ВЫБОРЫ ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ
15–17 МАРТА 2024

Российский государственный университет
имени А. Н. Косыгина
(Технологии. Дизайн. Искусство)

IV МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОСЫГИНСКИЙ ФОРУМ

ПРОБЛЕМЫ ИНЖЕНЕРНЫХ НАУК: ФОРМИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО СУВЕРЕНИТЕТА

Международный научно-технический симпозиум

«Повышение энергоресурсоэффективности, экологической и технологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности», посвященный 120-летию со дня рождения П.Г. Романкова (ISTS «EESTE-2024»)

II ТОМ

2024

МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОСЫГИНСКИЙ ФОРУМ
ПРОБЛЕМЫ ИНЖЕНЕРНЫХ НАУК: ФОРМИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО СУВЕРЕНИТЕТА

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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

ЧЕТВЕРТЫЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОСЫГИНСКИЙ ФОРУМ «ПРОБЛЕМЫ ИНЖЕНЕРНЫХ НАУК: ФОРМИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО СУВЕРЕНИТЕТА», ПОСВЯЩЁННЫЙ 120-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ А. Н. КОСЫГИНА

МЕЖДУНАРОДНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ СИМПОЗИУМ «ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТИ, ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОЦЕССОВ И АППАРАТОВ ХИМИЧЕСКОЙ И СМЕЖНЫХ ОТРАСЛЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ», ПОСВЯЩЕННЫЙ 120-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ П. Г. РОМАНКОВА (ISTS«EESTE-2024»)

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

(ТОМ 2)

МОСКВА
20 — 22 ФЕВРАЛЯ 2024 ГОДА

УДК 66.02(06)
П 42

ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТИ, ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОЦЕССОВ И АППАРАТОВ ХИМИЧЕСКОЙ И СМЕЖНЫХ ОТРАСЛЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ [ТЕКСТ]: сборник научных трудов международного научно-технического симпозиума, посвящённого 120-летию со дня рождения П. Г. Романкова (ISTS «EESTE-2024»): Т. 2 / М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А. Н. Косыгина», 2024. – 254 с.

ISBN 978-5-00181-553-2

В сборник включены научные материалы российских и зарубежных ученых, в которых приводятся результаты научных исследований энергоресурсоэффективных процессов и технологических систем, рассматриваются современные пути повышения энергоресурсоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности.

ISBN 978-5-00181-553-2

УДК 66.02(06)

© ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», 2024
© Авторы статей, 2024

МЕЖДУНАРОДНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ СИМПОЗИУМ «ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТИ, ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОЦЕССОВ И АППАРАТОВ ХИМИЧЕСКОЙ И СМЕЖНЫХ ОТРАСЛЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ», ПОСВЯЩЕННЫЙ 120-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ П. Г РОМАНКОВА (ISTS«EESTE-2024»)

ПРОВОДИТСЯ В РГУ ИМЕНИ А.Н. КОСЫГИНА В РАМКАХ ЧЕТВЁРТОГО МЕЖДУНАРОДНОГО КОСЫГИНСКОГО ФОРУМА «СОВРЕМЕННЫЕ ЗАДАЧИ ИНЖЕНЕРНЫХ НАУК» 20 — 22 ФЕВРАЛЯ 2024 ГОДА

Организаторами Форума и Симпозиума являются:

- Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
- Министерство промышленности и торговли Российской Федераций
- Российская академия наук
- Российский Союз научных и инженерных общественных объединений
- Всекитайская Ассоциация по науке и технике (CAST)
- Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)
- Российское химическое общество имени Д.И. Менделеева
- Российская инженерная академия
- Евразийский информационно-аналитический консорциум
- Комитет РосСНИО по проблемам энергоресурсоэффективных химических технологий
- Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН
- Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси
- Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий
- Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
- Московский политехнический университет
- Институт системного программирования имени В.П. Иванникова РАН
- Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева
- Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)
- ООО «РН-Сервис» (дочернее Общество ПАО «НК «Роснефть»)

Рабочие языки Симпозиума: русский и английский.
Материалы публикуются в авторской редакции.

ПРОГРАММНЫЙ (НАУЧНЫЙ) КОМИТЕТ МЕЖДУНАРОДНОГО НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО СИМПОЗИУМА «ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТИ, ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОЦЕССОВ И АППАРАТОВ ХИМИЧЕСКОЙ И СМЕЖНЫХ ОТРАСЛЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ», ПОСВЯЩЕННЫЙ 120-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ П. Г РОМАНКОВА (ISTS«EESTE-2024»)

Президент Симпозиума:

Президент Международного и Российского Союзов научных и инженерных общественных объединений,

академик РАН **Гуляев Юрий Васильевич**

Сопредседатели программного (научного) комитета:

Ректор Российского государственного университета имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) профессор

Белгородский Валерий Савельевич

Президент Российского химического общества имени Д.И. Менделеева

академик РАН **Цивадзе Аслан Юсупович**

Президент Российской инженерной академии, член-корреспондент РАН

Гусев Борис Владимирович

Избранный Президент Всемирной Федерации инженерных организаций (WFEO) профессор **Гонг Ке**

Заместитель Президента РАН, член Президиума РАН, член-корреспондент РАН, **Иванов Владимир Викторович**

Член правления РХО имени Д.И. Менделеева, директор Международного института логистики ресурсосбережения и технологической инноватики,

академик РАН **Мешалкин Валерий Павлович**

Директор института системного программирования имени В.П. Иванникова РАН, академик РАН **Аветисян Арутюн Ишханович**

Директор Института общей и неорганической химии имени Н.С.Курнакова РАН, член-корреспондент РАН **Иванов Владимир Константинович**

Учёный секретарь программного (научного) комитета:
профессор РГУ имени А.Н . Косыгина, учёный секретарь Комитета РосСНИО по проблемам энергоресурсоэффективных химических технологий
Кошелева Мария Константиновна
(тел. моб. 8 (926) 355 04 48, e-mail: oxtpaxt@ya.ru).

Информационное обеспечение Симпозиума на сайтах
http://www.eeste.org, http://www.rusea.info,
https://www.chem-com.ru, http://www.rguk.ru, https://etpeb.ru

Состав программного (научного) комитета:

Абиев Р.Ш., проф. (Россия)
Аветисян А.И., академик РАН (Россия)
Акулич А.В., проф. (Беларусь)
Акулич П.В., проф. (Беларусь)
Белгородский В.С., проф. (Россия)
Берентгартен М.Г., проф. (Россия)
Бокова Е.С., проф. (Россия)
Вошкин А.А., чл.-корр. РАН (Россия
Гаряев А.Б., проф. (Россия)
Грунский В.Н., проф. (Россия)
Гуляев Ю.В., акад. РАН (Россия)
Гусев Б.В., чл.-корр. РАН (Россия)
Дорняк О.Р., проф. (Россия)
Друкаренко С.П., д-р (Россия)
Дьяконов С.Г., проф. (Россия)
Жуков В.П., проф. (Россия)
Иванов В.В., чл.-корр. РАН (Россия)
Иванов В.К., чл.-корр. РАН (Россия)
Кильдеева Н.Р., проф. (Россия)
Клинов А.В., проф. (Россия)
Кобраков К.И., проф. (Россия)
Кошелева М.К., проф. (Россия)
Куличихин В.Г., чл.-корр. РАН (Россия)
Кулов Н.Н., проф. (Россия)
Лабутин А.Н., проф. (Россия)
Леонтьев Л.И., акад. РАН (Россия)
Лесовик В.С., чл.-корр. РААСН (Россия)
Липин А.Г., проф. (Россия)
Лукачевский Б.П., д-р. (Россия)
Лысенко А.А., проф. (Россия)
Мажуга А.Г., проф. (Россия)
Макаренков Д.А., д-р (Россия)
Мешалкин В.П., акад. РАН (Россия)
Ольшанская Л.Н., проф. (Россия)
Павлюкевич Н.В., чл.-корр. НАН Р.Беларусь (Беларусь)
Равичев Л.В., проф. (Россия)
Рудобашта С.П., проф. (Россия)
Седляров О.И., проф. (Россия)
Силаков А.В., проф. (Россия)
Сысолятин С.В., чл.-корр. РАН (Россия)
Таранцева К.Р., проф. (Россия)
Федосов С.В., акад. РААСН (Россия)
Флисюк О.М., проф. (Россия)
Фролкова А.К., проф. (Россия)
Хмелёв В.Н., проф. (Россия)
Холькин А.И., акад. РАН (Россия)
Цивадзе А.Ю., акад. РАН (Россия)
Alves-Filho O., prof. (Norway)
Anthony I. Okoh, Prof. (South Africa)
Dang Vu Minh, prof. (Vietnam)
Ditl P., prof. (Czech Reb.)
Gerhardt Ribatski, prof. (Brazil)
Gong K.E., prof. (China)
Kiwi-Minsker Lioubov, prof. (Switzerland)
Levitsky S., prof. (Israel)
Mujumdar Arun S, prof. (Canada, Singapore)
Rieger F., prof. (Czech Reb.)
Ritunesh Kumar, prof. (India)
Tapio Salmi, prof. (Finland)
Ван Синь, проф. (Китай)
Инь Бинь, проф. (Китай, Россия)
Халиков Д.Х., академик НАН Р.Таджикистан (Таджикистан)

ОГЛАВЛЕНИЕ

СЕКЦИЯ 2. «ТЕХНОЛОГИЯ И АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ПРОЦЕССОВ И АППАРАТОВ ХИМИЧЕСКОЙ, НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ, ТЕКСТИЛЬНОЙ, ЛЁГКОЙ, ПИЩЕВОЙ, ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩЕЙ, МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ, МЕДИЦИНСКОЙ, ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ И ДРУГИХ ОТРАСЛЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И АПК»

Г. А. НОСОВ, М. Е. УВАРОВ, Н. П. БАГАУТДИНОВ, М. Ю. ПОПОВА
РАЗДЕЛЕНИЕ ГЕТЕРОАЗЕОТРОПНЫХ СМЕСЕЙ МЕТОДОМ РЕКТИФИКАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕПЛОВЫХ НАСОСОВ 11

Н. М. ПРОТАСОВА, А. А. ПОВОРОВ, А. Г. ЛИПИН, А. А. ЛИПИН
СОРБЦИЯ ИОНОВ АММОНИЯ НА СМЕШАННОМ СЛОЕ ИОНИТОВ 15

К. Р. ТАРАНЦЕВА, К. В. ТАРАНЦЕВ
СТРАТЕГИЯ СОЗДАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕХОДНОЙ ГРУППЫ ДЛЯ ЩЕЛОЧНЫХ ЭТАНОЛЬНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ 19

С. А. САВЕНКО, М. Г. БЕРЕНГАРТЕН
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НОВОЙ КОНСТРУКЦИИ РЕШЕТЧАТОЙ РЕГУЛЯРНОЙ НАСАДКИ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОМАССООБМЕНА 23

А. В. ВЯЗЬМИН, В. М. ФУФАЕВА, Н. И. КАЛГАШКИН
БИОУДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД С ИНКАПСУЛИРОВАННЫМИ МИКРООРГАНИЗМАМИ 28

