П. Рудобашта, О. Р. Дорняк, В. М. Дмитриев. Расчёт кинетики сушки пластины с учётом усадки. *Теоретические основы химической технологии*, 2021, Т. 55, № 5, С. 612–617.

DOI: 10.31857/S004035712104014X

[16]. П. В. Акулич. Термогидродинамические процессы в технике сушки. Под ред. П. С. Куца. Минск: ИТМО НАН РБ, 2002.

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

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

Кошелева Мария Константиновна — канд. техн. наук, профессор, кафедра «Энергоресурсоэффективные технологии, промышленная экология и безопасность» Российского государственного университета имени А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) (Российская Федерация, 119071, Москва, Малая Калужская ул., д. 1).

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

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

Development of an experimental stand for the study of continuous convective drying of textile materials under contact ultrasonic exposure

V. N. Khmelev[*,1], V. A. Nesterov[*], M. K. Kosheleva[*], D. V. Genne, P. P. Tertishnikov

** Biysk Technological Institute (branch) of the Altay State Technical University, Biysk, Russia*

*** The Kosygin State University of Russia, Moscow, Russia*

Abstract

The article describes the experimental stand and the results of preliminary experiments confirming the effectiveness of the use of contact ultrasonic exposure for convective drying of moving flat textile materials. In the developed stand, ultrasonic exposure is provided by an ultrasonic vibration emitter, which allows creating an amplitude of oscillations of the working tool of at least 70±5 μm at a frequency of 22 kHz over the entire contact area of the dried textile material with radiating surface of ultrasonic oscillatory system. The stand is equipped with the necessary measuring equipment that allows you to control the change in the mass of the dried fabric, the temperature of the drying agent, the speed of movement of the textile material. Drying of materials is provided by two types of energy effect: thermal (the drying agent is air) and ultrasonic. The studies carried out at the stand made it possible to establish that the use of contact ultrasonic exposure with an amplitude of oscillations of 70±5 μm in addition to the thermal (60°C) effect allows to reduce the drying time by 27% until the same moisture content is achieved (in the studied range of moisture content). At the same time, an increase in the speed of movement of the fabric from 0.07 to 0.28 m/s and, accordingly, the number of its broaches and contact with ultrasonic emitter, also allows you to reduce the drying time by 27% (in the studied moisture content range).

Keywords

Convective drying, dense textile materials, intensification, contact ultrasound.

REFERENCES

[1]. Device for convective drying of textile material; stalemate. for invention No. 2008590 Russian Federation: IPC : F26B13/00, F26B17/04 / Vlasov A.E., Kosheleva M.K., Reutsky V.A., Sazhin B.S. (RF); patent holder: Moscow State Textile Academy named after A.N. Kosygin (RF) application: 4949341/06 of 25.06.1991, publ. 28.02.1994. (In Russ.)

[2]. B. S. Sazhin, M. K. Kosheleva, M. B. Sazhina. Processy sushki I promyvki tekstilnykh materialov [Processes of drying

[1] *Corresponding author*

Email: vnh@u-sonic.ru

and washing of textile materials]. Moscow, MGUDT Publ., 2013, 301 p. (In Russ.)

[3]. M. K. Kosheleva, R. N. Golykh, T. A. Novikova, R. S. Dorovskikh. Ul'trazvukovaya Sushka Tekstil'nykh Materialov [Ultrasonic Drying of Textile Materials]. *18th International Conference-Seminar of Young Specialists in Micro- and Nanotechnologies and Electronic Devices EDM' 2017*. Novosibirsk: NSTU, 2017, pp. 283–289. (In Russ.)

[4]. Greguss P. Drying by Airborne Ultrasonics. *Ultrasonics News*, 1963, 5, 3, 7.

[5]. V. N. Khmelev, A. V. Shalunov, V. A. Nesterov, R. S. Dorovskikh, R. N. Golykh. Ultrasonic radiators for the action on gaseous media at high temperatures. *16th International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices EDM 2015*, Novosibirsk, NSTU, 2015, P 224–228.

[6]. V. N. Khmelev, A. V. Shalunov, R. N. Golykh, R. S. Dorovskikh [et al.]. Efficiency increase of wet gas cleaning from dispersed admixtures by the application of ultrasonic fields. *Archives of Acoustics*, 2016, 41, 4, P. 757–771.

[7]. Physical foundations of ultrasonic technology / Ed. by L. D. Rozenberg. Moscow, Science Publ., 1969, 689 p.

[8]. V. N. Khmelev, I. I. Savin, D. S. Abramenko, S. N. Tsyganok [et al.]. Research the Acoustic Cloth Drying Process in Mock-Up of Drum-Type Washing Machine. *International Workshops and Tutorials on Electron Devices and Materials EDM'2006: Workshop Proceedings*. Novosibirsk: NSTU, 2006, P. 223–228.

[9]. G. V. Leonov, V. N. Khmelev, I. I. Savin, R. V. Barsukov [et al.] Acoustic Drying of Garments In Drum-Type Washing Machines. *International Siberian Workshop and Tutorials on Electron Devices and Materials Proceeding EDM'2005: Workshop Proceedings.* Novosibirsk: NSTU, 2005, P. 106–111.

[10]. V. N. Khmelev, A. V. Shalunov, R. V. Barsukov, D. S. Abramenko, A. N. Lebedev. Studies of ultrasonic dehydration efficiency. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A (Applied Physics & Engineering),* 2011, 12, 4, P. 247–354.

[11]. V. N. Khmelev, A. V. Shalunov, R. S. Dorovskikh, R. N. Golykh, V. A. Nesterov. The Measurements of Acoustic Power Introduced into Gas Medium by the Ultrasonic Apparatuses with the Disk-Type Radiators. *17th International conference on micro/nanotechnologies and electron devices EDM 2016,* 2016, P. 246–250.

[12]. P. S. Kuts, A. I. Ol'shanskiy. K voprosu priblizhennoy metodiki rascheta kinetiki konvektivnoy sushki ploskikh materialov [On the question of an approximate method for calculating the kinetics of convective drying of flat materials]. *Inzhenerno-fizicheskiy zhurnal* [Journal of engineering physics and thermophysics], 1975, Vol. 28, № 4, pp. 594. (In Russ.)

[13]. A. I. Ol'shanskiy. Issledovaniye protsessa sushki ploskikh vlazhnykh materialov metodom obobshchennykh peremennykh [Study of the drying process of flat wet materials by the method of generalized variables]. *Inzhenerno-fizicheskiy zhurnal* [Journal of engineering physics and thermophysics], 2013, Vol. 86, № 2, pp. 66. (In Russ.)

[14]. A. I. Ol'shanskiy, A. M. Gusarov. Eksperimental'noye issledovaniye kinetiki sushki tonkikh ploskikh vlazhnykh materialov metodom regulyarnogo rezhima s ispol'zovaniyem obobshchennykh kompleksnykh peremennykh [Experimental study of the kinetics of drying thin flat wet materials by the regular mode method using generalized complex variables]. *Inzhenerno-fizicheskiy zhurnal* [Journal of engineering

physics and thermophysics], 2017, Vol. 90, № 3, pp. 700. (In Russ.)

[15]. S. P. Rudobashta, O. R. Dornyak, V. M. Dmitriyev. Raschot kinetiki sushki plastiny s uchotom usadki [Calculation of the kinetics of drying of the plate, taking into account shrinkage]. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii [Theoretical foundations of chemical technology]*, 2021, Vol. 55, № 5, pp. 612–617. (In Russ.)

DOI: 10.31857/S004035712104014X

[16]. P. V. Akulich. Termogidrodinamicheskiye protsessy v tekhnike sushki [Thermohydrodynamic processes in drying technique]. Ed. P. S. Kutsa. Minsk: ITMO NAN RB Publ., 2002.

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

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

Kosheleva M. K. — Cand. Sc. (Eng.), Professor, Department of Energy and Resource Efficient Technologies, Industrial Ecology and Safety, The Kosygin State University of Russia (Malaya Kaluzhskaya st., 1, Moscow, 119071, Russian Federation).

Genne D. V. — Engineer, department of methods and instruments of measurement and automation, Biysk Technological Institute (branch) of the Altay State Technical University (Trofimova st., 27, Biysk, Altai krai, 659305 Russian Federation).

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

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Разработка экспериментального стенда для исследования непрерывной конвективной сушки текстильных материалов при контактном ультразвуковом воздействии / В. Н. Хмелёв, В. А. Нестеров, М. К. Кошелева, Д. В. Генне, П. П. Тертишников // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2. № 2(4). С. 64 – 76.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-2(4)-64-76

Please cite this article as:

Khmelev V. N., Nesterov V. A., Kosheleva M. K., Genne D. V., Tertishnikov P. P. Development of an experimental stand for the study of continuous convective drying of textile materials under contact ultrasonic exposure. Industrial processes ang Technologies, 2022, vol. 2., no. 2(4), pp. 64 – 76

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-2(4)-64-76

Поступила в редакцию *03.03.2022*

УДК 547.7/8 DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-2(4)-77-88

Новые азосоединения на основе 2-цианометилен-4-тиазолидинона

Я. Ф. Янбарисова[*], И. У. Турсунов[*], Н. А. Полянская[**], О. В. Ковальчукова[*,,1]**

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

*** Российский университет дружбы народов, Москва, Россия*

Аннотация

В качестве объекта исследования было выбрано одно из производных 4-тиазолидинона, а именно 2-цианометилен-4-тиазолидинон, который, согласно литературным данным, обладает биологической активностью. Изучена активность данного соединения в реакциях азосочетания. В результате эксперимента выделено три не описанных в литературе оранжево-коричневых соединения выходами от 41 до 74% — продукты азосочетания 2-цианометилен-4-тиазолидинона с 3-аминопиридином, 1,3-диметил-2-фенил-4-аминопиразолоном-5 и 1Н-3-метил-4-(4'-метокси)-фенил-5-аминопиразолом. Строение соединений доказано спектральными методами анализа. Методом электронной спектроскопии изучено кислотно-основное равновесие выделенных соединений. Показано, что их нейтральные растворы характеризуются полосами поглощения в области 420–430 нм. При добавлении гидроксида натрия длинноволновые полосы поглощения претерпевают сдвиг в область больших длин волн, что связано с изменением таутомерной формы и ионизацией соединений. Метод компьютерного скрининга указывает на низкую токсичность синтезированных соединений и на возможность их использования в качестве биологически активных препаратов.

Ключевые слова

2-цианометилен-4-тиазолидинон, азосочетание, спектральные характеристики, кислотно-основное равновесие, биологическая активность.

[1] *Для переписки*

Email: kovalchukova-ov@rguk.ru

Введение

Соединения, содержащие тиазолидиноновое ядро, в настоящее время привлекают активное внимание исследователей в связи с разнообразием фармакологических свойств. В частности, сообщается об антимикробной, противораковой, антидиабетической, противовоспалительной и других видах фармакологической активности различных производных тиазолидин-4-она. Противоязвенная активность 3-[3-(морфолин-4-ил)пропил]-2-[(2,2,3-триметилциклопент-3-ен-1-ил)метил]-1,3-тиазолидин-4-она, сравнимая с активностью препарата омепразола, установлена *in vivo* в работе [2], показано, что противовоспалительный эффект вещества сравним с активностью диклофенака. Соединения, содержащие тиазолиновый цикл, входят в состав лекарственного препарата левамизола, который применяют для лечения стоматитов, бронхогенной карциномы, злокачественной меланомы, ревматоидного артрита и других заболеваний [3, 4]. Предполагается, что механизм действия левамизола связан с антиоксидантными свойствами компонентов препарата. Показано, что производные 1,3-тиазолидин-4-она, содержащие двойные экзоциклические C=C-связи в положениях 2 и 5 гетерокольца считаются потенциальными фунгицидами [5, 6].