В. Н. ХМЕЛЁВ, А. В. ШАЛУНОВ, В. А. НЕСТЕРОВ, С. А. ТЕРЕНТЬЕВ, В. А. ШАКУРА
ФОРМИРОВАНИЕ ВИХРЕВЫХ ТЕЧЕНИЙ В НЕОДНОРОДНОМ УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОАГУЛЯЦИИ АЭРОЗОЛЕЙ С РАЗМЕРАМИ 2,5 МКМ 30

Н. А. МИЛЕВСКИЙ, А. В. КОЖЕВНИКОВА, Е. С. УВАРОВА, Д. В. ЛОБОВИЧ, Ю. А. ЗАХОДЯЕВА, А. А. ВОШКИН
МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ TI(IV) В СИСТЕМЕ С ГИДРОФОБНЫМ ГЛУБОКИМ ЭВТЕКТИЧЕСКИМ РАСТВОРИТЕЛЕМ НА ОСНОВЕ ALIQUAT 336 35

К. Г. АНИКЕЕВА, Р. Р. САФИН, Р. З. ХАЙРУЛЛИН
ПОДБОР ОПТИМАЛЬНОГО СОСТАВА ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО КРАХМАЛА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОРАЗЛАГАЕМОЙ ТВЕРДОЙ УПАКОВКИ 39

В. Я. БОРЩЕВ, Т. А. СУХОРУКОВА, ХАМЗА ФАРУР, В. С. МАКАРОВ, Г. В. КОКУНОВ
МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ В КАСКАДНОМ ГРАВИТАЦИОННОМ СМЕСИТЕЛЕ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ДИСКРЕТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ 56

В. П. ДЯЧЕНКО, И. Ю. АЛЕКСАНЯН, Э. П. ДЯЧЕНКО, Б. В. НАБАТОВ
ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И ТЕРМОРАДИАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТОМАТА КАК ОБЪЕКТА ИНФРАКРАСНОЙ СУШКИ 60

А. В. ВЯЗЬМИН, Н. В. ШУМОВА, М. Г. ЛАГУТКИН, О. А. СУЛЯГИНА
ТЕХНОЛОГИЯ И АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБЪЕМНОГО КУЛЬТИВИРОВАНИЯ АЭРОБНЫХ КЛЕТОК В ГИДРОГЕЛЕ 64

Y. MA, Y. BAO, X. KONG, J. TIAN, B. HAN, J. ZHANG, X. CHEN, P. ZHANG, H. WANG, X. DAI, J. LIU, Z. HAN, Q. MA
OPTIMIZATION OF MELANIN EXTRACTION FROM AURICULARIA AURICULA-JUDAE BY RESPONSE SURFACE METHODOLOGY AND ITS ANTIOXIDANT ACTIVITIES IN VITRO 69

О. Р. ДОРНЯК, М. В. ИСАЕВ, М. К. КОШЕЛЕВА, Т. А. НОВИКОВА, А. В. ШАЛУНОВ
ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА КИНЕТИКУ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ КОНВЕКТИВНОЙ СУШКИ ХЛОПКОВОГО ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА 76

О. Р. ДОРНЯК, А. Б. НЕДОНОСКОВ, Е. В. БРЕДИХИНА
БЕЗОПАСНОСТЬ ПЕРСОНАЛА ПРИ РАБОТЕ С УСТАНОВКОЙ ДЛЯ СВЧ-НАГРЕВА БИТУМНО-ПОЛИМЕРНОГО ГЕРМЕТИКА В ДЕФОРМАЦИОННОМ ШВЕ 79

Н. П. ДЯЧЕНКО, Ю. А. МАКСИМЕНКО, Э. П. ДЯЧЕНКО, О. С. ЯКУБОВА
ОСОБЕННОСТИ ИНФРАКРАСНО-КОНВЕКТИВНОЙ СУШКИ ВАРОЧНОГО ОСТАТКА РЫБНОГО ЖЕЛАТИНА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КОРМОВОЙ ПРОДУКЦИИ 84

S. MEI, B. LYGDENOV, J. YANG, Z. HU, X. CHAI, A. GURYEV, V. DEEV
RESEARCH ON THE COMPOSITE DEPOSITION PROCESS AND PERFORMANCE OF GCR15 BEARING STEEL 88

Л. И. ЖМАКИН, Н. М. ШАРПАР
ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАПИЛЛЯРНЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОРИСТЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ 93

И. В. ЗИНОВЬЕВА, Ю. А. ЗАХОДЯЕВА, А. А. ВОШКИН
ЭКСТРАКЦИЯ FE(III) ГИДРОФОБНЫМ ЭВТЕКТИЧЕСКИМ РАСТВОРИТЕЛЕМ ДТМПФК–МЕНТОЛ 99

Н. А. ИВАНЦОВА, Е. Н. КУЗИН
ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ КВАРЦ-ЛЕЙКОКСЕНА В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ КИСЛОТНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ 102

Н. А. ИОНОВ, И. А. КУЗНЕЦОВА
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРЕТНОГО ЭФФЕКТА ДЛЯ СОЗДАНИЯ УДАРНО-ВОЛНОВОЙ ТРУБКИ 106

Г. В. КАЛАШНИКОВ
АПРОБАЦИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ТЕПЛОПОДВОДА ДЛЯ КОНВЕКТИВНОЙ СУШКИ ДИСПЕРСНЫХ И ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ 110

П. С. КАРАБАНОВ, О. Д. МЕЩЕРЯКОВА
ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ФОРМОВАНИЯ НА РАЗМЕРЫ ПОР В ОБУВНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ЭВА 113

А. В. КИСЕЛЬ, Е. В. ЛУПАЧЕВ, А. В. ПОЛКОВНИЧЕНКО, С. Я. КВАШНИН, Н. Н. КУЛОВ
РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ СМЕСИ ПРОДУКТОВ ФТОРИРОВАНИЯ ДЕКАЛИНА ИЛИ НАФТАЛИНА. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ВЫДЕЛЕНИЯ ПЕРФТОР(7-МЕТИЛБИЦИКЛО[4.3.0]НОНАНА), ПЕРФТОР(БУТИЛЦИКЛОГЕКСАНА), ЦИС-ПЕРФТОРДЕКАЛИНА И ТРАНС-ПЕРФТОРДЕКАЛИНА 116

Ю. В. КОЗИН, М. Г. БЕРЕНГАРТЕН
РАЗРАБОТКА НОВОЙ КОНСТРУКЦИИ ЖИДКОСТНОГО ЭКСТРАКТОРА КОЛОННОГО ТИПА 120

О. В. КОЗЛОВА, Р. А. ГРИШИН
ВОДООТТАЛКИВАЮЩАЯ ТКАНЬ С ЭФФЕКТОМ ИК-РЕМИССИИ 124

Н. П. ДЯЧЕНКО, Ю. А. МАКСИМЕНКО, Э. П. ДЯЧЕНКО
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕНЫ ЖЕЛАТИНА ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ РЫБЫ КАК ОБЪЕКТА ИНФРАКРАСНОЙ СУШКИ 126

О. В. КОЗЛОВА, М. В. РАСКАЧНОВА, М. Н. ИОНКИНА
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ 129

М. В. КРОТОВА, А. А. ПОВОРОВ, А. Г. ЛИПИН, А. А. ЛИПИН
РЕГЕНЕРАЦИЯ ОТРАБОТАННОГО ТРАВИЛЬНОГО РАСТВОРА 132

М. С. КОСОВАНОВ, Н. А. ОРЛОВА, Е. И. ДЕМИДОВА, А. А. ЛИПИН
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА СУШКИ БИОМАССЫ 135

А. Н. МАЛЬЦЕВ, А. А. ЛАЗАРЕВ, М. В. ТОРОПОВА
ТЕПЛОПЕРЕНОС В СТЕКЛОПЛАСТИКЕ, ИСПОЛЬЗУЕМОМ ДЛЯ СОЗДАНИЯ УСТРОЙСТВА В ЦЕЛЯХ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЛАНДШАФТНОГО ПОЖАРА 138

Л. И. ЖМАКИН, Н. М. ШАРПАР
МОДИФИЦИРОВАННЫЙ НЕСТАЦИОНАРНЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ 142

А. Н. НЕМКОВ, Д. Д. ГАЛИЕВА, Е. В. ПЕТУХОВА
ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ГРАВИТАЦИОННОЙ СЕПАРАЦИИ ПЛАСТОВОЙ ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ (НЕФТЯНОГО ФЛЮИДА) 146

Д. К. ПАНКЕВИЧ
ОЦЕНКА КАЧЕСТВА МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОДЕЖДЫ . 149

Д. С. ПЕКШЕВ, А. Н. ПАХОМОВ, Н. Ц. ГАТАРОВА, Ю. В. ПАХОМОВА
К ВОПРОСУ ВЫБОРА МОДЕЛЬНОЙ ПЕНЫ ДЛЯ ПОИСКА СПОСОБОВ ПЕНОСЕПАРАЦИИ В ПРОЦЕССЕ ОТГОНКИ ИЗОБУТАНОЛА 154

А. В. ПОЛКОВНИЧЕНКО, Е. И. КОВАЛЕВА, Т. В. ЧЕЛЮСКИНА, А. В. КИСЕЛЬ, С. Я. КВАШНИН, Е. В. ЛУПАЧЕВ
ПОЛУЧЕНИЕ И ОЧИСТКА 2,2,3,3,4,4,4-ГЕПТАФТОР-1-БУТИЛАЦЕТАТА МЕТОДОМ РЕАКЦИОННОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ 157

В. О. СТРЕЛЬНИКОВА, Ю. А. ТАРАН, В. М. ФУФАЕВА
ПОДБОР СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНОГО УДОБРЕНИЯ С НАПОЛНИТЕЛЕМ ИЗ ФОСФОГИПСА 162

Г. И. ХАЗАНОВ, М. А. АПАРУШКИНА
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ PH СРЕДЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРЕССОВЫХ СУКОН, АППРЕТИРОВАННЫХ СМОЛОЙ КНИТЕКС 167

Ю. А. ТАРАН, В. М. ФУФАЕВА, В. О. СТРЕЛЬНИКОВА, Д. С. СТЕПАНОВА
ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ, ОБЛАДАЮЩИХ ПРОЛОНГИРОВАННЫМ ЭФФЕКТОМ 170

Г. И. ХАЗАНОВ, М. А. АПАРУШКИНА
АНАЛИЗ КИНЕТИКИ ВЫМЫВАНИЯ ПОЛИМЕРА И КРАСИТЕЛЯ ИЗ СУКНА И МОДЕЛЬНЫХ ПЛЕНОК 174

А. В. ШАЛУНОВ, В. А. НЕСТЕРОВ, Д. В. ГЕННЕ, Р. С. ДОРОВСКИХ
РАСПЫЛЕНИЕ ЖИДКОСТИ ПУТЕМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО И УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ 177

О. В. КОЗЛОВА, Д. Р. ГОРБАНЕВА, Е. А. ГОРБАНОВ
ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА СУБЛИМАЦИОННОЙ ПЕЧАТИ ПО ПАРААРАМИДНЫМ ТКАНЯМ 182

Н. В. ДЕРЮГИН, Е. С. БОРОДИНА, М. П. ТЮРИН, В. М. ТОКАРЕВ, И. М. МАРОВ
ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛООБМЕНА В СИСТЕМАХ ЗАМКНУТОГО КОНТУРА ОХЛАЖДЕНИЯ..... 185