С другой стороны, производные тиазолидинона имеют большой синтетический потенциал: благодаря разносторонней реакционной способности, являются строительными блоками для конструирования различных конденсированных и неконденсированных гетероциклических систем [7]. Реакции замещения в 4-тиазолидиноновом фрагменте могут проходить с участием положений 2, 3 и 5, но замещение в положение 2 приводит к получению продуктов с наибольшим структурным разнообразием [8]. Например, введение биологически активного тиазолидинонового фрагмента в основу азосоединений потенцирует их применение в качестве пищевых красителей, лекарственных препаратов, косметических средств и других биомолекул [9].

В последние годы производные тиазола, благодаря своей нелинейно-оптической активности, предлагаются к применению в вычислительной технике, обработке информации и интегральной оптике в передовых технологических приложениях для солнечных элементов, светодиодов (OLED), датчиков, флуоресцентных зондов, коммутационных устройств, нелинейно-оптических элементов [10].

В связи с вышесказанным, разработка новых химических и технологических подходов в синтезе новых производных тиазолидинона представляет несомненный интерес.

Материалы и методы. В качестве исходных веществ для синтеза азосоединений на основе 2-цианометилен-4-тиазолидинона использовали коммерчески доступные препараты марки «хч», а именно, 2-цианометилен-4-тиазолидинон, 3-аминопиридин, 1,3-диметил-2-фенил-4-аминопиразолон-5, 1H-3-метил-4-(4'-метокси) фенил-5-аминопиразол. Синтез азосоединений проводили двухстадийным методом, который включал классические реакции диазотирования соответствующего амина и последующего азосочетания с тиазолодиновым фрагментом [11]. Схемы синтеза соединений приведены на рисунке 1. С целью получения индивидуальных соединений продукты реакций азосочетания перекристаллизовывали из этанола.

Выходы продуктов составили 41%, 62% и 74% для соединений I, II и III соответственно.

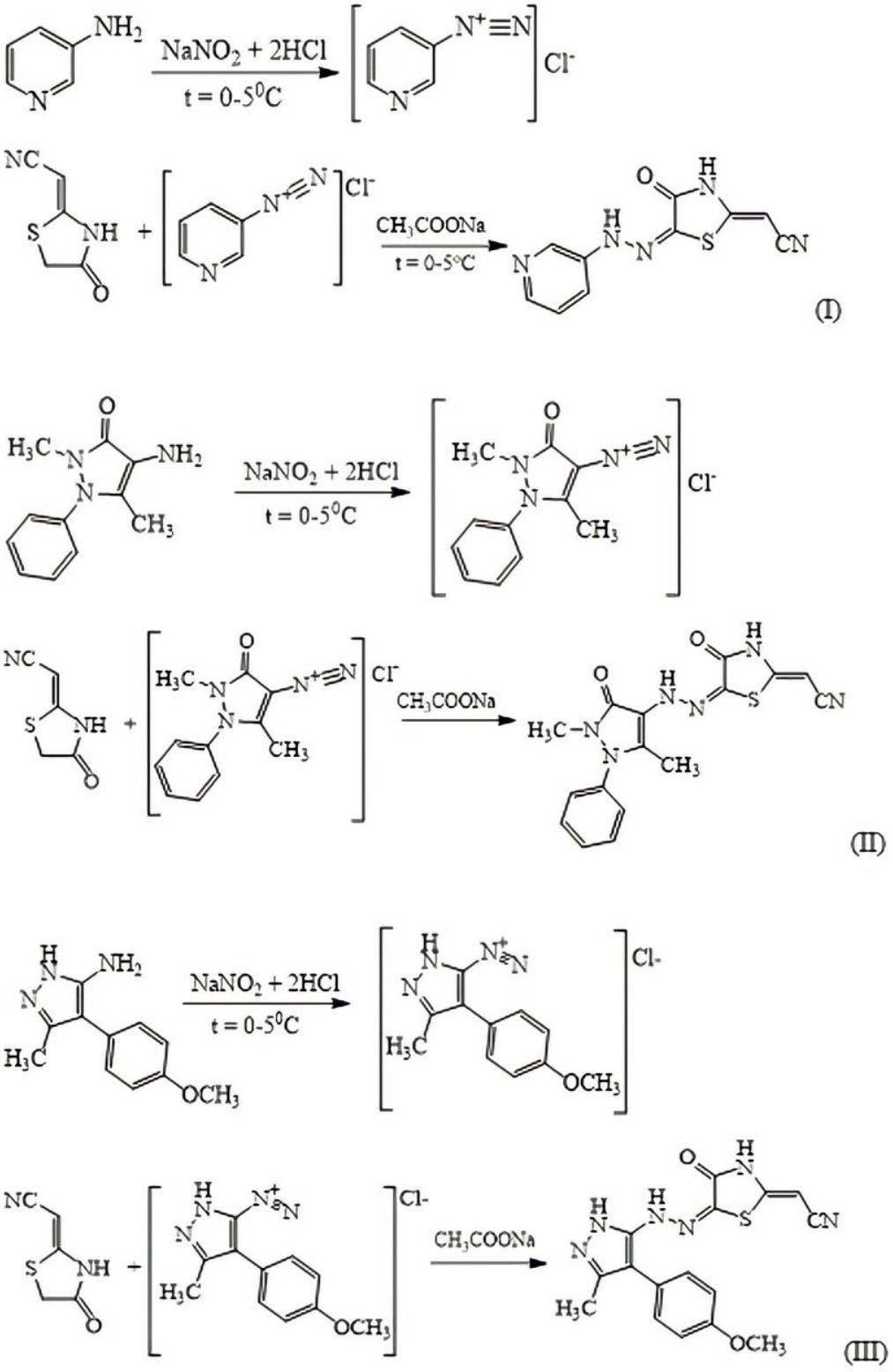


Рисунок 1 — Схемы синтеза соединений I–III

Чистоту выделяемых соединений контролировали методом тонкослойной хроматографии на алюминиевой хроматографической пластине Sulifola, покрытой слоем оксида алюминия. В качестве элюента использовали смесь и бензол : этанол = 4 : 1. Проявление хроматограмм проводили в ультрафиолетовом свете при длине волны равной 255 нм.

Масс спектры регистрировали на приборе марки ESI-TOF. Спектры ^{1}H ЯМР — на спектрометрах Bruker AM 300. ИК спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре ФТ 801 в интервале частот 4000–400 см$^{-1}$ в таблетках KBr. Электронные спектры поглощения растворов выделенных соединений в различных интервалах pH записывали на спектрофотометре Cary-50 в интервале длин волн 200–700 нм.

Для исследования синтезированных азосоединений в качестве красителей для различных типов тканей проводили пробное крашение холодным способом в условиях, соответствующих крашению кислотными, прямыми и активными красителями. Первое окрашивание проводили при pH красильной ванны равном 5, для определения сродства к кислотным красителям. Контроль pH проводили на индикаторной бумаге. При температуре 60 °C погружали образец мультиткани в фарфоровый стакан и проводили крашение в течение 10 минут, промывали горячей водой, затем холодной водой и, наконец, высушивали. Второе и третье крашение проводили соответственно при pH = 7 и 9 по аналогичной методике.

Токсичность соединений при внутривенном и пероральном способах введения рассчитывали по программе GUSAR (General Unrestricted Structure-Activity Relationships).

Биодоступность выделенных соединений оценивали с помощью правила Липински. Прогнозирование биологической активности соединений проводили с помощью системы PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances).

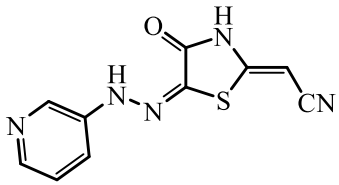
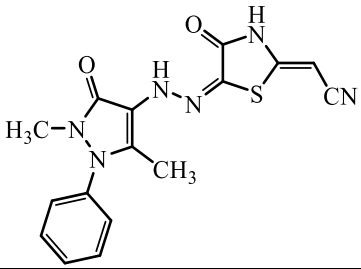
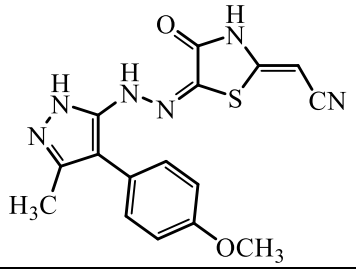
Результаты и их обсуждение. Основные характеристики синтезированных соединений приведены в таблице 1.

Строение соединений I–III подтверждено спектральными методами анализа. В ^{1}H ЯМР спектрах диметилсульфоксидных растворов сигналы протонов в области 2.50 м. д. на основании литературных данных можно отнести к протону непредельного =CH фрагмента, а сигналы 10.00–10.90 м.д. характеризуют протоны NH групп, что подтверждает гидразонную форму молекул, характерную для азосоединений подобного типа. Сигналы в области 7.21–7.90 м.д. указывают на наличие ароматических протонов в составе соединений.

Присутствие в ИК спектрах соединений I–III интенсивной полосы поглощения в области 1740–1750 см$^{-1}$ связано с поглощением карбонильной группы тиазолидинонового фрагмента. Дополнительная полоса 1720 см$^{-1}$, присутствующая в спектре соединения II, отнесена нами к колебаниям карбонильной группы пиразолонового фрагмента молекулы. Форма и положение полос валентных колебаний всех карбонильных групп указывает на отсутствие водородных связей C=O...HN. Колебания CN фрагментов молекул соответствуют полосе поглощения 2196–2259 см$^{-1}$.

Изучено поведение синтезированных соединений в растворах при различных значениях pH (кислотно-основное равновесие).

Таблица 1 — Основные характеристики соединений I–III

№	Соединение	R_f	Ms (M/z)	T пл, °C	^{1}H ЯМР, м.д.	ИК, $см^{-1}$	UV-VIS, нм
I		0.145	245	139	2.50; 6.15; 7.21–7.90; 10.80; 10.90	2972; 2196; 1750; 1604	424; 295
II		0.530	354	162	2.50; 3.82; 4.28; 7.05; 7.71; 10.12	3207; 2927; 2209; 1748; 1720; 1612	420; 256
III		0.765	354	140	2.50; 6.90–7.90; 10.00	3207; 2927; 2259; 1740; 1626	395; 220

Нейтральный раствор соединения I характеризуется полосой поглощения с λmax = 424 нм. Добавление раствора соляной кислоты смещает полосу поглощения в коротковолновую область до 373 нм и уменьшает ее интенсивность (рисунок 2).

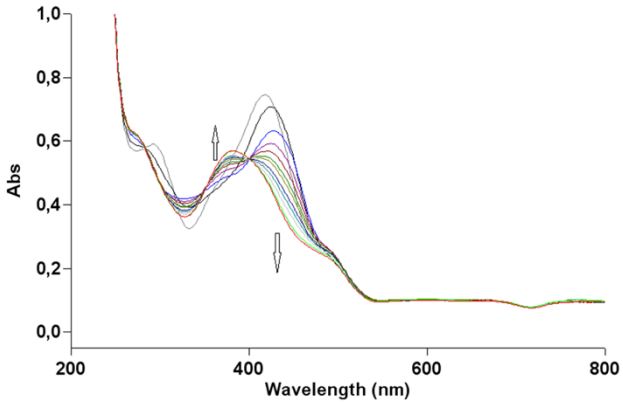


Рисунок 2 — Электронные спектры поглощения водно-диметилсульфоксидного раствора соединения I при постепенном добавлении соляной кислоты

Изменение в спектре можно объяснить протонированием пиридинового атома азота.

При добавлении гидроксида натрия длинноволновая полоса поглощения претерпевает сдвиг в область больших длин волн до 580 нм и также немного уменьшается по интенсивности, что связано с диссоциацией гидразо-группы и переходом молекулы в форму аниона (рисунок 3).

Значительное смещение длинноволновой полосы I в щелочных растворах (Δλ = 156 нм) позволяет предположить, что депротонирование молекулы сопровождается таутомерным переходом (переход гидразо-таутомера в азо-таутомер). Схемы процессов протонирования и депротонирования соединения I приведены на рисунке 4.

Нейтральные растворы соединений II и III характеризуются длинноволновой

полосой поглощения при 420 и 395 нм соответственно. В кислой среде полосы поглощения не изменяются, то есть протонирование молекул не происходит. Добавление раствора гидроксида натрия батохромно смещает длинноволновую полосу поглощения до 445 и 426 нм соответственно (рисунок 5).