FUQIANG ZHANG, LIJUAN HOU
DEVELOPMENT AND APPLICATION OF LARGE CAPACITY CONDENSING GAS-FIRED HOT WATER BOILER 189

Н. В. ДЕРЮГИН, Е. С. БОРОДИНА, М. П. ТЮРИН, К. С. МАРОВА
СТРУЙНЫЕ ТРАНСФОРМАТОРЫ ТЕПЛОТЫ 196

В. Н. ХМЕЛЁВ, А. В. ШАЛУНОВ, М. К. КОШЕЛЕВА, С. А. ТЕРЕНТЬЕВ, И. А. МАНЯХИН, В. А. НЕСТЕРОВ
ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ СУШКИ ТЕКСТИЛЬНОЙ ВАТЫ..... 201

Е. В. ОТРУБЯННИКОВ, К. А. МАРКОВА, М. В. ТЕРЕХОВА
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ КРИТЕРИЕВ ДЛЯ СРАВНЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ЛОПАСТЕЙ ОСЕВЫХ ВЕНТИЛЯТОРОВ 205

КРУГЛЫЙ СТОЛ «СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРЕПОДАВАНИЯ ИНЖЕНЕРНЫХ ДИСЦИПЛИН В ТЕХНИЧЕСКИХ УНИВЕРСИТЕТАХ РОССИИ, КИТАЯ И ДРУГИХ СТРАН»

C. YU, E. YANG, L. ZHAO, Y. MA, Z. WANG
GUIDING PLATFORM CONSTRUCTION AND NURTURING PRACTICE OF ENGINEERING AND TECHNICAL TALENT TRAINING FOR PROFESSIONAL TRANSFORMATION AND UPGRADING..... 209

LIU FANG, TIAN FENG, LI XIN, LIN LIN
PERSONALIZED RECOMMENDATION METHOD OF ONLINE LEARNING RESOURCES BASED ON LEARNER MODE 219

Z. WANG, Q. CHENG, W. SUN
PRACTICE STRATEGIES FOR CATEGORIZATION TRAINING OUTSTANDING ENGINEERS IN THE NEW ERA UNDER THE SYNERGISTIC PERSPECTIVE OF INTEGRATION OF SCIENCE-EDUCATION AND INDUSTRY-EDUCATION 233

TIELIANG LIU, XIUQIN WU
RESEARCH ON THE IMPLEMENTATION PATH OF IDEOLOGICAL AND POLITICAL CONSTRUCTION OF COLLEGE PROGRAMMING CURRICULUM BASED ON SYNERGISTIC EFFECTS..... 239

XIUQIN WU, TIELIANG LIU
EXPLORATION AND PRACTICE OF BLENDED TEACHING MODE OF ONLINE AND OFFLINE IN PROGRAMMING COURSE TEACHING UNDER THE PERSPECTIVE OF NEW ENGINEERING 245

JIANHUA CHENG, JIANAN MA
INDEPENDENT TRAINING OF OUTSTANDING ENGINEER TO SUPPORT THE CONSTRUCTION OF MANUFACTURING POWER — EXPLORATION OF DEEPENING THE REFORM OF PROFESSIONAL DEGREE POSTGRADUATE EDUCATION IN LONGJIANG POLYTECHNIC INSTITUTE OF HARBIN ENGINEERING UNIVERSITY..... 251

СЕКЦИЯ 2. «ТЕХНОЛОГИЯ И АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ПРОЦЕССОВ И АППАРАТОВ ХИМИЧЕСКОЙ, НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ, ТЕКСТИЛЬНОЙ, ЛЁГКОЙ, ПИЩЕВОЙ, ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩЕЙ, МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ, МЕДИЦИНСКОЙ, ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ И ДРУГИХ ОТРАСЛЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И АПК»

УДК 66.048.3-932.2 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-11-14

РАЗДЕЛЕНИЕ ГЕТЕРОАЗЕОТРОПНЫХ СМЕСЕЙ МЕТОДОМ РЕКТИФИКАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕПЛОВЫХ НАСОСОВ
SEPARATION OF HETEROAZEOTROPIC MIXTURES BY RECTIFICATION USING OF HEAT PUMPS

Геннадий Алексеевич Носов, Михаил Евгеньевич Уваров, Никита Павлович Багаутдинов, Мария Юрьевна Попова
Gennady A. Nosov, Mikhail E. Uvarov, Nikita P. Bagautdinov, Maria Y. Popova

МИРЭА — Российский технологический университет, Россия, Москва
MIREA—Russian Technological University, Russia, Moscow
(e-mail: nosovga@mail.ru, uvamikhail@yandex.ru, bagautdinov.nikita@yandex.ru, maria-popova2020@mail.ru)

Аннотация: Рассмотрен ряд вариантов разделения бинарных гетероазеотропных смесей методом ректификации с использованием тепловых насосов открытого и закрытого типа. Показано, что применение таких насосов позволяет существенно повысить энергоэффективность и снизить стоимость разделения.

Abstract: A number of options for separating binary heteroazeotropic mixtures by rectification using open and closed type heat pumps were considered. It is shown that the use of such pumps can significantly increase energy efficiency and reduce the cost of separation.

Ключевые слова: ректификация; гетероазеотропные смеси; тепловые насосы; стоимость разделения.

Keywords: rectification; heteroazeotropic mixtures; heat pumps; cost of separation.

Как известно [1], разделение смесей веществ методом ректификации является довольно энергозатратным процессом. Существенно повысить его энергоэффективность можно, используя различные тепловые насосы [2-4]. Однако данный процесс применительно к разделению гетероазеотропных смесей практически не исследован.

При разделении бинарных гетероазеотропных смесей обычно используются две ректификационных колонны [1]. При этом исходные смеси обычно подаются на разделение в парообразном состоянии. Поэтому теплоту конденсации исходных смесей с помощью тепловых насосов можно использовать для обогрева кубов одной или обеих колонн. С помощью тепловых насосов можно также производить испарение разделяемых смесей в кубах ректификационных колонн, используя теплоту конденсации паров, отводимых из колонн. В зависимости от состава паров исходных смесей при использовании тепловых насосов возможен целый ряд вариантов разделения, основные из которых были нами теоретически проанализированы для случаев применения компрессионных тепловых насосов открытого и закрытого типов.

Диаграммы паро-жидкостного равновесия бинарных гетероазеотропных смесей компонентов Б и В обычно имеют вид, показанный на рис.1. В областях концентраций $x < x_{НБ}$ и $x > x_{НВ}$ при конденсации паров образуются гомогенные жидкие фазы. В областях

концентраций $x_{НБ} < x < x_{НВ}$ конденсация паров сопровождается образованием двух жидких фаз состава $x_{НБ}$ и $x_{НВ}$. При этом состав паровой фазы $y_А$ постоянный [1].

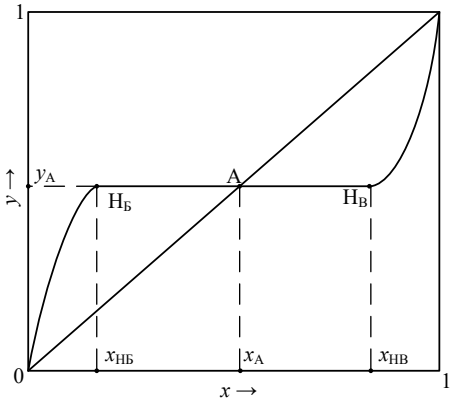


Рисунок 1 — Диаграмма равновесия «жидкость-пар» для гетероазеотропных смесей.

На рис. 2 показан вариант разделения гетероазеотропной смеси состава $x_F < x_{БН}$ с применением теплового насоса открытого типа, в котором обогрев одной из колонн $Р_Б$ осуществляется с использованием теплоты, выделяющейся при конденсации исходной смеси F. Повышение температурного потенциала потока F до требуемого уровня осуществляется путём сжатия паров F от давления p_1 до давления p_2 компрессором К. Затем сжатые пары исходной смеси подаются в качестве нагревающего агента в куб ректификационной колонны $Р_Б$, где они конденсируются. В результате этого производится испарение разделяемой смеси. Выходящий из куба колонны конденсат исходной смеси проходит через дроссельный вентиль ДВ. При этом его давление изменяется от p_2 до p_1. Далее, смесь F подается на разделение в колонну $Р_Б$. Пары дистиллятов $D_Б$ и $D_В$, как и при обычном разделении конденсируются в конденсаторах $К_Б$ и $К_В$, а затем подаются на расслаивание в деконтатор Д. Обогрев колонны $Р_В$ для выделения компонента В в данном случае осуществляется обычным способом с использованием греющего пара. Для балансировки тепловых потоков (теплоты, выделяющейся при конденсации сжатых паров исходной смеси, и необходимого тепла для испарения исходной смеси в кубе колонны $Р_Б$) на линии подачи сжатой исходной смеси предусмотрен компенсирующий теплообменник $Т_К$. В случае, если теплосодержание паров сжатой исходной смеси больше, чем требуется для обогрева куба колонны $Р_Б$, то в теплообменнике $Т_К$ отводится избыточное тепло $Q_Т$. Если же количества тепла, выделяющегося при конденсации паров F не достаточно, то с помощью теплообменника $Т_К$ можно осуществить подвод недостающего тепла.

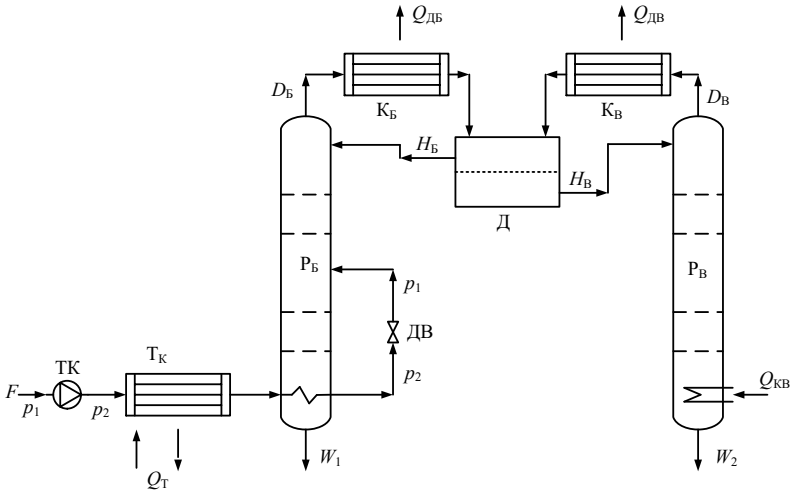


Рисунок 2 — Принципиальная схема разделения гетероазеотропной смеси с использованием теплового насоса открытого типа для обогрева колонны $Р_Б$ ($x_F > x_{НБ}$).

Если исходная смесь находится в диапазоне $x_F > x_{НБ}$, то теплота её конденсации с помощью теплового насоса может быть использована для обогрева колонны $Р_В$. Обогрев же колонны $Р_Б$ будет осуществляться с использованием греющего пара. В случае, когда исходная смесь находится в диапазоне $x_{НБ} < x_F < x_{НВ}$, она после сжатия её компрессором может быть использована для обогрева куба одной из ректификационных колонн, а после конденсации она направляется на стадию деконтации. При конденсации сжатых паров исходной смеси часто имеет место выделение довольно большого количества тепловой энергии, используя которую, можно производить обогрев обеих ректификационных колонн. Возможет также ряд вариантов разделения, в которых обогрев кубов колонны осуществляется за счёт теплоты конденсации сжатых паров дистиллята, выходящих из ректификационных колонн $Р_Б$ и $Р_В$.