Изменение цвета растворов соединений II и III от желтого в кислой и нейтральной средах до зелено-коричневых оттенков в щелочной среде (рисунок 6) позволяет предложить, что соединения можно использовать в качестве кислотно-основных индикаторов.

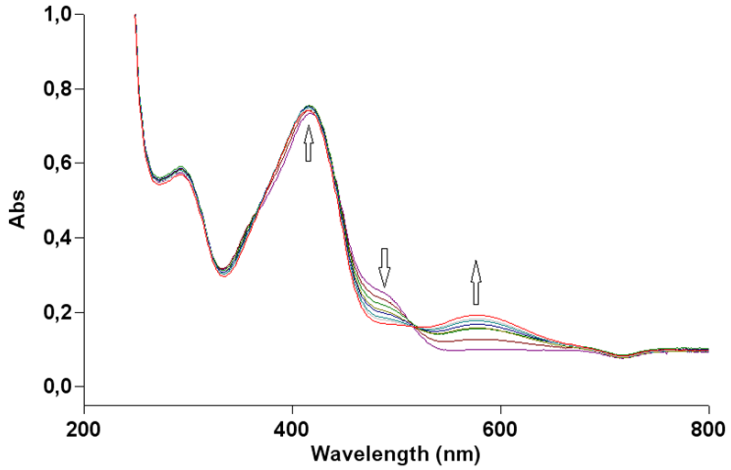


Рисунок 3 — Электронные спектры поглощения водно-диметилсульфоксидного раствора соединения I при постепенном добавлении гидроксида натрия

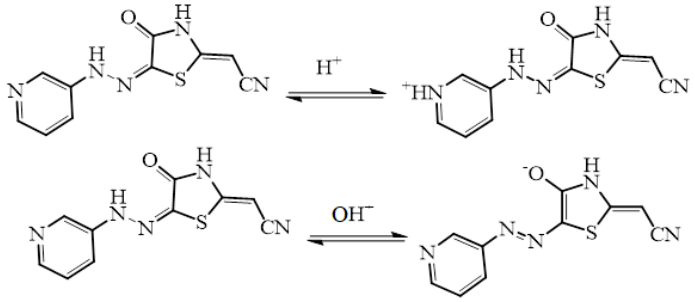


Рисунок 4 — Схемы таутомерных превращений и ионизации I

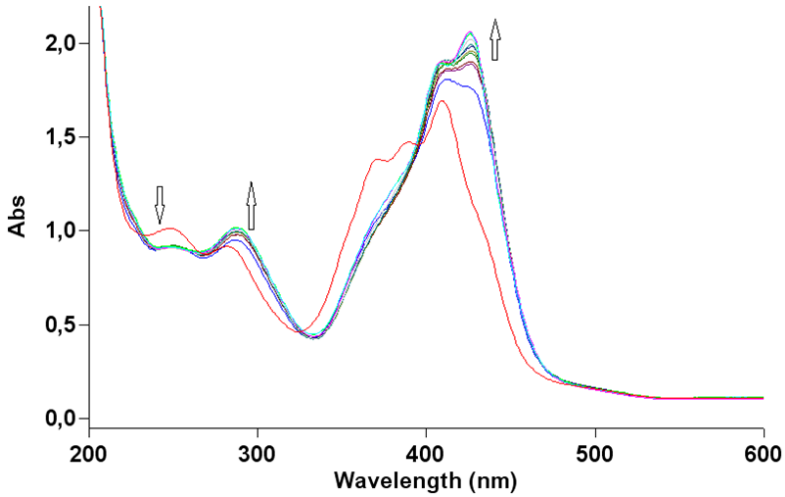


Рисунок 5 — Электронные спектры поглощения водно-диметилсульфоксидного раствора соединения II при постепенном добавлении гидроксида натрия

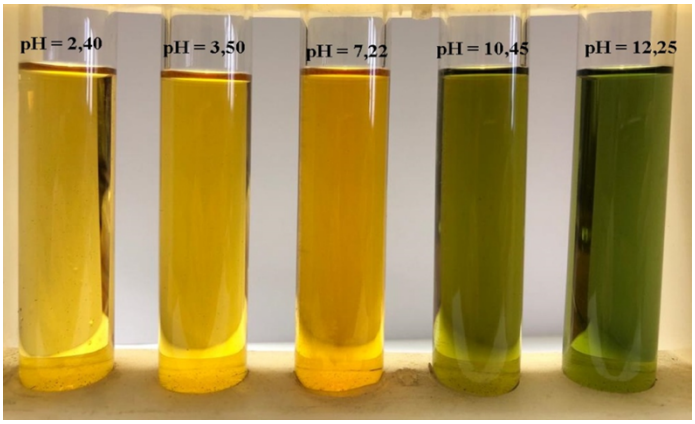


Рисунок 6 — Изменение цвета раствора соединения III и зависимости от pH

Тестовое крашение образцов мультиткани, состоящей из шести основных типов ткани, используемых в текстильной промышленности, при значениях pH = 5, pH = 7, pH = 9 и температуре 60–80°C показало, что соединения I и II испытывают сродство с волокном при pH = 7, окрашивая образцы ацетатного, полиамидного и шерстяного волокон, однако окраска получается тусклой и ненасыщенной. Соединение III не окрашивает испытуемые материалы. Следовательно синтезированные соединения не могут быть рекомендованы в качестве потенциальных красителей.

Токсичность синтезированных в работе соединений рассчитывали в программе GUSAR [12], а также с использованием правила Липински [13, 14]. В соответствии с расчетными данными все азосоединения можно отнести к группе нетоксичных или малотоксичных соединений (4–5 класс токсичности при оральном и внутривенном способе введения).

Соединения I–III содержат цианометиентиазолидиноновые фрагменты и различаются типом диазосотавляющей: пиридиновый цикл у соединения I, пиразолоновый фрагмент у соединения II и пиразольный — у соединения III. Их физиологическое действие может определяться как отдельными фрагментами молекулы, так и за счёт взаимодействия отдельных частей (молекулы в целом). Сравнение некоторых видов наиболее прогнозируемой биологической активности соединений I–III, проведенное с использованием программы PASS [15], представлено на рисунке 7.

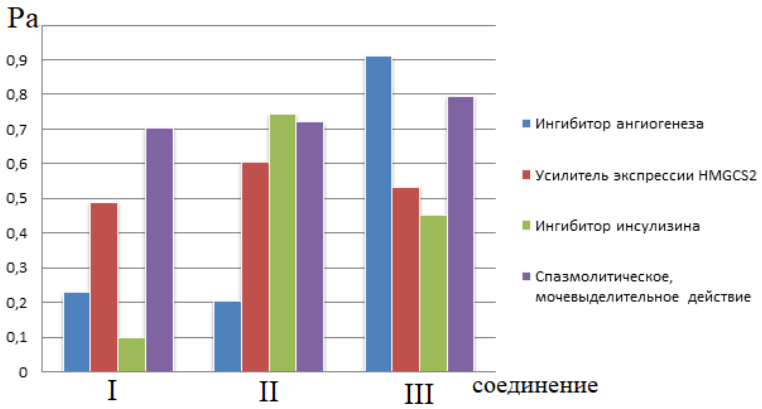


Рисунок 7 — Сравнение наиболее прогнозируемой биологической активности соединений I-III.

Как видно из диаграммы, представленной на рисунке 7, для всех соединений с примерно одинаковой вероятностью реализуется спазмолитическое и мочевыделительное действие, которое, скорее всего, связано с тиазолидиноновым фрагментом. Свойство, связанное с ингибированием инсулина, в наименьшей степени проявляется для соединения I (10%), которое в качестве диазокомпоненты содержит пиридиновый цикл. Для соединений II и III оно равно соответственно 72% и 46%. Соединение III, содержащее пиразольный цикл, с высокой вероятностью (91%) может быть предложено как препарат — ингибитор ангиогенеза (вещества, замедляющее рост и создание новых кровеносных сосудов). Таким образом, соединения I–III после дополнительных исследований можно рекомендовать в качестве возможных терапевтических препаратов.

Заключение

Таким образом, в процессе проведенного исследования впервые с выходами 40–70% выделены и охарактеризованы совокупностью методов исследования три азосоединения, содержащих фрагмент 2-цианометилен-4-тиазолидинона. Показано, что основными формами существования соединений в кристаллическом состоянии и в нейтральных растворах являются гидразонные таутомеры, в которых подвижный атом водорода молекул локализован на атоме азота азогруппы. Изучение кислотно-основных равновесий соединений в растворах проводили методом спектрофотометрического титрования. Установлено, что в щелочной среде длиноволновые полосы поглощения органических соединений в электронных спектрах смещаются батохромно на 25–156 нм, что связано с изменением таутомерной формы и последующей ионизацией. Изменение цвета растворов соединений II и III от желтого в кислой и нейтральной средах до зелено-коричневых оттенков в щелочной среде позволяет рассматривать их в качестве потенциальных кислотно-основных индикаторов.

Результаты компьютерного скрининга в системе PASS указывают на возможность использования синтезированных в работе азосоединений в качестве биологически активных препаратов, обладающих свойствами ингибирования ангиогенеза и инсулизина, усиления экспрессии HMGCS2, а также имеющих спазмолитическую и мочевыделительную активность. Компьютерный расчет дескрипторов для соответствия синтезированных азосоединений критерию Липински и расчет острой токсичности в системе GUSAR при внутривенном и оральном способе введения показал, что изученные соединения являются биодоступными и малотоксичными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Manjal S. K., Kaur R., Bhatia R., et al. Synthetic and medicinal perspective of thiazolidinones: A review. *Bioorg. Chem.*, 2017, vol. 75, pp. 406–423. DOI: 10.1016/j.bioorg.2017.10.014.

[2]. Борисова М. С., Соколов Д. Н., Жукова Н. А. и др. Противоязвенная и противовоспалительная активность тиазолидинона на основе камфоленового альдегида. *Сибирский научный медицинский журнал*, 2018, т. 38, № 2, с. 5–12. DOI: 10.15372/SSMJ20180201.

[3]. Машковский М. Д. Лекарственные средства. М., «Новая волна», 2010.

[4]. Студенцов Е. П., Рамш С. М., Казурова Н. Г. и др. Адаптогены и родственные группы лекарственных препаратов — 50 лет поисков. *Обзоры по клинической фармакологии и лекарственной терапии*, 2013, т. 11, № 4, с. 3–43.

[5]. Manjal S. K., Kaur R., Bhatia R., et al. Synthetic and medicinal perspective of

thiazolidinones. *Bioorganic Chemistry*, 2017. vol. 75, pp. 406–423.

DOI: 10.1016/j.bioorg.2017.10.014.

[6]. Royse D. J., Ries S. M. The influence of fungi isolated from peach twigs on the pathogenicity of *Cytospora cincta*. *Phytopathology*, 1978, vol. 68, pp. 603–607. DOI: 10.1094/Phyto-68-603.

[7]. Болдашевский А. В. Синтез 1,3-тиазолидин-4-онов и перспективы их использования в медицине. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*, 2012, №1(2), с. 11–16.

[8]. Agrawal N. Synthetic and therapeutic potential of 4-thiazolidinone and its analogs. *Current Chemistry Letters*, 2021, vol. 10, pp. 119–138.
DOI: 10.5267/j.ccl.2020.11.002.

[9]. Mohammadi A., Dehghan Z., Rassa M., et al. Colorimetric probes based on bioactive organic dyes for selective sensing of cyanide and fluoride ions. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, vol. 230, pp. 388–397.

DOI: 10.1016/j.snb.2016.02.077.

[10]. Alotaibi S. H., Radwan A. S., Abdel-Monem Y. K., et al. Synthesis, thermal behavior and optical characterizations of thin films of a novel thiazole azo dye and its copper complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, vol. 205, pp. 364–375.
DOI: 10.1016/j.saa.2018.07.043.