На рис. 3 показан один из вариантов разделения гетероазеотропной смеси с применением теплового насоса закрытого типа. В контуре циркуляции теплового насоса циркулирует промежуточный теплоноситель G_X, который нагревается (испаряется) за счёт конденсации исходной смеси F в межтрубном пространстве испарителя И. Далее, происходит повышение температурного потенциала потока воды до требуемого уровня путём сжатия паров теплоносителя от давления p_1 до давления p_2 компрессором ТК. Затем сжатые пары теплоносителя подаются в качестве нагревающего агента в куб ректификационной колонны $Р_Б$, где они конденсируются. В результате этого производится испарение разделяемой смеси. Выходящий из куба колонны конденсат теплоносителя проходит через дроссельный вентиль ДВ. При этом его давление изменяется от давления p_2 до p_1. После конденсации исходная смесь F вместе с конденсатами $D_Б$ и $D_В$ подаются на расслаивание. Для балансировки тепловых потоков на линии подачи исходной смеси предусмотрен компенсирующий теплообменник $Т_К$.

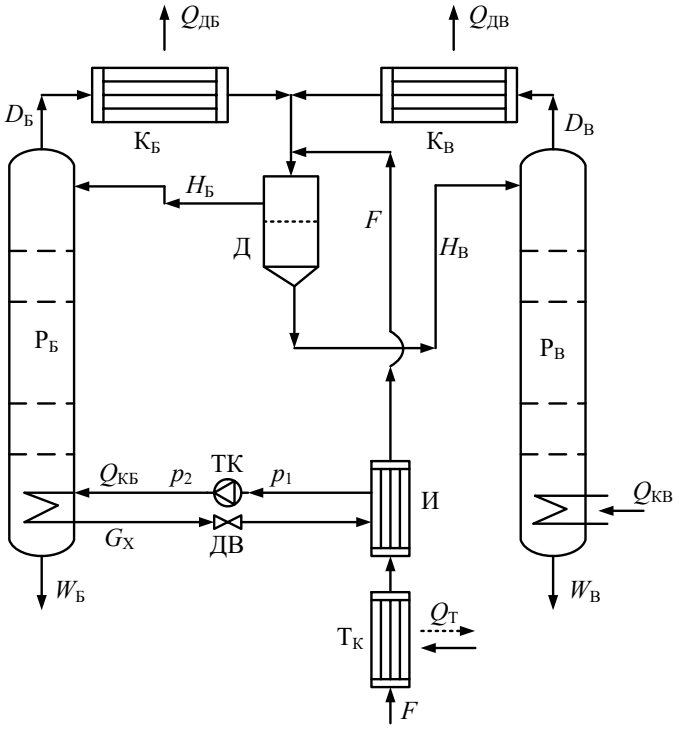


Рисунок 3 — Принципиальная схема разделения с использованием теплового насоса закрытого типа для обогрева колонны $Р_Б$ за счёт теплоты исходной смеси ($x_{НБ} < x_F < x_{НВ}$).

Закрытые тепловые насосы могут также применяться для обогрева кубов ректификационных колонн за счёт теплоты конденсации паров дистиллятов $D_Б$ и $D_В$.

Анализ рассматриваемых вариантов процесса разделения гетероазеотропных смесей с использованием тепловых насосов проводился нами применительно к разделению смеси вода – н-бутанол. Для данной смеси температуры кипения исходных компонентов при давлении p = 0,1 *МПа* составляют: $t_Б$ = 117,5 ^oC, $t_В$ = 100 ^oC, а температура кипения гетероазеотропа равна

$t_А = 92{,}9\ ^oC$ [5, 6]. В области концентраций смеси от $x_Б = 16{,}8\ \%\ B$ до $x_В = 90{,}7\ \%\ B$ при кипении данной смеси имеет место образование двух жидких фаз. При этом концентрация паров $y_А$ составляет 43,2 *% B*.

Расчёт материальных и тепловых потоков для различных вариантов разделения производили, используя соответствующие зависимости, полученные на базе уравнений материального и теплового балансов основных стадий разделения [1]. При этом было принято, что производительность установки составляет F = 1000 кг/ч. Состав конечных кубовых продуктов разделения $W_В$ и $W_Б$ соответственно был равен $x_{WВ} = 98\ \%\ B$ и $x_{WБ} = 2\ \%\ B$, а температура исходной смеси составляла $t_F = 120\ ^oC$. Температуры кипения смесей в областях $0 < x_F < x_{НБ}$ и $x_{НВ} < x_F < 1$, а также составы паровой фазы были установлены, используя диаграмму равновесия фаз для расслаиваемой смеси [5]. Теплофизические характеристики жидких и паровых смесей (плотности, теплоёмкости, энтальпии и др.) рассчитывали с использованием соответствующих уравнений аддитивности.

При расчёте тепловых насосов было принято, что разность температур потоков, участвующих в теплообмене, составляет $\Delta t = 10\ ^oC$. Зная температуры этих потоков, были установлены давления сжимаемых паров p_1 и p_2, а также произведён расчёт мощности компрессоров тепловых насосов. В вариантах разделения с применением закрытого теплового насоса в качестве промежуточного теплоносителя G_X была использована вода.

В качестве критерия эффективности рассматриваемых вариантов разделения нами была использована стоимость энергетических затрат, связанных с процессами нагрева, охлаждения, испарения и конденсации потоков разделяемых смесей, а также затрат электроэнергии на сжатие паровых потоков компрессорами тепловых насосов. При этом было принято, что стоимость паровой энергии составляет 3 *руб/кВт·ч*, стоимость электрической энергии 7 *руб/кВт·ч*, стоимость охлаждающей воды 20 *руб/м*^{3}.

Проведённые расчёты показали, что при проведении процесса ректификации гетероазеотропных смесей различного состава с использованием тепловых насосов энергетические затраты на процесс разделения значительно (на 20÷60 %) ниже, чем при проведении обычной ректификации. Это связано с тем, что при использовании тепловых насосов существенно снижаются расходы тепловой энергии на обогрев кубов ректификационных колонн $Q_{КБ}$ и $Q_{КВ}$. Снижаются также расходы охлаждающей воды, необходимой для конденсации паров исходной смеси F и паров дистиллятов $D_Б$ и $D_В$. Следовательно, можно сделать вывод, что процесс ректификации с применением тепловых насосов является более эффективным. Он позволяет существенно повысить рентабельность производства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А., и др. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. Санкт-Петербург: Лань, 2023. 1792 с.

2. Янтовский Е.И., Левин Л.А. Промышленные тепловые насосы. М.: Энергоиздат, 1989. 128 с.

3. Захаров М.К., Носов Г.А., Мясоеденков В.М. Применение тепловых насосов в процессах химической технологии // Учёные записки МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2002, Вып. 6, С. 55-63.

4. Wang Ping, Xie Changfang, Xu Shiming, Ge Yulin. Study of direct compression heat pump energy-saving tehnology // Science and Endineering. 2012. V.12. Part A. P. 394-399.

5. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между паром и жидкостью. Том 1. М.-Л.: Наука, 1966. 640 с.

6. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка, 1987. 833 с.

УДК 544.726 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-15-18

СОРБЦИЯ ИОНОВ АММОНИЯ НА СМЕШАННОМ СЛОЕ ИОНИТОВ
SORPTION OF AMMONIUM IONS ON A MIXED IONITE LAYER

Наталья Михайловна Протасова*, Александр Александрович Поворов*, Александр Геннадьевич Липин, Андрей Александрович Липин****
Natalya M. Protasova*, Aleksandr A. Povorov*, Aleksandr G. Lipin, Andrey A. Lipin****

** ООО «Баромембранная технология», Россия, Владимир*
** LLC "Baromembrane technology", Russia, Vladimir*
(e-mail: gip2@vladbmt.ru)
*** Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново*
*** Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Russia, Ivanovo*
(e-mail: lipin_aa@isuct.ru)

Аннотация: Изучены закономерности сорбции ионов аммония из модельных растворов и реальных сточных вод смесями ионообменных смол марок Токем-150 и Токем-800. Определены значения сорбционной емкости смесей ионитов.

Abstract: The regularities of the sorption of ammonium ions from model solutions and real wastewater by mixtures of ion-exchange resins of Tokem-150 and Tokem-800 brands have been studied. The values of the sorption capacity of ionite mixtures were determined.

Ключевые слова: ионный обмен, ионы аммония, иониты, сточные воды.

Keywords: ion exchange, ammonium ions, ionites, waste water.

Основными источниками антропогенного загрязнения водных объектов ионами аммония являются промышленные и бытовые сточные воды, полигоны твердых бытовых отходов, стоки с сельскохозяйственных угодий. Избыточное содержание азота приводит к эвтрофикации водных бассейнов, нарушению экологического равновесия и снижению качества воды, что представляет собой актуальную экологическую проблему [1].

Сточные воды полигонов твердых бытовых отходов (ТБО), так называемые фильтраты, являются одним из основных источников загрязнения аммонием. Концентрация аммония в фильтратах полигонов зависит от времени их эксплуатации и может достигать тысяч миллиграмм. Фильтраты полигонов также содержат и другие токсичные компоненты: сульфиды, ионы тяжелых металлов, трудноокисляемые органические вещества, соли.

Для удаления ионов аммония из воды могут быть использованы сорбционные и ионообменные процессы, окисление, биофильтрация и обратный осмос [2 - 5]. Можно полагать, что в зависимости от концентрации аммонийного азота в исходной системе, задача по его снижению до норм ПДК решается путем разработки комбинированных схем, включающих ряд вышеперечисленных методов.

Имеющиеся литературные данные указывают на высокую эффективность использования синтетических ионообменных смол при относительно небольшой начальной концентрации ионов аммония в воде (~ 50 мг/л) [6, 7], т.е. на заключительной стадии процесса очистки сточных вод. Применение ионообменных фильтров на стадии доочистки позволяет удалять ионы аммония до норм сброса воды в водоемы рыбохозяйственного назначения – 0,5 мг/л.

Цель настоящего исследования заключалась в определении рациональных технологических параметров процесса ионообменного удаления аммония. В работе использовали синтетические ионообменные смолы марок Токем-150 и Токем-800.

Для получения чистой воды необходимо исключить обратимость реакций ионного обмена. Это достигается с помощью смешанного слоя ионитов, когда в одном реакторе в перемешанном состоянии находятся катионит и анионит. Благодаря очень близкому соседству

положительно и отрицательно заряженных ионитов в смеси, состоящей из сильнокислотного катионита и сильноосновного анионита, практически одновременно протекают реакции, которые в сумме обеспечивают необратимость процесса, трудно достигаемую при раздельном ионировании. Выбор оптимального соотношения катионита и анионита является актуальной задачей.

Для приготовления модельных растворов, содержащих ионы аммония, применяли Государственный стандартный образец ГСО 7786-2000 и обессоленную воду марки А. Определение концентрации ионов аммония в растворах проводилось спектрофотометрическим методом, основанным на способности ионов аммония образовывать окрашенное в желто-коричневый цвет соединение с реактивом Несслера.