[11]. Aljamali N. M. Review in azo compounds and its biological activity. *Biochem. Anal. Biochem.*, 2015, vol. 4, pp. 1–4. DOI: 10.4172/2161-1009.1000169.

[12]. Institute of Biomedical Chemistry [Электронный ресурс]. — Режим доступа: http://www.way2drug.com/gusar/acutoxpredict.html.

[13]. Jorgensen W. The Many Roles of Computation in Drug Discovery. *Science*, 2004, vol. 303, pp. 1813–1818. DOI: 10.1126/science.1096361.

[14]. Neidle S. Design Principles for Quadruplex-binding Small Molecules. *Therapeutic Applications of Quadruplex Nucleic Acids*, 2012, pp. 151–174.
DOI: 10.1016/B978-0-12-375138-6.00009-1.

[15]. Institute of Biomedical Chemistry [Электронный ресурс]. — Режим доступа: http://www.way2drug.com/PASSOnline.

Янбарисова Яна Фанзилевна — студент, кафедра Органической химии Российского государственного университета им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) (Российская Федерация, 119071, Москва, Малая Калужская ул., д. 1).

Турсунов Исломжон Уктамжонович — студент, кафедра Органической химии Российского государственного университета им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) (Российская Федерация, 119071, Москва, Малая Калужская ул., д. 1).

Полянская Надежда Александровна — канд. хим. наук, старший преподаватель, кафедра общей химии, Российский университет дружбы народов (Российская Федерация, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6).

Ковальчукова Ольга Владимировна — д-р хим. наук., профессор, кафедра неорганической и аналитической химии Российского государственного университета им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) (Российская Федерация, 119071, Москва, Малая Калужская ул., д. 1), профессор, кафедра общей химии, Российский университет дружбы народов (Российская Федерация, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6).

Novel azo-compounds based on 2-cyanomethylene-4-thiazolidinone

Ya. F. Yanbarisova[*], I. U. Tursunov[*], N. A. Polyanskaya[**], O. V. Kovalchukova[*,,1]**

** The Kosygin State University of Russia, Moscow, Russia*
*** Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia*

Abstract

One of the derivatives of 4-thiazolidinone, namely 2-cyanomethylene-4-thiazolidinone, which, according to the literature data, has biological activity, was chosen as the object of research. The activity of this compound was studied in the azo-combination reactions.

As a result of the experiment, three orange-brown compounds not described in the literature before were isolated with yields from 41 to 74% products of the azo combination of 2-cyanomethylene-4-thiazolidinone with 3-aminopyridine, 1,3-dimethyl-2-phenyl-4-aminopyrazolone-5 and 1H-3-methyl-4-(4'-methoxy)-phenyl-5-aminopyrazole. The structure of the compounds is proved by spectral analysis methods. The acid-base equilibrium of the isolated compounds was studied by electron spectroscopy. It is shown that their neutral solutions are characterized by absorption bands in the region of 420–430 nm. When sodium hydroxide is added, the long-wave absorption bands undergo a shift to the region of large wavelengths, which is associated with a change in the tautomeric shape and an ionization of compounds. The method of computer screening indicates the low toxicity of the synthesized compounds and the possibility of their use as biologically active drugs.

Keywords

2-cyanomethylene-4-thiazolidinone, azo-coupling, spectral characteristics, acid-base equilibrium, biological activity

REFERENCES

[1]. Manjal S. K., Kaur R., Bhatia R., et al. Synthetic and medicinal perspective of thiazolidinones: A review. *Bioorg. Chem.*, 2017, vol. 75, pp. 406–423. DOI: 10.1016/j.bioorg.2017.10.014.

[2]. Borisova M.S., Sokolov D.N., Zhukova N.A. i dr. Protivojazvennaja i protivovospalitel'naja aktivnost' tiazolidinona na osnove kamfolenovogo al'degida [Antiulcer and anti-inflammatory activity of the campholenic aldehyde-derived thiazolidinone]. *Sibirskij nauchnyj medicinskij zhurnal* [Siberian Scientific Medical Journal], 2018, t. 38, № 2, s. 5-12. (In Russ.) DOI: 10.15372/SSMJ20180201.

[3]. Mashkovskij M. D. Lekarstvennye sredstva [Medicines]. Moscow, «Novaja volna» Publ., 2010. (In Russ.).

[1] *Corresponding author*
Email: kovalchukova-ov@rguk.ru

[4]. Studencov E. P., Ramsh S. M., Kazurova N. G. [et al.] Adaptogeny i rodstvennye gruppy lekarstvennyh preparatov — 50 let poiskov [Adaptogens and related groups of drugs — 50 years of searching]. *Obzory po klinicheskoj farmakologii i lekarstvennoj terapii* [Reviews on clinical pharmacology and drug therapy], 2013, vol. 11, № 4, pp. 3–43. (In Russ.).

[5]. Manjal S. K., Kaur R., Bhatia R., et al. Synthetic and medicinal perspective of thiazolidinones. *Bioorganic Chemistry*, 2017. vol. 75, pp. 406-423.

DOI: 10.1016/j.bioorg.2017.10.014.

[6]. Royse D. J., Ries S. M. The influence of fungi isolated from peach twigs on the pathogenicity of *Cytospora cincta*. *Phytopathology*, 1978, vol. 68, pp. 603–607. DOI: 10.1094/Phyto-68-603.

[7]. Болдашевский А. В. Синтез 1,3-тиазолидин-4-онов и перспективы их использования в медицине. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*, 2012, №1(2), с. 11–16.

[8]. Agrawal N. Synthetic and therapeutic potential of 4-thiazolidinone and its analogs. *Current Chemistry Letters*, 2021, vol. 10, pp. 119–138.
DOI: 10.5267/j.ccl.2020.11.002.

[9]. Mohammadi A., Dehghan Z., Rassa M., et al. Colorimetric probes based on bioactive organic dyes for selective sensing of cyanide and fluoride ions. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, vol. 230, pp. 388–397.

DOI: 10.1016/j.snb.2016.02.077.

[10]. Alotaibi S. H., Radwan A. S., Abdel-Monem Y. K., et al. Synthesis, thermal behavior and optical characterizations of thin films of a novel thiazole azo dye and its copper complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, vol. 205, pp. 364–375.
DOI: 10.1016/j.saa.2018.07.043.

[11]. Aljamali N. M. Review in azo compounds and its biological activity. *Biochem. Anal. Biochem.*, 2015, vol. 4, pp. 1–4. DOI: 10.4172/2161-1009.1000169.

[12]. Institute of Biomedical Chemistry:
http://www.way2drug.com/gusar/acutoxpredict.html.

[13]. Jorgensen W. The Many Roles of Computation in Drug Discovery. *Science*, 2004, vol. 303, pp. 1813-1818. DOI: 10.1126/science.1096361.

[14]. Neidle S. Design Principles for Quadruplex-binding Small Molecules. *Therapeutic Applications of Quadruplex Nucleic Acids*, 2012, pp. 151-174.
DOI: 10.1016/B978-0-12-375138-6.00009-1.

[15]. Institute of Biomedical Chemistry: http://www.way2drug.com/PASSOnline.

Yanbarisova Ya. F. — student, Department of Organic Chemistry, The Kosygin State University of Russia (Malaya Kaluzhskaya st., 1, Moscow, 119071 Russian Federation).

Tursunov I. U. — student, Department of Organic Chemistry, The Kosygin State University of Russia (Malaya Kaluzhskaya st., 1, Moscow, 119071 Russian Federation).

Polyanskaya N. A. — Cand. Sc. (Chem.), Assistant Professor, Department of General Chemistry, Peoples' Friendship University of Russia (Mikhlukho-Maklaya st., 6, Moscow, 117198 Russian Federation).

Kovalchukova O. V. — Dr. Sc. (Chem.), Professor, Department of Inorganic and Analytical chemistry, The Kosygin State University of Russia (Malaya Kaluzhskaya st., 1, Moscow, 119071 Russian Federation), Professor, Department of General Chemistry, Peoples' Friendship University of Russia (Mikhlukho-Maklaya st., 6, Moscow, 117198 Russian Federation).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Новые азосоединения на основе 2-цианометилен-4-тиазолидинона / Я. Ф. Янбарисова, И. У. Турсунов, Н. А. Полянская, О. В. Ковальчукова // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2. № 2(4). С. 77 – 88.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-2(4)-77-88

Please cite this article as:

Yanbarisova Ya. F., Tursunov I. U., Polyanskaya N. A., Kovalchukova O. V., N. A. Polyanskaya, O. V. Kovalchukova Novel azo-compounds based on 2-cyanomethylene-4-thiazolidinone. Industrial processes ang Technologies, 2022, vol. 2, no. 2(4), pp. 77 – 88

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-2(4)-77-88

Поступила в редакцию *29.11.2021*

УДК 697.34 DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-2(4)-89-99

Современное состояние теплоснабжения и его развитие

Г. В. Рыбкина[*,1], **А. А. Яблокова**[*]

[*] *Ивановский государственный политехнический университет, Иваново, Россия*

Аннотация

Теплоснабжение является одной из важнейших отраслей российской экономики. В статье рассмотрены современное состояние и проблемы системы теплоснабжения, основные из которых — это высокий процент износа, неэффективный аппарат управления, высокие тарифы и большая задолженность потребителя. Так же рассмотрены пути решения, представленные в Энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2035 года. Приведён анализ сетей теплоснабжения в течение времени, приведено сравнение центральных и автономных источников энергии и тепла. Рассмотрены примеры автономных комплексов энергии, таких как крышные котельные, блочно-модульные установки и мини-ТЭЦ. Определены перспективные задачи по модернизации и усовершенствованию системы теплоснабжения и формированию конкуренции в теплоэнергетике. Составлен прогноз на предстоящие необходимые изменения в этой отрасли.

Ключевые слова

ТЭЦ, тепловые сети, котельные, энергетическая стратегия страны

Введение.

Теплоснабжение играет очень значимую роль в жизни общества. Оно прошло долгий вековой путь становления, развития и преобразования. Современное централизованное теплоснабжение начало формироваться в тридцатых годах двадцатого столетия, когда передавать тепловую энергию стали ТЭЦ малой и средней мощностей. Через 30 лет ТЭЦ повысили свою мощность и дальность передачи тепловой энергии, благодаря чему в 1980-х годах теплоснабжение обеспечивали около тысячи ТЭЦ общей мощностью около 200 тысяч Гкал/ч [1].

На протяжении двадцатого века наша страна увеличивала мощность ТЭЦ. Но со сменой экономической системы в стране производство тепловой энергии начало снижать свои показатели (рисунок 1). Стало понятно, что система теплоснабжения существенно изношена, согласно статистическим данным, уровень износа тепловых сетей в среднем по стране оценивается на уровне 70%, на каждые 100 километров тепловых сетей ежегодно приходится около 70 повреждений, теплопотери составляют 30%. На данный момент 82% общей протяженности тепловых сетей требуют капитального ремонта или полной замены [2].

[1] *Для переписки*

Email: rybkina_g@rambler.ru

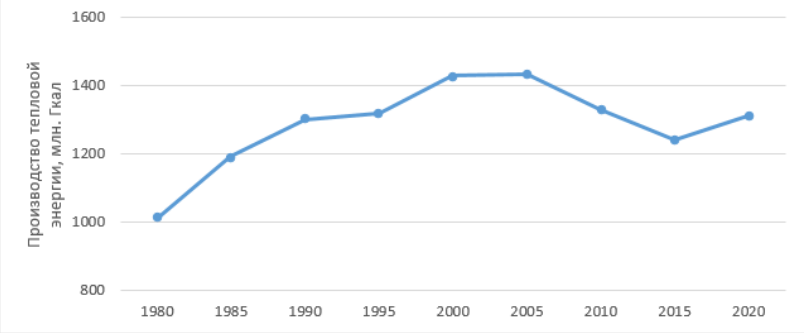


Рисунок 1 — Динамика производства тепловой энергии в централизованных системах

Основными проблемами современного теплоснабжения являются износ основных фондов, большие энергетические потери, негативное воздействие на окружающую среду и потребность в крупных инвестициях для обеспечения надежного теплоснабжения

Надо признать, что сейчас инновационный процесс уже запущен.

Основываясь на изменениях в стране и мире, каждые пять лет обновляется Энергетическая стратегия. Для создания стратегии до 2035 года, определяющей ход развития, перспективы и цели отрасли, понадобилось шесть лет.

Стратегия развития энергетики условно поделена на два этапа. На первом этапе, который предполагается до 2024 года, планируется усовершенствование ценообразования и взаимоотношений между поставщиками и потребителями теплоэнергии. Предполагается, что это приведёт к более эффективному денежному обороту, соответствию товара и цены, взаимной ответственности и балансу интересов производителя и покупателя. Так же необходимо остановить торможение развития энергетики, вызванное кризисом. Это предполагает расширение продуктовой и региональной структуры производства и потребления тепловых энергетических ресурсов в целях усовершенствования внутреннего энергоснабжения и увеличения экспортных поставок. На первом этапе основным будет реализация осуществляющихся государственных программ, включая «Энергоэффективность и развитие энергетики», решений Президента Российской Федерации и Правительства Российской Федерации по вопросам развития энергетического сектора, крупных инвестиционных проектов компаний топливно-энергетического комплекса.

На втором этапе предполагается переход к новым инновационным технологиям, высокоэффективному использованию как традиционных, так и альтернативных источников энергии. Рассматривается два варианта развития энергетики на этом этапе. В первом сценарии увеличение производства энергоресурсов с 2030 года практически прекратится, и развитие топливно-энергетического комплекса пойдет по пути качественного совершенствования и увеличения производительности. В другом сценарии конкретные инновационные проекты (например, в Восточной Сибири и на Дальнем Востоке) получат ускоренное совершенствование, что должно увеличить экспорт. Приоритеты сместятся от добычи и главного транспорта топлива к его глубокой переработке с применением наукоемких технологий в целях полного обеспечения внутреннего спроса и выхода на мировые рынки с продукцией высоких уровней.

Оба этапа тесно связанны между собой. Если не изменить тип

ценообразования, а именно сформировать адекватные и понятные потребителю тарифы на теплоэнергию, создать прозрачные и обоснованные механизмы управления [3], понизить высокую задолженность потребителей за теплоснабжение, развивать разумную рыночную конкуренцию, осуществление достижения целей второго этапа практически не представляется возможным. Вопросам урегулирования тарифов уже сейчас уделяется много внимания со стороны государства.

Главная цель энергетической стратегии — максимально возможное предоставление условий для социально-экономического роста страны. Для этого необходим прогрессионный рывок, благодаря которому можно будет перейти к более усовершенствованной и эффективной энергетике, «способной адекватно ответить на вызовы и угрозы в своей сфере и преодолеть имеющиеся проблемы» [2].

За прошедшее десятилетие в энергетической отрасли достигнуты различные достижения. Например, производство и потребление энергии выросли более чем на 5%, увеличились мощности станций на 11%, введены в работу и реконструированы более 300 линий передачи энергии.

На предстоящее десятилетие рассчитана принятая программа модернизации тепловых электрических станций. По программе ожидается усовершенствование 40 ГВт мощностей, разработка и использование в проектах модернизации современного отечественного оборудования и инновационных решений.

В 2020 году состоялись первые презентации с целью привлечения инвестиций на модернизацию. Но инвесторы показали, что нацелены не на модернизацию имеющегося оборудования, а на полную замену и капитальные ремонты электростанций. Анализ показал, что, если следовать этому курсу развития, инновации придётся отложить примерно на 40 лет, что повлечёт за собой колоссальное отставание от мировой энергетики. Подобная ситуация — хороший пример игнорирования Энергетической стратегии [4].

Весь мир сейчас развивается в области возобновляемой энергетики. В энергетической стратегии России также указано, что в «модернизационный рывок» входит развитие и распространение нетрадиционных источников энергии. Предполагается, что к 2040 году доля не углеродной энергетики вырастет до 30%, но анализ показывает, что более реалистичным прогнозом будет 5% на 2025 год (рисунок 2).

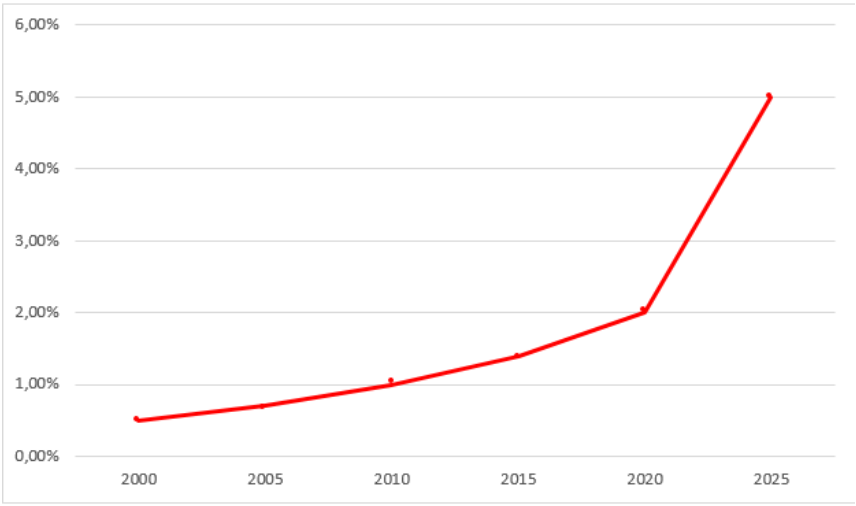


Рисунок 2 — Прогноз на возобновляемые источники энергии в производстве теплоэнергии

Так же существует множество других проектов, направленных на усовершенствование теплоснабжения, активизацию цифровизации управленческих, научно-технических и коммуникативных процессов в энергетике, преобразование работы компаний.

С целью ускоренного внедрения цифровых технологий, Правительством Российской Федерации была утверждена национальная программа «Цифровая экономика Российской Федерации» от 4 июня 2019 г. № 7 [5]. Главным направлением развития отраслей в контексте планируемого освоения цифровых технологий является цифровая трансформация энергетической инфраструктуры. Для реализации поставленных задач Министерством энергетики РФ разработан ведомственный проект «Цифровая энергетика», определяющий в качестве одного из основных векторов развития вопросы цифровизации отрасли теплоснабжения и ее основных субъектов — теплосетевых и теплоснабжающих организаций [6]. Текущее состояние отечественного теплоснабжения подводит к необходимости использования огромных массивов информации на принципиально новой технологической основе, которая используется для принятия управленческих решений, а также для осуществления эффективных взаимодействий с потребителями и смежными ресурсоснабжающими организациями. Инновационная цифровизация теплоснабжения предназначена способствовать повышению эффективности функционирования отрасли и удовлетворению требований всех заинтересованных сторон.

Так же существует государственная программа «Обеспечение доступным и комфортным жильем и коммунальными услугами граждан Российской Федерации», утвержденная постановлением Правительства Российской Федерации от 30 декабря 2017 года N 1710 (с изменениями на 29 декабря 2021 года) [7]. Главной задачей программы являются — строительство современных домов, обновление объектов систем теплоснабжения, приведение их в соответствие с требованиями и нормами технических условий. Данная программа финансирует внедрение инновационных технологий по средствам строительства, реконструкции, модернизации объектов теплоснабжения жилищного строительства.

Несмотря на огромный фонд тепловой энергии к началу двадцать первого века, из-за смены рыночных условий, надежность центрального теплоснабжения для потребителя ухудшалась, а тарифы росли. Из-за этого обострилась проблема высокой задолженности потребителей за теплоснабжение в несколько сотен миллиардов рублей от организаций, из которых более 50% приходится на население. Несмотря на рост тарифов, это не привело ни к привлечению инвестиций, ни к модернизации оборудования, ни к развитию теплосетей. Производители тепловой энергии до сих пор обеспокоены плохой собираемостью оплаты коммунальных услуг, а потребители — необоснованно высокой стоимостью и низким качеством предоставляемых услуг.

В следствие начали строиться автономные источники тепла с установкой импортного оборудования с низкой мощностью.

Одним из перспективных вариантов являются блочно-модульные котельные. Блочно-модульные котельные (БМК) — это котельные установки полной заводской готовности, предназначенные для отопления и горячего водоснабжения объектов производственного, жилищного и социального назначения.

Блочно-модульные котельные обладают рядом неоспоримых преимуществ.

Такие котельные полностью автоматизированы и не требуют постоянного присутствиям в них персонала. Техническое обслуживание БМК осуществляется специализированными организациями. Так как блочно-модульные котельные обладают меньшими габаритами, нежели стационарные, то происходит снижение себестоимости выработанной тепловой энергии за счёт более близкого размещения к потребителю, т. е. снижение затрат на эксплуатацию теплотрасс и затрат электричества на перекачку теплоносителя. В котельных устанавливаются системы телеметрии для построения распределенных сетей миникотельных, управляемых дистанционно с единого диспетчерского пункта. Устанавливаются коммерческие узлы учета электроэнергии, газа, холодной и горячей воды, вырабатываемого тепла. Уровень автоматизации обеспечивает бесперебойную работу всего оборудования без постоянного присутствия дежурного оператора. Автоматика обеспечивает работу объекта по температурному графику в зависимости от погодных условий. В случае возникновения утечек газа или отклонения значений контролируемых параметров от заданных, система безопасности для предотвращения аварийных ситуаций автоматически прекращает подачу газа [8].

За счёт монтажа оборудования в заводских условиях БМК обладают высоким качеством изготовления. Общий срок от заказа котельной до ввода её в эксплуатацию уменьшается приблизительно в 2–3 раза по сравнению со стандартной капитальной котельной. Большим плюсом является и то, что блочно-модульные котельные имеют возможность транспортировки на другие объекты, за счёт дополнительных блоков можно наращивать тепловую мощность котельной и переходить с одного вида топлива на другое [8].

Другим перспективным вариантом автономного источника энергии являются крышные котельные [9]. Они имеют преимущество, так как не требуют дополнительной площади внутри или снаружи здания, обеспечивают сокращение капитальных вложений (в 2–3 раза) и затрат на эксплуатацию за счет исключения тепловых сетей, а также экономию топлива. Также уменьшается выброс вредных веществ и исключается необходимость возводить высокую дымовую трубу. Для крышных котельных существуют ограничения по виду топлива, по тепловой мощности котельной, по температуре воды и давлению пара применяемых котлов. К оборудованию и размещению крышного автономного источника предъявляются дополнительные требования экологической и конструктивной безопасности. Крышные котельные нельзя размещать непосредственно на перекрытиях или смежно с жилыми помещениями, а также на перекрытиях зданий детских, дошкольных и школьных учреждений, лечебных и спальных корпусов больниц, поликлиник, санаториев и учреждений отдыха.

Крышная котельная представляет собой одноэтажную легкую постройку (рисунок 3) небольшого объема, в которой расположены котлы и вспомогательное оборудование. Тепловая мощность встроенной, пристроенной и крышной котельной не должна превышать потребности в теплоте того здания, для теплоснабжения которого она предназначена. Расчет и выбор оборудования, мощности и схемы регулирования отпуска теплоты производится исходя из обеспечения максимально эффективного теплоснабжения [10].

Рисунок 3 — Пример крышной котельной на башне «Исеть» — 52-этажный небоскреб в Екатеринбурге. АИТ мощностью 6 МВт запроектирован на отметке 130 м [11]

Для котельных, пристроенных к зданиям производственных зданий промышленных предприятий, общая тепловая мощность устанавливаемых котлов, единичная производительность каждого котла и параметры теплоносителя не нормируются. При этом котельные должны располагаться у стен здания, где расстояние от стены котельной до ближайшего проема должно быть не менее 2 м по горизонтали, а расстояние от перекрытия котельной до ближайшего проема по вертикали — не менее 8 м [10].

Сейчас распространяются как вариант автономного источника энергии мини-ТЭЦ. Система утилизации тепла мини-ТЭЦ учитывает для отопления производство пара или горячей воды и выработку холода для кондиционирования и вентиляции.