Для изучения сорбции ионов $NH4^+$ использовали метод ограниченного объема при соотношении твердой и жидкой фаз 0,5:200 (г/мл). Исследования проводились при начальных концентрациях ионов аммония 5-50 мг/л.

Сорбционное равновесие изучали при температуре 20-22°С в статических условиях методом переменных концентраций. Для этого навеску воздушно-сухого сорбента массой 0,5 г заливали 200 мл раствора, содержащего ионы NH4+. Для анализа на содержание ионов аммония отбирали надосадочную жидкость, образовавшуюся после фазового разделения.

Сорбционную емкость образцов определяли как:

$$S = (c_0 - c)\frac{V}{M}, \quad (1)$$

где S – сорбционная емкость образца, мг/г; V – объем раствора; c_0 и c – начальная и равновесная концентрации ионов аммония в растворе соответственно, мг/л; m – масса сорбента, г.

Изучена сорбция ионов аммония смесями сильнокислотного сульфокатионита Токем-150 в натриевой форме и сильноосновного анионита Токем-800 в хлор форме. В качестве модельного использовался раствор 0,015 % хлорида аммония (NH_4 - 50мг/л) в воде марки А (ОСТ 11.029.003-80). Эксперименты проводились в статических условиях. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Зависимость обменной емкости по аммонию от содержания анионита в смеси

Содержание анионита в смеси C_A, %	Емкость смеси смол по аммонию, мг-экв/г	pH смеси после ионирования
0	0,60	8,7
15	0,62	8,3
30	0,76	6,5
50	0,39	6,0
70	0,21	5,2
90	0,13	4,87

При увеличении содержания анионита емкость смеси возрастает в интервале 0-30 %, проходит через максимум 0,76 мг-экв/г, с последующим уменьшением до 0,13 мг-экв/г при 90 % содержании анионита. Значение pH ионированного раствора уменьшается с 8,7 до 4,87 при увеличении содержания анионита в смеси с 0 до 90 %. Концентрация ионов аммония в ионированной (очищенной) воде во всех экспериментах не превышала 0,05 мг/л. Изменение pH при ионировании может быть объяснено различными константами диссоциации катионитов и анионитов смеси (pKк-1-2, pKан-3-4). Оптимальным содержанием анионита в смеси по обменной емкости и значения pH ионированной воды было выбрано 30 %.

При выбранном содержании анионита (30 %) была определена величина равновесной сорбции ионов аммония *S*. Интервал концентраций аммония *C* в исходной воде соответствует значениям, получаемым после второй ступени осмоса на реальных водах полигонов ТБО. Полученные результаты представлены на рисунке 1.

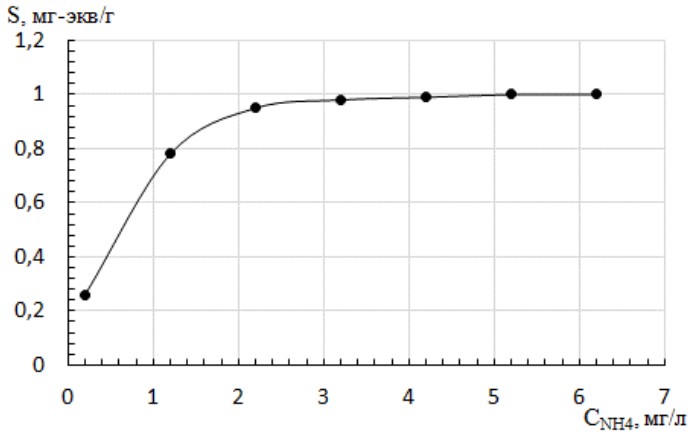


Рисунок 1 — Изотерма сорбции ионов аммония на смеси анионита и катионита в отношении А:К=3:7

Экспериментальные данные хорошо описываются изотермой сорбции Ленгмюра (2), что иллюстрирует график рисунка 2.

$$S = S_{\infty} \cdot \frac{K \cdot C_{NH_4}}{1 + K \cdot C_{NH_4}}, \qquad (2)$$

где S_{∞} — предельная адсорбция; K — константа адсорбционного равновесия.

Путем математической обработки экспериментальной изотермы сорбции получены значения коэффициентов уравнения Ленгмюра: S_{∞}=1,0963, K=2,0615.

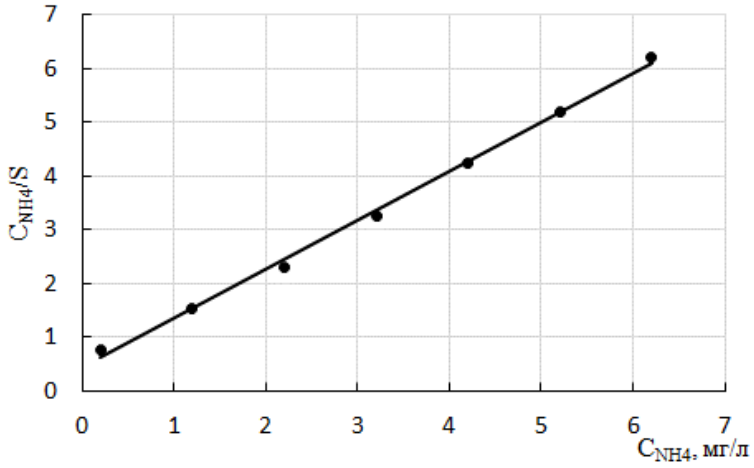


Рисунок 2 — Линеаризованная изотерма сорбции ионов аммония смесью ионитов с соотношением А:К=3:7

Декантированные воды, после обработки смесью ионитов с различным содержанием анионита подвергались натрий катионированию в статическом режиме. Результаты представлены на рисунке 3.

При увеличении содержания анионита C_A в смеси смол закономерно увеличивается концентрация аммония C_{NH4} в катионированной воде, что связано с уменьшением количества катионной смолы. Значение pH уменьшается, приближаясь к нижнему значению pH, соответствующему нормам сброса воды в водоемы рыбохозяйственного назначения.

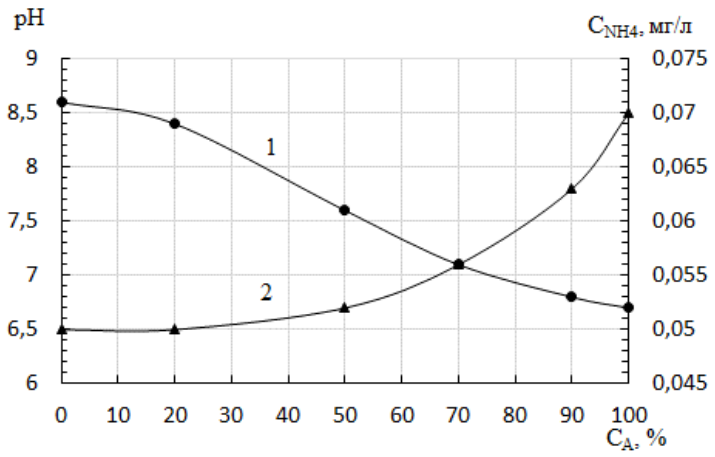


Рисунок 3 — Зависимость концентрации аммония (2) и значения pH катионированного фильтрата (1) смеси смол от содержания анионита в смеси

Заключение

Проведенные исследования сорбции ионов аммония смесями ионообменных смол марок Токем-150 и Токем-800 позволили установить рациональное соотношение анионообменной и катионообменной смолы А:К=3:7. Получена изотерма сорбции ионов аммония указанной смесью ионитов. Показана возможность получения очищенной воды с содержанием ионов аммония и показателем pH, соответствующих экологическим нормам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang M., Zhang H., Xu D., Han L., Niu D., Tian B., Zhang J., Zhang L., Wu W. Removal of ammonium from aqueous solutions using zeolite synthesized from fly ash by a fusion method // Desalination. 2011. V. 271. P. 111 – 121.

2. Пригун И.В., Краснов М.С. Технологии удаления аммиака // Водоочистка, водоподготовка, водоснабжение. 2009. № 8. С. 36 - 41.

3. Самбурский Г.А. Эколого-экономические аспекты выбора технологии удаления аммиака (аммонийного азота) из воды, предназначенной для локального питьевого водоснабжения // Вестник МИТХТ. 2010. 5. № 5. С. 106 - 110.

4. Смирнова Н.Н., Зенева Т.С. Физико-химические методы удаления из сточных вод свободного аммония, аммонийсодержащих солей и органических комплексов // Вода: химия и экология. 2014. № 7. С. 31 – 37.

5. Кац Э.М. Сорбция аммония из поверхностной воды на клиноптилолите, модифицированном полиэтиленимином // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. Вып. 2. С. 194 – 201.

6. Miladinovic N., Weatherley L., Lopez-Ruiz J. Ammonia removal from saline wastewater by ion exchange // Water, air and soil pollution. 2004. № 4. P. 169 - 177.

7. Li H., Li Y. Выбор катионообменных смол для очистки сточных вод // J. Chem. Ind. And Eng. 2008. 59. № 9. P. 2339 – 2345.

УДК 544.653:620.193.01 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-19-23

СТРАТЕГИЯ СОЗДАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕХОДНОЙ ГРУППЫ ДЛЯ ЩЕЛОЧНЫХ ЭТАНОЛЬНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
STRATEGY FOR CREATION OF CATALYSTS BASED ON TRANSITION GROUP METALS FOR ALKALI ETHANOL FUEL CELLS

Клара Рустемовна Таранцева*, Константин Валентинович Таранцев**
Klara R. Tarantseva*, Konstantin V. Tarantsev**

**Пензенский государственный технологический университет, Россия, Пенза*
** Penza State Technological University, Russia, Penza*
(email: krtar2018@bk.ru)
*** Пензенский государственный университет, Россия, Пенза*
*** Penza State University, Russia, Penza*
(email: kvtar@bk.ru)

Аннотация: Рассмотрена стратегия создания эффективных катализаторов для спиртовых топливных элементов и проанализированы основные мировые тренды. Предложены собственные технические решения для низкотемпературных щелочных этанольных безмембранных топливных элементов.

Abstract: The strategy for creating effective catalysts for alcohol fuel cells is considered and the main global trends are analyzed. Own technical solutions for low-temperature alkaline ethanol membraneless fuel cells have been proposed.

Ключевые слова: катализаторы, неплатиновые, топливные элементы, безмембранные, этанол

Key words: catalysts, non-platinum, fuel cells, membraneless, ethanol

Обеспечение устойчивого энергоснабжения высокотехнологичных производств и ответственных потребителей невозможно без систем резервирования энергии и использования дополнительных источников тока. В качестве них в последние годы, все чаще рассматриваются топливные элементы, поскольку они автономны, долговечны и в отличие от других накопителей энергии не зависят от внешних условий и не требуют подзарядки.

Работа спиртовых топливных элементов основана на прямом преобразовании энергии химической реакции окисления спирта в электрическую, минуя процессы горения. Они выгодно отличаются от аккумуляторов и перезаряжаемых батарей, в составе которых содержатся свинец, ртуть, кадмий, литий и др. вредные вещества. Так, например, продуктами окисления этанола в щелочных топливных элементах являются вода и углекислый газ, которые не наносят вред окружающей среде, а сам этанол воспроизводится из растительного сырья, т.е. является возобновляемым источником энергии. Поэтому топливные элементы на основе этанола являются перспективными.