Существуют различные типы мини-ТЭЦ, например:

- паротурбинная с противодавленческой турбиной или с конденсационной турбиной;

- газотурбинная с использованием тепла выхлопных газов;

- дизельная с производством высокопотенциального и низкопотенциального тепла;

- парогазовая с использованием тепла выхлопных газов для производства пара [12].

Применяются так же следующие виды установок малой и средней мощности: теплофикационные ГТУ тепловой мощностью от 0,6 до 50 МВт; теплофикационные паросиловые установки тепловой мощностью до 12 МВт; паросиловой и газотурбинный привод с утилизацией тепла мощностью до 20 МВт. Распространяются микро-ТЭЦ мощностью 45–100 кВт на базе микротурбин и электротехнических генераторов [12].

Можно встретить мини-ТЭЦ, например, на основе газо-дизель-генераторов. Применяются различные виды топлива дизельного, природного или сжиженного газа в камере сгорания для получения тепловой энергии. В качестве

альтернативного топлива возможно использовать биотопливо.

Малоэффективными в малой энергетике считаются сложные комбинированные циклы ПГУ и газотурбинные применяемые как приводы электрогенераторов, так как проигрывают газовым двигателям по эффективности при малых мощностях [13].

Вывод

Система теплоснабжения РФ считается самой большой в мире, благодаря различным климатическим данным и географическому положению. Она обеспечивает более 40 % мирового централизованного производства тепловой энергии [2]. В российскую систему теплоснабжения входят около 50 тысяч локальных систем теплоснабжения, обслуживаемых 18 тыс. предприятий теплоснабжения [14]. До потребителей доходит 2 млрд Гкал в год, 80% которых от централизованных систем (рисунок 4). Для поддержания такого уровня использовались традиционные и инновационные разработки.

За время система теплоснабжения подверглась многим изменениям. Например, распространяются автономные источники энергии. Подтверждается, что в реальности некоторые автономные системы практически не окупаются, но они удобны и престижны для элитных построек. В то же время установленная на крыше здания котельная снижает потери энергии во время переправки теплоносителя от крышного оборудования к радиаторам, что снижает стоимость услуг отопления до 30%.

Одним из основных инструментов планирования и развития систем теплоснабжения является Энергетическая стратегия, в которой определяются цели и задачи долгосрочного развития энергетики России, а также удержание и укрепление позиций в мировой энергетике.

Прогнозируется увеличение мощностей и количества энергии от альтернативных источников, совершенствование и модернизация централизованных теплосетей, формирование конкурентно способной среды, создание и поддержка государством отечественного оборудования, формирование адекватных тарифов и улучшение отношений между поставщиком и потребителем. Также теплоснабжение является инвестиционно привлекательной отраслью, в которой увеличивается доля частных владельцев и операторов.

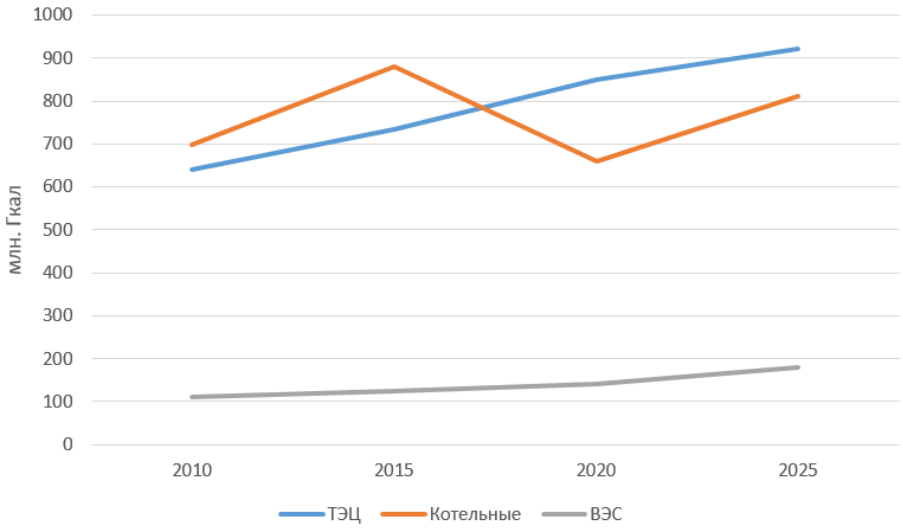


Рисунок 4 — Динамика и источники покрытия спроса на теплоэнергию

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Открытое интервью с к.т.н. Ириной Аникиной (доцент высшей школы атомной и тепловой энергетики СПбПУ) Теплоэнергетика в России — уровень износа теплосетей 60–70%. Медиа-ресурс E2nergy URL: https://eenergy.media/2021/06/29/teploenergetika-v-rossii-uroven-iznosa-teplosetej-60-70/

[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]. В. А. Стенников, А. В. Пеньковский. Проблемы российского теплоснабжения и пути их решения. *ЭКО*, 2019, №9, С. 48–69.

[4]. Юдина Л. Энергетическая стратегия – 2035. Задачи и реалии. «*Вести в электроэнергетике*», 2020, № 6 (110), 2020, URL: https://www.ruscable.ru/article/energeticheskaya_strategiya_2035_zadachi/

[5]. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 28 июля 2017 г. No 1632-р «Об утверждении программы «Цифровая экономика Российской Федерации». URL: https://docs.cntd.ru/document/436754837

[6]. Ведомственный проект «Цифровая энергетика». URL: https://minenergo.gov.ru/node/14559

[7]. Портал госпрограмм РФ - URL: https://programs.gov.ru/Portal/pilot_program/5/passport

[8]. Лукьянов М. Ю, Земляков А. С., Куликов К. К. Применение блочно-модульных котельных в системах теплоснабжения и их преимущества *Международный научный журнал «Инновационная наука»*, 2015, №12, С. 92–94

[9]. К. О. Чистякова, Г. В. Рыбкина Автономное теплоснабжение высотных зданий. *Молодые ученые – развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК).* Ивановский государственный политехнический университет, 2021, №1, С. 265–268

[10]. СП 253.1325800.2016 Инженерные системы высотных зданий Официальное издание. М.: Стандартинформ–2017 – URL: https://docs.cntd.ru/document/1200139948

[11]. Шарипов А. Я. Автономное теплоснабжение высотных зданий и комплексов АВОК, 2016, № 3, С. 18–23

[12]. Калинин А Общие сведенья о мини-ТЕЦ РосТепло.ру. URL: https://www.rosteplo.ru/Tech_stat/stat_shablon.php?id=769

[13]. В. Мартынов. Мини-ТЭЦ с котельной без иллюзий. *Промышленные и отопительные котельные и мини-ТЭЦ*, 2019, №6(57)', С. 42–45

[14]. Ометова М. Ю., Рыбкина Г. В., Тихомиров А. Э. Основные современные проблемы теплоснабжения. *Сборник научных трудов №7. Теория и практика технических, организационно-технологических и экономических решений*, Иваново, ИВГПУ, 2019, С. 204–208

[15]. РосТепло.ru Информационная система по теплоснабжению – URL: www.rosteplo.ru

Рыбкина Галина Владимировна — канд. техн. наук, доцент, кафедра «Строительство и инженерные системы», Ивановский государственный политехнический университет (Российская Федерация, 153000, Иваново, Шереметьевский пр-т, д. 21).

Яблокова Анна Александровна — студент, кафедра «Строительство и инженерные системы», Ивановский государственный политехнический университет (Российская Федерация, 153000, Иваново, Шереметьевский пр-т, д. 21).

The current state of heat supply and its development

G. V. Rybkina[*,1], A. A. Yablokova[*]

** Ivanovo State Polytechnical University, Ivanovo, Russia*

Abstract

Heat supply is one of the most important branches of the Russian economy. The article discusses the current state and problems of the heat supply system, the main of which are a high percentage of wear, inefficient management apparatus, high tariffs and large consumer debt. The ways of solutions presented in the Energy Strategy of the Russian Federation for the period up to 2035 are also considered. The analysis of heat supply networks over time is given, a comparison of central and autonomous heat energy sources is given. Examples of autonomous energy complexes, such as roof boiler houses, block-modular installations and mini-CHP plants, are considered. Promising tasks for the modernization and improvement of the heat supply system and the formation of competition in the heat power industry have been identified. A forecast has been made for the upcoming necessary changes in this industry.

Keywords

Thermal power plants, heating networks, boilers, energy strategy of the country

REFERENCES

[1]. Otkrytoe interv'ju s k.t.n. Irinoj Anikinoj (docent vysshej shkoly atomnoj i teplovoj jenergetiki SPbPU) Teplojenergetika v Rossii — uroven' iznosa teplosetej 60-70%. [Open interview with Candidate of Technical Sciences Irina Anikina (Associate Professor of the Higher School of Nuclear and Thermal Power Engineering of SPbPU) Heat power engineering in Russia - the level of wear of heating networks is 60-70%] Mediaresurs E2nergy [E2nergy media resource] URL: https://eenergy.media/2021/06/29/teploenergetika-v-rossii-uroven-iznosa-teplosetej-60-70/ (In Russ.)

[1] *Corresponding author*
Email: rybkina_g@rambler.ru

[2]. Rasporjazhenie Pravitel'stva RF ot 09.06.2020 N 1523-r «Ob utverzhdenii Jenergeticheskoj strategii Rossijskoj Federacii na period do 2035 goda» [Order of the Government of the Russian Federation of 09.06.2020 N 1523-p «On approval of the Energy Strategy of the Russian Federation for the period up to 2035»] – URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_354840/feb387ba6cb412e94e5c4fd72de0228c1a68af25/ (In Russ.)

[3]. V. A. Stennikov, A. V. Pen'kovskij Problemy rossijskogo teplosnabzhenija i puti ih reshenija [Problems of Russian heat supply and ways to solve them] *Publ. ECO*, 2019, №9, p. 48–69. (In Russ.)

[4]. Judina L. Jenergeticheskaja strategija – 2035. Zadachi i realii [Energy Strategy - 2035. Tasks and realities]. «Vesti v jelektrojenergetike» [*Vesti in the electric power industry*] 2020, № 6 (110), URL: https://www.ruscable.ru/article/energeticheskaya_strategiya_2035_zadachi/ (In Russ.)

[5]. Rasporjazhenie Pravitel'stva Rossijskoj Federacii ot 28 ijulja 2017 g. No 1632-r «Ob utverzhdenii programmy «Cifrovaja jekonomika Rossijskoj Federacii» [Decree of the Government of the Russian Federation No. 1632-r dated July 28, 2017 "On approval of the program «Digital Economy of the Russian Federation»] – URL: https://docs.cntd.ru/document/436754837 (In Russ.)

[6]. Vedomstvennyj proekt «Cifrovaja jenergetika» [Departmental project «Digital Energy»] URL: https://minenergo.gov.ru/node/14559 (In Russ.)

[7]. Portal gosprogramm RF [Portal of state programs of the Russian Federation]. URL: https://programs.gov.ru/Portal/pilot_program/5/passport (In Russ.)

[8]. Luk'janov M.Ju, Zemljakov A.S., Kulikov K.K. Primenenie blochno-modul'nyh kotel'nyh v sistemah teplosnabzhenija i ih preimushhestva [Application of block-modular boiler houses in heat supply systems and their advantages]. *Mezhdunarodnyj nauchnyj zhurnal «Innovacionnaja nauka»* [International scientific journal "Innovative Science"], 2015, №12, pp. 92–94 (In Russ.)

[9]. K.O. Chistjakova, G.V. Rybkina Avtonomnoe teplosnabzhenie vysotnyh zdanij [Autonomous heat supply of high-rise buildings]. *Molodye uchenye – razvitiju Nacional'noj tehnologicheskoj iniciativy (POISK). Ivanovskij gosudarstvennyj politehnicheskij universitet* [Young scientists - development of the National Technological Initiative (SEARCH) Ivanovo State Polytechnic University], 2021, №1, pp. 265–268 (In Russ.)

[10]. SP 253.1325800.2016 Inzhenernye sistemy vysotnyh zdanij [Engineering systems of high-rise buildings] Moscow: Standartinform Publ. 2017. URL: https://docs.cntd.ru/document/1200139948 (In Russ.)

[11]. Sharipov A.Ja. Avtonomnoe teplosnabzhenie vysotnyh zdanij i kompleksov [Autonomous heat supply of high-rise buildings and complexes] *AVOK*, 2016, № 3, p. 18–23. (In Russ.)

[12]. Kalinin A. Obshhie sveden'ja o mini-TEC [General information about the mini-CHP] RosTeplo.ru.
URL: https://www.rosteplo.ru/Tech_stat/stat_shablon.php?id=769 (In Russ.)

[13]. V. Martynov Mini-TJeC s kotel'noj bez illjuzij [Mini-CHP with boiler room without illusions] *Promyshlennye i otopitel'nye kotel'nye i mini-TJeC* [Industrial and heating boilers and mini-CHP], 2019, №6(57)',
p. 42–45 (In Russ.)

[14]. Ometova M. Ju., Rybkina G. V., Tihomirov A. Je. Osnovnye sovremennye problemy teplosnabzhenija [The main

modern problems of heat supply] *Sbornik nauchnyh trudov №7. Teorija i praktika tehnicheskih, organizacionno-tehnologicheskih i jekonomicheskih reshenij* [Collection of scientific papers No. 7. Theory and practice of technical, organizational, technological and economic solutions], 2019, pp. 204–208 (In Russ.)

[15]. RosTeplo.ru Informacionnaja sistema po teplosnabzheniju [Heat supply Information System] – URL: www.rosteplo.ru

Rybkina G. V. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of construction and engineering systems, Ivanovo State Polytechnical University (Sheremet'evskij pr-t 21, Ivanovo, 153000, Russian Federation).

Yablokova A. A. — Student, Department of construction and engineering systems, Ivanovo State Polytechnical University (Sheremet'evskij pr-t 21, Ivanovo, 153000, Russian Federation).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Современное состояние теплоснабжения и его развитие / Г. В. Рыбкина, А. А. Яблокова // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2. № 2(4). С. 89 – 99.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-2(4)-89-99

Please cite this article as:

Rybkina G. V., Yablokova A. A. The current state of heat supply and its development. Industrial processes ang Technologies, 2022, vol. 2. no. 2(4), pp. 89 – 99

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-2(4)-89-99

Поступила в редакцию *16.02.2022*

УДК 621.365.5:625.717 DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-2(4)-100-107

СВЧ-установка для термообработки деформационных швов жестких аэродромных покрытий

А. Б. Недоносков[*,1], **О. Р. Дорняк**[*,**]

** ВУНЦ ВВС «ВВА имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина», Воронеж, Россия*

*** Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова, Воронеж, Россия*

Аннотация

Одним из основных видов дефектов аэродромных покрытий является разрушение деформационных швов. Данный дефект часто обусловлен ошибками при строительстве покрытий, когда нарушается технология герметизации швов. Кроме того, интенсивное механическое воздействие пневматиков колес опор шасси самолетов на элементы покрытия, особенно на старто-финишных участках взлетно-посадочной полосы (ВПП), также ведет к нарушению целостности деформационных швов. Известно, что на практике нарушение целостности герметика в деформационных швах происходит намного раньше нормативного срока службы. Применяемая традиционная технология ремонта аэродромных покрытий не предусматривает проведение каких-либо профилактических работ для восстановления герметизирующих свойств швов, включает в себя множество длительных технологических операций и является весьма затратной. Поэтому поиск новых технологий ремонта, направленных на поддержание и восстановление первоначальных эксплуатационных качеств и обеспечение постоянной эксплуатационной готовности летных полей аэродромов, является актуальной задачей. В данной работе рассматривается конструкция СВЧ-устройства для восстановления эксплуатационных свойств деформационных швов и описывается технология его применения.

Ключевые слова

Аэродромные покрытия, СВЧ-нагрев, герметизация

[1] *Для переписки*

Email: alexandr63339@yandex.ru

Введение

Герметизация деформационных швов битумно-полимерными мастиками предотвращает попадание осадков и последующее разрушение бетонной конструкции за счет образования трещин, формирования сколов.

От качества деформационного шва зависит долговечность бетонного покрытия. Срок службы деформационного шва может составлять от 2 до 5 лет, в зависимости от используемых материалов и технологий.

Как показывает практика эксплуатации аэродромных покрытий, срок их службы часто меньше нормативного. Обычно разрушение покрытия начинается через 2–3 года после ввода аэродрома в эксплуатацию, при этом разрушение деформационных швов происходит ещё раньше. Это, в свою очередь, сказывается на безопасности полетов и боевой готовности аэродрома в целом.

Традиционная технология ремонта аэродромных покрытий, применяемая до настоящего времени, не предусматривает проведение каких-либо профилактических работ для восстановления герметизирующих свойств швов. Производятся следующие операции: очистка шовного паза от старого герметизирующего материала механическим способом; сушка шва при необходимости; грунтование боковых граней железобетонных плит праймером; заливка нового герметизирующего материала в шов [1, 2]. Данная технология влечет за собой большие временные и материальные затраты, поэтому поиск эффективных способов повышения долговечности деформационных швов аэродромных покрытий, увеличение межремонтных сроков их службы, и тем самым поддержание военных аэродромов в постоянной боевой готовности, является актуальной задачей. В данной работе рассматривается конструкция СВЧ-устройства для восстановления эксплуатационных свойств деформационных швов за счет проведения профилактических работ и технология ее применения.

Практика применения СВЧ технологий в дорожном строительстве и анализ исследований, проведенных в данной области, позволяют рассматривать возможность использования СВЧ энергии в качестве источника нагрева герметизирующего материала деформационных швов аэродромных покрытий с целью восстановления эксплуатационных свойств материала шва, что позволит увеличить межремонтные сроки и, тем самым, получить положительный экономический эффект.

В настоящее время известен широкий ряд разработок в области нагрева диэлектрических материалов СВЧ-энергией применительно к строительству дорожных покрытий [3–5]. Представляется важным результат исследования [6], в котором установлено, что негативное влияние на физико-механические свойства герметика при СВЧ облучении отсутствует. Наоборот, СВЧ-обработка органического вяжущего приводит к повышению качества асфальтобетона вследствие повышения его температуры размягчения, увеличения когезионной прочности и сцепления с минеральными материалами.

В данном случае применение уже известных агрегатов, которые используются в дорожном строительстве, не представляется возможным. Например, для проведения ремонта асфальтовых покрытий применяют автомобильное транспортное средство с СВЧ устройством, установленным под кузовом [7]. Для обработки деформационных швов аэродромных покрытий данное средство не подходит. В частности, это связано с тем, что оно конструктивно не обеспечивает точного воздействия

облучения на область определенной конфигурации в заданном временном интервале.

Разработанная СВЧ-установка

Разработанная авторами СВЧ-установка представляет собой металлическую опорную раму, изготовленную в виде передвижной платформы с поворотными колесами, позволяющими изменять направление движения вдоль траектории обрабатываемого шва. Для более точного позиционирования рабочего органа над поверхностью шва предусмотрена его регулировка по высоте. Питание магнетрона осуществляется от электрогенератора, установленного на этой же платформе. Передвижение устройства может осуществляться в ручном режиме или автоматически с помощью электропривода ведущих колес [8]. Рупорная антенна устанавливается над поверхностью обрабатываемого деформационного шва и перемещается вдоль него с расчетной скоростью, нагревая герметизирующий материал до рабочей температуры (рисунок 1).

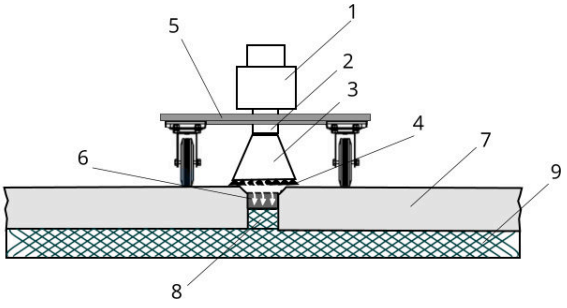


Рисунок 1 — Структурная схема СВЧ установки для термообработки деформационных швов: 1 — СВЧ генератор с блоком питания; 2 — линия передачи СВЧ энергии; 3 — рупорная антенна (секториальный Н-рупор); 4 — гибкий экранирующий пояс; 5 — опорная передвижная платформа; 6 — герметик; 7 — цементобетонная плита; 8 — песко-цементная смесь; 9 — цементо-песчаное основание.

Рупорная антенна представляет собой излучатель в виде отрезка волновода, у которого размеры поперечного сечения увеличиваются в направлении раскрыва. Раскрыв такой антенны может быть прямоугольной, квадратной или круглой формы. У антенн данного типа отсутствуют недостатки, такие как слабая направленность и плохое согласование со свободным пространством (рисунок 1). Так как волновые размеры излучающей апертуры у рупорной антенны больше, чем у соответствующего волновода, то направленность излучения повышается.

Рупорные антенны при рационально выбранных габаритах позволяют получить ширину главного лепестка диаграммы направленности порядка 9...12°. Плавное увеличение поперечного сечения волновода обеспечивает хорошее согласование со свободным пространством. Достоинствами рупорных антенн являются также простота конструкции и малые потери. Различают Е- и Н-секториальные рупоры (размеры изменяются соответственно только в плоскости векторов Е или Н), пирамидальные (в обеих плоскостях одновременно). Такие рупоры получают из волноводов прямоугольной формы [9]. В качестве антенны был выбран Н-секториальный рупор, у которого увеличивается размер только широкой стенки образующего рупор прямоугольного волновода.

Излучатель установки состоит из магнетрона Samsung OM75P мощностью 1000 Вт на частоте 2450 МГц, соединенный с промышленным прямоугольным СВЧ волноводом BJ2211NS, изготовленным из алюминиевого сплава марки Т6061. Конструктивно СВЧ излучатель и блок питания магнетрона объединены в общий металлический корпус. Рупорная антенна, изготовленная из алюминиевого сплава той же марки, соединена через фланец с СВЧ волноводом и имеет по периметру раскрыва экранирующий пояс, изготовленный из гибкой металлической сетки,

имеющей размер ячейки меньший длины СВЧ волны. В месте соединения волновода и антенны установлена слюдяная пластина для предотвращения попадания на магнетрон пыли и влаги. Все эти элементы в совокупности представляют собой рабочий орган СВЧ-установки для термообработки деформационных швов, смонтированный на передвижной платформе, описание которой приведено выше. Схема рабочего органа СВЧ-установки и размеры рупорной антенны представлены на рисунке 2.

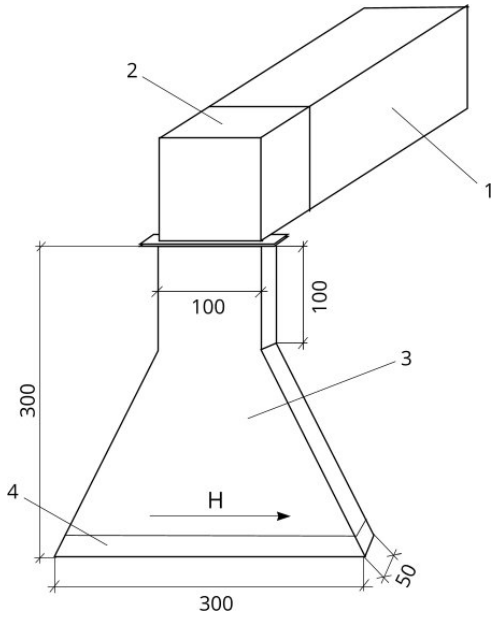


Рисунок 2 — Схема рабочего органа СВЧ-установки для термообработки деформационного шва: 1 — блок питания; 2 — излучатель СВЧ энергии; 3 — рупорная антенна (секториальный Н-рупор); 4 — экранирующий пояс.