В последние годы исследования в области топливных элементов имеют два ярко выраженных тренда: 1) замена электролитов на основе ионов металлов на органические окислительно-восстановительные системы; 2) использование катализаторов на основе металлов переходной группы и их оксидов и гидроксидов, взамен дорогостоящих катализаторов на основе платины, палладия и их сплавов.

При этом органические электролиты на водной основе считаются наиболее перспективными электролитами для достижения безопасного и недорогого хранения энергии [1]. В этом направлении существует две основные стратегии: 1) микрожидкостные проточные батареи, использующие ламинарные потоки электролитов с топливом и окислителями, и 2) двухфазные батареи, использующие несмешивающиеся окислительно-восстановительные

электролиты, разделенные по термодинамическим причинам [2]. Мощность первых ограничена малыми скоростями потока, необходимыми для поддержания ламинарного потока и уменьшения перемешивания электролита, перекрестным загрязнением и саморазрядом реагентов, низким КПД и др. В связи с этим разработка безмембранных батарей, не ограниченных рамками микро масштабного проектирования, и основанных на несмешиваемости окислительно-восстановительных электролитов, актуальна.

В рамках данной концепции нами разработан новый тип безмембранных топливных элементов на основе несмешивающихся жидкостей (рис.1).

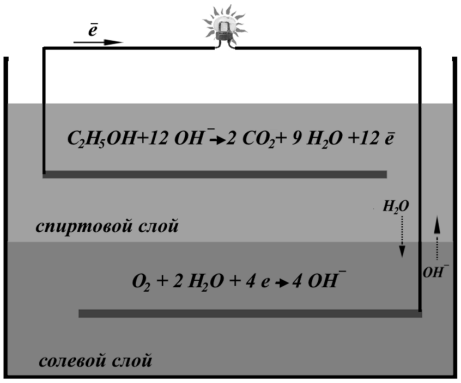


Рисунок 1 — Схема работы безмембранного этанольного щелочного топливного элемента

В них используют две несмешивающиеся жидкости, проводящие протоны и/или гидроксид-ионы. В этом случае самопроизвольно поддерживается стационарная граница раздела фаз, которая выполняет роль виртуальной мембраны. Благодаря отсутствию мембраны предложенные топливные элементы лишены всех недостатков проточных топливных элементов. Они просты по конструкции, могут иметь большие размеры и благодаря этому высокую мощность; работают в стационарном режиме, с периодическим добавлением/заменой топлива [3,4]. В качестве топлива в предложенном топливном элементе используется этанол, ввиду его неоспоримых преимуществ перед другими видами топлива. В качестве других компонентов системы выступают K_2CO_3, K_3PO_4, KOH и др.

На аноде происходит окисление этанола (1) гидроксидом OH-, диффундирующим из солевого слоя в результате реакции восстановления кислорода на катоде (2)

$$C_2H_5OH + 12OH^- \rightarrow 2CO_2 + 9H_2O + 12\,e^-, \quad E_a^0 = -0{,}74\ В \qquad (1)$$

$$3O_2 + 6H_2O + 12e^- \rightarrow 12OH^-, \quad E_к^0 = 0{,}40\ В \qquad (2)$$

Электроны, образовавшиеся, в ходе реакции (1) проходят через внешнюю электрическую нагрузку и попадают на катод. Вода, образующаяся в результате реакции (1) поступает в солевой слой и участвует в реакции восстановления кислорода (2). Электрический ток, полученный в ходе прохождения реакций (1) и (2), может быть использован для приведения в действие внешнего устройства, подсоединенного к топливному элементу (например, лампочки). Общую реакцию в этанольном топливном элементе можно описать уравнением (3):

$$C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O, \qquad E^0 = 1{,}14\ В \qquad (3)$$

Для прохождения реакций окисления спирта и восстановления кислорода необходимы эффективные катализаторы. Разработку катализаторов для промышленного применения необходимо проводить с учетом того, что они должны быть эффективными, долговечными, экологичными, и основаны на доступных химических элементах. Поскольку в настоящее время во всем мире остро стоит вопрос глобальной энергетической безопасности и создания устойчивых технологий, основанных на собственных ресурсах, при разработке и внедрении новых систем накопления энергии следует применять материалы, исключающие геополитические риски.

В последние годы достигнут заметный прогресс в разработке новых эффективных катализаторов для спиртовых топливных элементов на основе металлов переходной и постпереходной группы. Доказано, что в щелочных средах эти катализаторы во многих случаях не только не уступают катализаторам, созданным на основе металлов платиновой группы, но и превосходят их по селективности и долговечности.

Повысить эффективность катализаторов [5] можно за счет увеличения количества активных центров и за счет повышения собственной активности каждого активного центра, путем создания определенной макро- и микроструктуры катализатора.

Для улучшения реакции окисления этанола проводят контролируемое легирование металлов в катализаторах [6]. Установлено, что никель является перспективным элементом в составе катализаторов, поскольку он подвержен поверхностному окислению и склонен к образованию NiOOH, способствующему окислению CO, адсорбированного на поверхности в процессе окисления этанола [7]. Соединения никеля (NiOxHy) проявляют высокую каталитическую активность в реакции окисления этанола и могут быть использованы для устойчивого преобразования энергии. Допирование структуры NiOxHy (окси)гидроксидами кобальта и других элементов может существенно улучшить его каталитические характеристики.

Железокобальтовые шпинели проявляют высокие каталитические свойства в реакции восстановления кислорода в щелочных средах [8]. Кобальтиты (Co_3O_4) и шпинельные оксиды никеля ($NiCo_2O_4$) способствуют бифункциональному поведению электродов в отношении реакции выделения кислорода и реакции восстановления кислорода, благодаря их способности создавать на поверхности донорно-акцепторные хемосорбционные центры для обратимой адсорбции кислорода [9]. В щелочной среде кобальтиты не только демонстрируют высокую активность и стабильность, низкое электрическое сопротивление и коррозионную стойкость, но и способствуют электроокислению органических веществ [10].

Каталитическая активность катализаторов во многом зависит от материала носителя, или подложки катализатора, и его свойств. Особый интерес в последние годы вызывают носители катализаторов из металлических пен Ni, Ag, Sn и др. Они представляют собой трехмерные (3D) материалы с широким диапазоном пористости, позволяющими проходить через них жидкости и газу. Уникальные свойства проводящих металлических пен, такие как высокая удельная площадь поверхности и жесткость, делают их востребованными носителями, на которые наносят активный каталитический слой. Самыми перспективными носителями для катализаторов являются металлическая пена из никеля и ее композиты [11].

С учетом этих стратегий нами в качестве катализаторов реакции восстановления кислорода и окисления этанола исследовались оксиды шпинельного типа кобальта, никеля и железа, нанесенные на никелевые и серебряные пены. Носителем для катализаторов во всех случаях являлась металлическая медь. Применение меди в качестве подложки для вышеуказанных катализаторов перспективно в связи с ее высокой электропроводностью, каталитической активностью и хорошей адгезией к металлическим пенами, что позволяет исключить необходимость применения связующих материалов для закрепления каталитического слоя (металлической пены) на ее поверхности.

Исследования активности вышеуказанных катализаторов на никелевых и серебряных пенах, допированных оксидами и гидроксидами кобальта и железа [12-15]в сильнощелочных этанольных средах показали увеличение активности катализатора, по сравнению с гладкими подложками до 10 раз. Это указывает на перспективность их применения в предложенных безмембранных щелочных этанольных топливных элементах.

При сравнении эффективности и стабильности различных катализаторов выявлено: несмотря на исходную высокую активность серебра в реакции восстановления кислорода, недостаточная химическая стабильность серебра в сильнощелочных средах ограничивает возможность его применения для низкотемпературного окисления этанола в сильнощелочных водно-этанольных средах. В данных условиях более стабильны катализаторы на основе

никелевой пены, практическое применение которых более перспективно, несмотря на меньшие токи восстановления кислорода.

Кроме того, поскольку процесс восстановления кислорода происходит на границе фаз, необходим баланс между гидрофильностью и гидрофобностью материала катализатора. Гидрофильные каналы в катализаторе необходимы для обеспечения контакта электрода с жидким электролитом, а гидрофобные каналы – для облегчения переноса кислорода. Установлено, что при допировании никелевых пен оксидами и гидроксидами кобальта и железа увеличивается межфазное сопротивление между электродом и электролитом и нарушается гидрофильно/гидрофобный баланс на границе раздела фаз. Это затрудняет перенос кислорода внутрь никелевой пены. Поэтому для реакции восстановления кислорода в исследованных условиях более эффективны никелевые пены без добавок.

Напротив, в реакции окисления этанола катализаторы на основе никелевой пены и гидроксидов и оксидов железа и кобальта, показали более высокую активность, по сравнению с чистой никелевой пеной, что объясняется большим количеством активных центров и улучшенной проводимостью на границе раздела между гидроксидом кобальта и железа и оксигидроксидом железа.

Таким образом, использование стратегии создания катализаторов на основе шпинелей переходных металлов Co, Ni, Fe на допированных металлических пенах перспективно для реакций окисления спирта и восстановления кислорода в щелочных этанольных топливных элементах и позволяет решить проблему получения надежных автономных источников питания на основе возобновляемого топлива, тем самым повысить энергетическую безопасность и создать устойчивые технологии, основанные на собственных ресурсах.

БЛАГОДАРНОСТИ

«Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-01422, https://rscf.ru/project/22-29-01422/: Разработка безмембранных щелочных спиртовых топливных элементов на основе двух несмешивающихся жидкостей с использованием наноструктурированных биметаллических и триметаллических катализаторов на металлических и углеродных носителях».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fischer P., Mazur P., Krakowiak J. Family Tree for Aqueous Organic Redox Couples for Redox Flow Battery Electrolytes: A Conceptual Review//Molecules. 2022. V. 27. P. 560.

2. Sánchez-Díez E., Ventosa E., Guarnieri M. Redox flow batteries: Status and perspective towards sustainable stationary energy storage //Journal of Power Sources. 2021. V. 481. P. 228804.

3. Tarantseva K., Yakhkind M., Mishra A. [et al.]. Systems of two immiscible liquids for a new type of membraneless fuel cells using renewable fuel//E3S Web of Conferences. 2020. V. 161. P. 01062.

4. Tarantseva K., Yakhkind M., Politaeva N. Selection of electrode materials for membrane less fuel a based on immiscible liquids//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. V. 883. P. 012136.

5. Ozoemena K. Nanostructured platinum-free electrocatalysts in alkaline direct alcohol fuel cells: catalyst design, principles and applications//RSC Advance. 2016. V. 6. P. 89523.

6. Martin-Yerga D., Henriksson G. Effects of Incorporated Iron or Cobalt on the Ethanol Oxidation //Electrocatalysis. 2019. V. 10 (5). P. 489.

7. Vyas A., Saratale G., Sartale S. [et al.]. Recent developments in nickel based electrocatalysts for ethanol electrooxidation // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. V. 45 (10). P. 5928.

8. Kostuch A., Grybos J., Wierzbicki S. [et al.]. Selectivity of Mixed Iron-Cobalt Spinels Deposited on a N,S-Doped Mesoporous Carbon Support in the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media // Materials. 2021. V. 14. P. 820.