Технологию восстановления герметичности швов с помощью СВЧ-установки можно разделить на следующие операции:

- оценка состояния покрытия элементов летного поля аэродрома (например, ВПП) с обозначением на схеме участков покрытия, имеющих дефекты слабой степени разрушения в швах и маркировкой этих участков непосредственно на поверхности покрытия (при большом количестве таких участков (не менее 2/3 от общей протяженности швов) целесообразно проводить профилактическую термообработку всех швов));

- установка устройства над обрабатываемым участком покрытия, таким образом, чтобы раскрыв рупорной антенны находился как можно ближе к поверхности шва, а продольная ось шва совмещалась с осью симметрии проекции на плоскость покрытия раскрыва антенны;

- включение устройства и перемещение его над поверхностью деформационного шва с расчетной скоростью;

- контроль температуры обрабатываемого герметика в деформационном шве с помощью измерителя температуры с датчиками из термоэлементов быстрого реагирования (например, ТМ902С с датчиком типа К) и визуальный контроль обработанного участка шва на предмет возможного устранения «микродефектов» герметика, таких как трещины, пустоты, отслоения от боковых граней плиты и т. п.;

- выключение устройства по окончании обработки участка и перемещение на следующий обрабатываемый участок.

Технология применения СВЧ энергии для нагрева деформационных швов аэродромных покрытий требует определения значения скорости перемещения установки. Это значение зависит от теплофизических свойств герметика, режимных параметров СВЧ облучения, геометрических характеристик. В [10-11] предложена и апробирована математическая модель, на основе которой с учетом всего комплекса факторов можно установить эффективную скорость обработки деформационного шва аэродромного покрытия. Эта математическая модель, реализованная численно, является дополнительным инструментарием предложенной технологии профилактического «залечивания» микродефектов в деформационном шве. В [10] получены рациональные режимные параметры процесса СВЧ нагрева при

использовании двух типов промышленных магнетронов отечественного производства (магнетрон М-116-50, который имеет мощность 50 кВт на частоте 915 МГц и магнетрон М-168, который имеет мощность 5 кВт на частоте 2450 МГц), рассчитана скорость перемещения излучателя, при которой СВЧ-нагрев битумного заполнителя осуществляется в заданном температурном диапазоне, который ограничен температурой текучести снизу и температурой вспышки сверху.

Выводы

1. На ранних этапах нарушения целостности герметизирующего слоя, когда размеры дефектов малы, предложенная технология СВЧ обработки позволяет восстанавливать деформационные швы жестких аэродромных и дорожных покрытий, предотвращая их разрушение.

2. Предложенная схема СВЧ установки обеспечивает целенаправленное воздействие на заданную зону термообработки в необходимом временном интервале.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. РЭА-93. Руководство по эксплуатации аэродромов авиации Вооруженных Сил РФ. М., Воениздат, 1995.

[2]. ОДМ 218.3.036-2013. Рекомендации по технологии санации трещин и швов в эксплуатируемых дорожных покрытиях. Федеральное дорожное агентство (Росавтодор). Москва, 2013, 63 с.

[3]. Архангельский Ю. С., Девяткин И. И. Сверхвысокочастотные нагревательные установки для интенсификации технологических процессов. Саратов, 1983, 140 с.

[4]. Карпенко Ю. В., Нефедов В. Н. СВЧ-разогреватели асфальтобетонных покрытий. *Автомобильные дороги*, 1996, № 5, С. 44–57.

[5]. Юдина В. О., Захаров В. В., Тригорлый С. В., Архангельский Ю. С. СВЧ термообработка диэлектриков с большими поверхностями в методическом режиме. *Вопросы электротехнологии,* 2019, № 3 (24), С. 6–13.

[6]. Ядыкина В. В., Акимов А. Е., Гридчин А. М. СВЧ-активация битумов как способ повышения физико-механических и эксплуатационных параметров асфальтобетона. *Строительные материалы,* 2010, № 5, С. 10–12.

[7]. Патент на полезную модель № 1524848 от 27.05.2015.

[8]. Патент на полезную модель № 208062 U1 от 01.12.2021.

[9]. Ахалая Д. А., Малышев И. В., Межунц Т. В. Расчёт Н-секториальной рупорной антенны с разными видами поляризации выходной мощности. Типы рупорных антенн, их конструкция. *Молодой ученый,* 2016, № 11 (115), С. 264–267.

[10]. Дорняк О. Р., Недоносков А. Б. Способ термообработки деформационного шва аэродромного покрытия с использованием СВЧ-воздействия. *Воздушно-космические силы. Теория и практика*, 2021, № 17, С. 66–75.

[11]. Дорняк О. Р., Недоносков А. Б. Моделирование СВЧ-нагрева заполнителей деформационного шва. *Сборник научных трудов Международного научно-технического симпозиума, посвященного 110-летию А.Н. Плановского, в рамках Третьего Международного Косыгинского форума «Современные задачи инженерных наук»*, Москва, 2021, С. 103–105.

Недоносков Александр Борисович — старший преподаватель кафедры кадровой и организационно-мобилизационной работы, Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина» (Российская Федерация, 394064, Воронеж, ул. Старых Большевиков, 54А)

Дорняк Ольга Роальдовна — д-р техн. наук, заведующая кафедрой электротехники, теплотехники и гидравлики, Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г. Ф. Морозова (Российская Федерация, 394087, Воронеж, ул. Тимирязева, 8); старший научный сотрудник научно-исследовательского центра (проблем применения, обеспечения и управления авиацией Военно-воздушных сил), Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина» (Российская Федерация, 394064, Воронеж, ул. Старых Большевиков, 54А)

Microwave installation for heat treatment of deformation seams of rigid airfield coatings

A. B. Nedonoskov[*,1], **O. R. Dornyak**[**]

** MESC AF «N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin Air Force Academy», Voronezh, Russia*
*** Voronezh state forestry engineering University named after G. F. Morozov, Voronezh, Russia*

Abstract

One of the main types of defects of airfield coatings is the destruction of deformation seams. This defect is often caused by errors in the construction of coatings when the technology of sealing joints is violated. In addition, the intense mechanical impact of the pneumatics of the wheels of the landing gear of aircraft on the coating elements, especially on the start-finish sections of the runway (runway), also leads to a violation of the integrity of the deformation seams. It is known that in practice, the violation of the integrity of the sealant in the expansion joints occurs much earlier than the standard service life. The traditional technology used for the repair of airfield coatings does not provide for any preventive maintenance to restore the sealing properties of the seams, includes many long-term technological operations and is very costly. Therefore, the search for new repair technologies aimed at maintaining and restoring the original operational qualities and ensuring the constant operational readiness of airfield is an urgent task. In this paper, the design of a device for restoring the operational properties of deformation joints is considered and the technology of its application is described.

Keywords

Expansion joint, microwave heating, sealing.

[1] *Corresponding author*
Email: alexandr63339@yandex.ru

REFERENCES

[1]. RJeA-93. Rukovodstvo po jekspluatacii ajerodromov aviacii Vooruzhennyh Sil RF [Manual for the operation of airfields of the Armed Forces of the Russian Federation]. Moskow, Voenizdat Publ., 1995. (In Russ.)

[2]. ODM 218.3.036-2013. Rekomendacii po tehnologii sanacii treshhin i shvov v jekspluatiruemyh dorozhnyh pokrytijah [Recommendations on the technology of rehabilitation of cracks and seams in the road surfaces in use]. Federal'noe dorozhnoe agentstvo (Rosavtodor). Moskow, 2013, 63 p. (In Russ.)

[3]. Arhangel'skij Ju. S., Devjatkin I.I. Sverhvysokochastotnye nagrevatel'nye ustanovki dlja intensifikacii tehnologicheskih processov [Ultra-high-frequency heating installations for the intensification of technological processes]. Saratov, 1983, 140 p. (In Russ.)

[4]. Karpenko Ju. V., Nefedov V. N. SVCh-razogrevateli asfal'tobetonnyh pokrytij [Microwave heaters for asphalt concrete coatings. *Avtomobil'nye dorogi* [Highways], 1996, № 5, pp. 44–57. (In Russ.)

[5]. Judina V. O., Zaharov V. V., Trigorlyj S. V., Arhangel'skij Ju. S. SVCh termoobrabotka dijelektrikov s bol'shimi poverhnostjami v metodicheskom rezhime [Microwave heat treatment of dielectrics with large surfaces in a methodical mode]. *Voprosy jelektrotehnologii* [Electrical engineering issues], 2019, № 3 (24), pp. 6–13. (In Russ.)

[6]. Jadykina V. V., Akimov A. E., Gridchin A. M. SVCh-aktivacija bitumov kak sposob povyshenija fiziko-mehanicheskih i jekspluatacionnyh parametrov asfal'tobetona [Microwave activation of bitumen as a way to increase the physical, mechanical and operational parameters of asphalt concrete]. *Stroitel'nye materialy* [Building materials]. 2010. № 5. pp. 10–12. (In Russ.)

[7]. Patent na poleznuju model' [Utility model patent] № 1524848 from 27.05.2015. (In Russ.)

[8]. Patent na poleznuju model' [Utility model patent] № 208062 U1 from 01.12.2021. (In Russ.)

[9]. Ahalaja D. A., Malyshev I. V., Mezhunc T. V. Raschjot N-sektorial'noj rupornoj antenny s raznymi vidami poljarizacii vyhodnoj moshhnosti. Tipy rupornyh antenn, ih konstrukcija [Calculation of an H-sector horn antenna with different types of output power polarization. Types of horn antennas, their design]. *Molodoj uchenyj.* [Young scientist]. 2016, № 11 (115), pp. 264–267. (In Russ.)

[10]. Dornjak O. R., Nedonoskov A. B. Sposob termoobrabotki deformacionnogo shva ajerodromnogo pokrytija s ispol'zovaniem SVCh-vozdejstvija [Method of heat treatment of the deformation seam of the airfield coating using microwave exposure]. *Vozdushno-kosmicheskie sily. Teorija i praktika* [Aerospace forces. Theory and practice], 2021. № 17. pp. 66–75. (In Russ.).

[11]. Dornjak O. R., Nedonoskov A. B. Modelirovanie SVCh-nagreva zapolnitelej deformacionnogo shva [Modeling of microwave heating of expansion joint fillers]. *Sbornik nauchnyh trudov Mezhdunarodnogo nauchno-tehnicheskogo simpoziuma, posvjashhennogo 110-letiju A.N. Planovskogo, v ramkah Tret'ego Mezhdunarodnogo Kosyginskogo foruma «Sovremennye zadachi inzhenernyh nauk»* [Collection of scientific papers of the International Scientific and Technical Symposium dedicated to the 110th anniversary of A. N. Planovsky, within the framework of the Third International Kosygin Forum «Modern problems of Engineering Sciences»]. Moskow, 2021, pp. 103–105. (In Russ.)

Nedonoskov A B. — Senior Lecturer, Department of Personnel and Organizational and Mobilization Work, Military Educational and Scientific Center of the Air Force «N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin Air Force Academy» (Stary Bolshevikov st., 54A, Voronezh, 394064, Russian Federation).

Dornyak O. R. — Dr. Sc. (Eng.), Head of the Department of Electrical Engineering, Heat Engineering and Hydraulics, Voronezh State Forestry University named after G.F. Morozov (Rabfakovskaya st., 34, Ivanovo, 153003, Russian Federation); Senior Researcher at the Research Center (Problems of application, maintenance and control of Aviation of the Air Force) Military Educational and Scientific Center of the Air Force «N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin Air Force Academy» (Stary Bolshevikov st., 54A, Voronezh, 394064, Russian Federation).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

СВЧ-установка для термообработки деформационных швов жестких аэродромных покрытий / А. Б. Недоносков, О. Р. Дорняк // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2. № 2(4). С. 100 – 107.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-2(4)-100-107

Please cite this article as:

Nedonoskov A. B., Dornyak O. R. Microwave installation for heat treatment of deformation seams of rigid airfield coatings. Industrial processes ang Technologies, 2022, vol. 2, no. 2(4), pp. 100 – 107

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-2(4)-100-107

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Научный журнал

Том 2
Выпуск 2(4)
Июнь 2022

Выходит 4 раза в год

Формат 60 × 84 1/8. Усл. печ. л. 12,56. 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»