9. Sivakumaiv P., Subramanian P., Maiyalagan T. [et al.]. Ternary nickel-cobalt-manganese spinel oxide nanoparticles as heterogeneous electrocatalysts for oxygen evolution and oxygen reduction reaction // Materials Chemistry and Physics. 2019. V.229. P. 190.

10. Hamdani M., Singh R., Chartier P. Co_3O_4 and Co- Based Spinel Oxides Bifunctional Oxygen Electrodes // International Journal of Electrochemical Science. 2010. V. 5. P. 556.

11. Zheng W., Liu M., Lee L. Best Practices in Using Foam-Type Electrodes for Electro catalytic Performance Benchmark // ACS Energy Letter. 2020. V. 5. P. 3260.

12. Tarantseva K., Politaeva N., Tarantsev K. [et al.]. Chemical Resistance and Catalytic Activity of Copper in the Process of Electrooxidation of Ethanol in Strong Alkaline Media // International Journal of Technology. 2021. V. 12 (4). P. 676.

13. Tarantseva K., Polyanskova E., Tarantsev K. [et al.]. Catalytic activity of gold-plated copper with additional coated of nickel foam, iron and cobalt oxides in alkaline alcohol medium // 2023 Third International Conference on Advances in Electrical, Computing, Communication and Sustainable Technologies (ICAECT), 2023, DOI: 10.1109/ICAECT57570.2023.10117976

14. Tarantseva K., Korostelyova A., Tarantsev K. Catalytic Activity of Bimetallic Catalysts with a Heterogeneous Structure Based on Copper Foam, Graphene Oxide, and Silver in Alkaline Alcohol Electrolytes //AIP Conference Proceedings. 2023. V. 2911. P. 020019.

15. Tarantseva K., Korostelyova A., Tarantsev K. [et al.]. Study of the catalytic activity of copper substrates coated with gold and silver foam in alcohol-alkaline media // Journal of Physics Conference Series. 2023. V. 2550. P. 012002.

УДК 66.023 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-23-27

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НОВОЙ КОНСТРУКЦИИ РЕШЕТЧАТОЙ РЕГУЛЯРНОЙ НАСАДКИ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОМАССООБМЕНА
EXPERIMENTAL STUDIES OF A NEW DESIGN OF A LATTICE REGULAR GRID PACKING FOR HEAT AND MASS TRANSFER PROCESSES

Семён Андреевич Савенко, Михаил Георгиевич Беренгартен
Simon A. Savenko, Mikhail G. Berengarten

Московский политехнический университет, Россия, Москва
Moscow Polytechnic University, Russia, Moscow
(email: berengarten@mail.ru)

Аннотация: представлена новая конструкция регулярной насадки, предназначенная для проведения процессов тепло- массообмена в условиях, склонных к образованию загрязнений на поверхности контакта, приведены результаты гидравлических испытаний, характеристик тепло- и массопередачи процесса испарительного охлаждения воды, осуществляемого в колонне заполненной рассматриваемой насадкой и их сравнение с классической насадкой.

Abstract: A new grid-structured packing is used for mass and heat transfer processes and has particular applicability in severe service applications fouling and coking, presents experimental results for the fluid dynamic and mass transfer characteristic of the compared with one of the classic packing (Rashig rings). The mass transfer characteristic has been determined by using the system air – water.

Ключевые слова: тепло- и массообмен, регулярная насадка
Keywords: heat and mass transfer, regular contact nozzle

Учитывая вариативность существующих типов и вариантов конструктивного исполнения контактных устройств, предназначенных для развития поверхности взаимодействия фаз при осуществлении процессов тепло- и массообмена, подбор внутреннего устройства определяет эффективность процесса. К каждому набору технологических и

эксплуатационных условий подбирается конструкция, типоразмер и вариант исполнения насадки, что способствует достижению требуемой эффективности осуществляемого процесса и гарантирует высокую надёжность эксплуатации используемого аппарата.

Большинство распространённых регулярных контактных устройств, отвечающих предъявляемым к ним требованиям, таким как развитие достаточной поверхности контакта фаз при создании относительно небольшого сопротивления прохождению взаимодействующих потоков, чаще всего представляют собой плотно набранные пакеты соприкасающихся, гофрированных листов высотой 150-250 мм. Однако, застойные зоны в местах соприкосновения соседних гофрированных листов являются местами потенциального накопления загрязнений, способных привести в итоге к закупориванию внутренних каналов насадочного слоя с последующим повышением давления.

В случае осуществления процесса в тяжёлых условиях эксплуатации, характеризующиеся высокой склонностью к образованию отложений на поверхности контакта, целесообразно использовать регулярные, структурированные насадки, обладающие высокой долей свободного объёма и минимальным количеством мест соприкосновения основных конструктивных элементов насадочного слоя между собой, при этом развивающие достаточную поверхность контакта. Подобное решение позволяет снизить или полностью предотвратить повышение давления в аппарате, используемом для проведения процесса, вызванное закупориванием каналов насадочного слоя.

Причиной образования отложений может являться разгонка смесей, содержащих компоненты, склонные к термическому разложению с образованием смолистых и коксообразных отложений, или веществ склонных к полимеризации.

Типовые насадки, рекомендуемые к использованию в тяжёлых условиях эксплуатации [1-2], чаще всего представляют собой решётчатые конструкции с высокой долей свободного объёма.

В работе Цуриковой [3] представлены данные о значительном увеличении коэффициента массоотдачи при сокращении высоты пакетов до 0,03м – 0,075 м и делается вывод, что использование коротких по высоте пакетов, составляющих блок насадки является одним из направлений интенсификации процессов тепло- массообмена.

В работе [4] была исследована модифицированная регулярная насадки, состоящая из отдельных пакетов высотой пакетов 25, 50 и 100 мм. Анализируя полученные экспериментальные данные делается вывод, что с уменьшением высоты одиночных пакетов блока, при прочих равных условиях объемные коэффициенты массоотдачи существенно возрастают, благодаря влиянию концевых эффектов.

На основании обзора и анализа существующих регулярных структурированных насадок, предназначенных для работы в условиях, характеризующихся повышенным образованием загрязнений на поверхности контактного устройства, была разработана и исследована новая конструкция регулярной насадки [5], представленная на рисунке 1.

Конструкция насадки, заполняющей внутренний объём колонного аппарата 1, представляет собой устанавливаемые непосредственно друг на друга горизонтальные пакеты 3. Каждый пакет 3 образован рядом вертикально установленных гофрированных пластин 2. Пластины в пакете устанавливаются параллельно друг другу, имея на своей поверхности наклонно расположенные по отношению к горизонтальной кромке пластины гофрами синусоидальной формы. Пластины 2 в пакетах 3 установлены с технологическим зазором между собой, размер которого должен обеспечивать оптимальные характеристики беспрепятственного течения взаимодействующих фаз обмена и при этом исключать вероятность появления зон низкой текучести. Блок насадки заполняет весь свободный объём колонного аппарата. Прототип рассматриваемой конструкции изготовлен из деловых отходов производства пластинчатых теплообменников, а также методом послойного наплавления термопластичного акрилонитрилбутадиенстирола. Основные геометрические характеристики рассматриваемой насадки представлены в таблице 1.

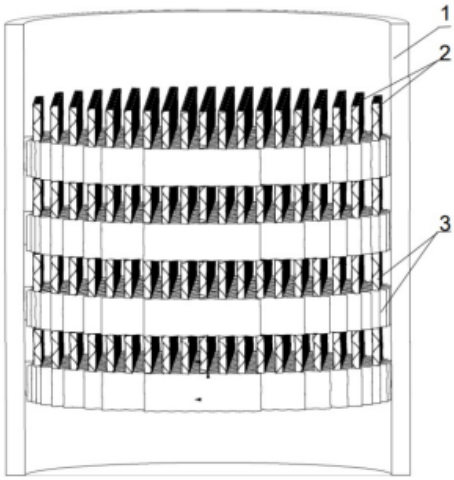


Рисунок 1 — Общий вид новой конструкции насадки

Таблица 1 – Основные геометрические характеристики.

Тип насадки	Удельная поверхность, $м^2/м^3$	Свободный объём, $м^3/м^3$	Эквивалентный диаметр канала, м
Исследуемая насадка 20х10	270	0,077	0,0011
Кольца Рашига 25х25х3	240	0,7	0,0137

Описание экспериментальной установке использованной для определения определения гидравлических и тепло- массообменных характеристик насадки приводится в работе [6].

Экспериментальная установка представляет собой колонну, собранную из стеклянных царг с внутренним диаметром 200 мм. Исследуемая насадка [5] загружалась в стеклянные царги колонного аппарата. Высота насадочного слоя составляла 720 мм.

Испытания проводили на системе «воздух – вода» в диапазоне скоростей газового потока от 0,5 до 1,2 м/с и плотности орошения от 9,1 до 18,8 м3 /(м 2 ч).

В целях первоначального анализа, результаты испытаний рассматриваемой насадки сопоставлялись с данными полученными на той же колонне, заполненной хорошо изученной насадкой типа колец Рашига.

Результаты экспериментального исследований гидравлического сопротивления сухой колонны на рисунке 3.

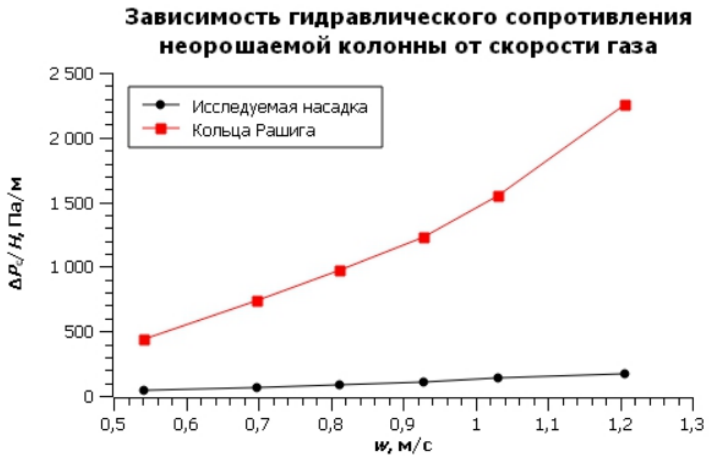


Рисунок 2 — Результаты гидравлических испытаний сухой колонны

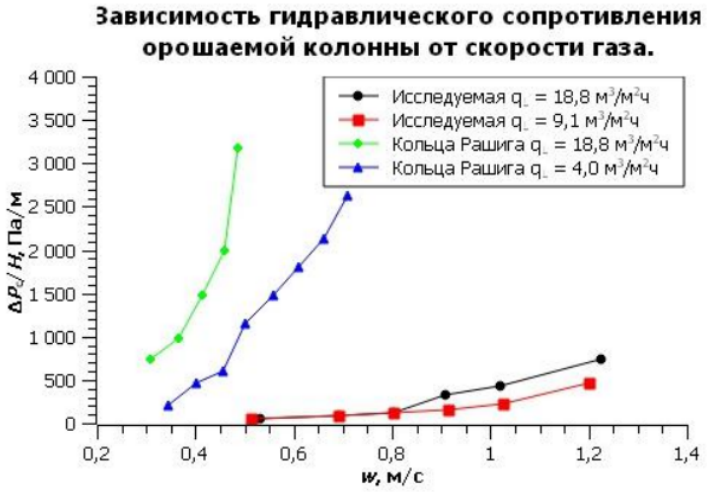


Рисунок 3 — Результаты гидравлических испытаний орошаемой колонны

Из представленных на рисунке 3 данных видно, что рассматриваемая конструкция насадки создает значительно меньшее гидравлическое сопротвление сопротивление чем насадка типа колец Рашига, испытанная при идентичных условиях.

На рисунке 4 представлены результаты испытаний сопоставляемых насадок при различных плотностях орошения. На основании данных, отображенных на рисунке 4, можно заметить, что использование рассматриваемой конструкции позволяет проводить процесс в более широком диапазоне рабочих нагрузок, в то время как при использовании насадки типа колец Рашига скорость захлебывания составляет wз = 0,4 м/с при плотности орошения qL = 18,8 м^3 /(м^{2}ч) и wз = 0,7 м/с при плотности орошения qL = 4,0 м^3 /(м^{2}ч).

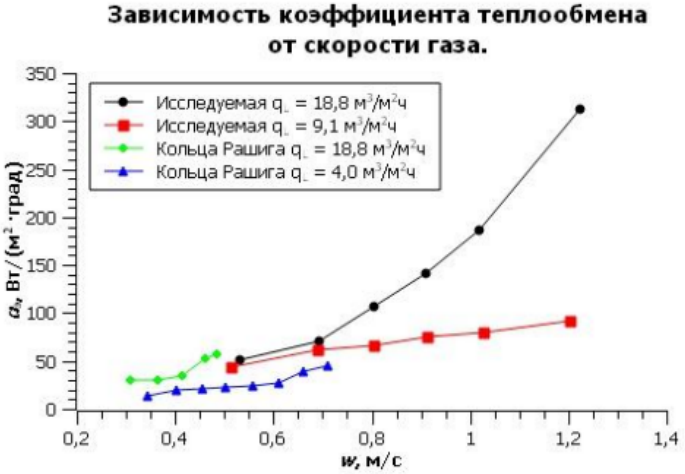


Рисунок 4 — Результаты теплообменных испытани

Для определения тепло- массообменных характеристик насадки использовалась методика расчёта аппаратов испарительного охлаждения воды в потоке воздуха [7]. Учитывая, что для рассматриваемой системы основное сопротивление процессу теплопередачи сосредоточено в газовой фазе, так как коэффициент теплоотдачи в жидкой фазе в среднем в 15-20 раз больше, чем коэффициент теплоотдачи в газовой фазе, следовательно коэффициент теплопередачи приблизительно равен коэффициенту теплоотдачи в газовой фазе.

На рисунке 5 представлена полученная зависимость коэффициента теплопередачи от скорости воздуха в колонне.

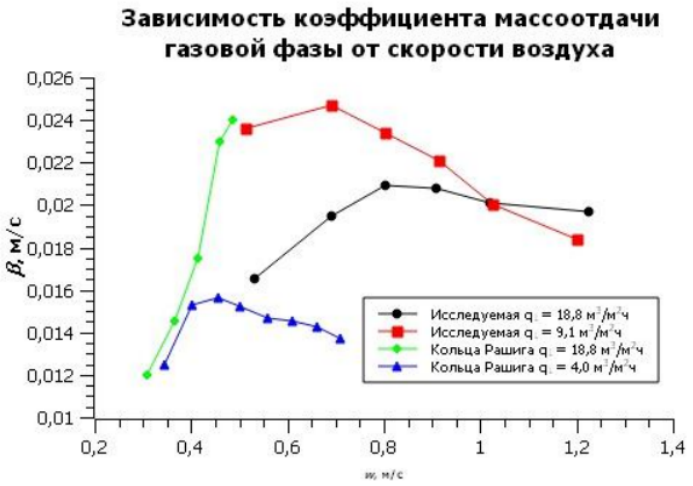


Рисунок 5 — Результаты массообменных испытаний

Из графиков на рисунке 5 видно, что с увеличением скорости газа в колонне повышается интенсивность теплообмена, вероятно, что это происходит за счёт уменьшения толщины плёнки жидкости стекающей по поверхности насадки и увеличении степени волнообразования её поверхности.

При испарении воды в воздух с поверхности контактного устройства, при противоточном движении взаимодействующих фаз, коэффициент массопередачи рассматриваемого процесса равен коэффициенту массоотдачи газовой фазы, так как диффузионное сопротивление в жидкой фазе равняется нулю

Выводы

Опытным путём получены характеристики новой конструкции регулярной насадки, сопоставленные с классической и многократно апробированной насадкой типа колец Рашига. В дальнейшем планируется проведение ряда экспериментальных исследований с целью подтвердить представлены в работах [3, 4] данные о увеличении коэффициента массоотдачи при сокращении высоты пакетов составляющих блок регулярной насадки за счёт использования концевых эффектов возникающих в местах стыка соседних по высоте пакетов блока насадки, характеризующихся интенсивным перестроением профиля скорости стекающего по поверхности насадки потока жидкой фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Remesat D., Krela M. Customised tower design //Petroleum technology quarterly. – 2013. – Т. 18. – №. 3.

2. Chemtech S. Structured packings for distillation, absorption and reactive distillation //Sulzer Chemtech Ltd, Winterthur. – 2010.

3. Цурикова Н.П. Влияние высоты блока регулярной насадки на процесс испарительного охлаждения в вентиляторных градирнях //Дис. на соис. уч. ст. канд. техн. наук. – 2013.

4. Махнин А. А., Володин Н. И. Очистка технологических и вентиляционных выбросов от органических растворителей //Химическая промышленность сегодня. – 2007. – №. 3. – С. 41-45.

5. Патент на полезную модель RU 214 657 U1. Дата публикации 09.11.2022.

6. Кутепов А.М. Практикум по процессам и аппаратам химической технологии //М.: ИЦ Академия. – 2005. – Т. 328.

7. Липин А.Г. Исследование процесса испарительного охлаждения: метод. указания Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2018 – 28 с.

УДК 661.152 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-28-30

БИОУДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД С ИНКАПСУЛИРОВАННЫМИ МИКРООРГАНИЗМАМИ
BIOFERTILIZERS BASED ON STRUCTURED ORGANIC MEDIA WITH ENCAPSULATED MICROORGANISMS

Андрей Валентинович Вязьмин,
Валентина Михайловна Фуфаева, Никита Игоревич Калгашкин
Andrey V. Vyazmin, Valentina M. Fufaeva, Nikita I. Kalgashkin

МИРЭА — Российский технологический университет, Россия, Москва
MIREA — Russian technological university, Russia, Moscow
(e-mail: fufaeva@mirea.ru)

Аннотация: В статье предложен конструктив биоудобрения, представляющий собой структурированную среду, выступающую в роли органического субстрата с инкапсулированными микроорганизмами, заключенную в гидрофобную биоразлагаемую оболочку. В сравнении с наиболее распространенными жидкими биоудобрениями такой продукт более удобен и эффективен в использовании.

Abstract: The paper proposes a biofertilizer construct, which is a structured medium acting as an organic substrate with encapsulated microorganisms, enclosed in a hydrophobic biodegradable shell. In comparison with the most common liquid fertilizers, such a product is more convenient to use.

Ключевые слова: гранулирование, биоудобрения, микроорганизмы, структурированные среды.

Keywords: granulation, biofertilizers, microorganisms, structured media.

В настоящее время большое внимание уделяется не только повышению урожайности, но и экологическому аспекту ведения сельского хозяйства. В частности, повышенный интерес вызывают виды удобрений, которые способствуют рациональному природопользованию, увеличивая и поддерживая плодородие почв не только на момент их внесения, но и во временной перспективе, при этом являясь более экологичными, чем широко распространённые аммиачная селитра или карбамид. Анализ современных тенденций показывает возросший интерес к органическим и биоудобрениям [1], а также к удобрениям с замедленным высвобождением питательных веществ [2]. Еще более современным и интересным является тренд на одновременное создание в почве комфортной микробиологической среды для произрастания культивируемых видов растений.

Внесение обычных минеральных удобрений, таких как аммиачная селитра, карбамид, NPK, повышает урожайность сельхоз культур, но вымывание азотных соединений из почвы приводит к негативным экологическим последствиям, таким как заболачивание водоемов.

Плодородность почвы напрямую зависит от состава её микрофлоры. Чрезмерное применение минеральных веществ негативно сказывается на урожае, а также приводит к уплотнению почв; ухудшению круговорота и баланса питательных веществ, агрохимических свойств и плодородия почвы [3]. Хотя органические и биоудобрения являются более экологичными, они не могут полностью заменить минеральные, а лишь снижают потребность в них, поддерживая и восстанавливая, при этом, культурный слой почвы.

К биоудобрениям относят препараты микроорганизмов, которые способствуют увеличению плодородия почвы за счёт повышения концентрации или биодоступности макроэлементов. Они снижают потребность в минеральных удобрениях, пестицидах и, в какой-то степени, даже органических удобрениях. Микроорганизмы восстанавливают естественный цикл питательных веществ в почве, повышают ее продуктивность и делают более плодородной, создавая и поддерживая требуемое количество органического вещества.

К биоудобрениям, например, относятся бактерии, являющиеся ассоциативными азотфиксаторами: Azospirillum, Azotobacter или симбиотическими азотфиксаторами: Rhizobium sp., Bradyrhizobium sp. К ним также относят фосфатмобилизирующие бактерии Bacillus megaterium, Pseudomonas aureofaciens, которые повышают биодоступность соединений фосфора со связанными микроэлементами (Ca, Mg, Zn и др.) [4].

Основная доля представленных на рынке биоудобрений производится в жидкой форме, поэтому перспективным направлением является разработка биоудобрений в гранулированном виде. Гранулированный продукт более удобен для транспортировки и хранения.

Предложен новый конструктив гранулированного удобрения, представляющий собой ядро, состоящее из структурированного органического вещества, являющегося питательным субстратом для инкапсулированных в нем микроорганизмов (рис. 1). Для предотвращения преждевременной активации микроорганизмов и разрушения гранул предложено нанести на них защитную гидрофобную оболочку. Важно, чтобы компоненты состава покрытия во избежание загрязнения почвы являлись биоразлагаемыми.

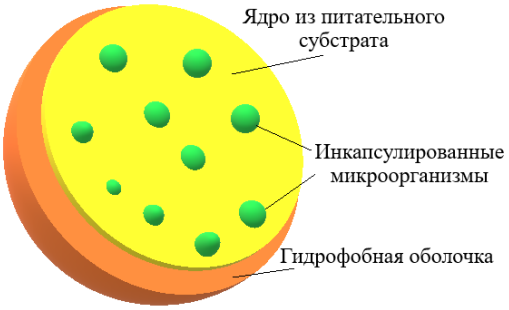


Рисунок 1 — Конструктив биоудобрения

Особый интерес представляют механизмы процессов, происходящих внутри таких гранул в почве. На первой стадии, сразу после внесения, начинается диффузионное проникновение влаги из почвы в гранулу через микропоры защитной оболочки. Хотя покрытие предназначено для кратковременной защиты гранул от влаги при хранении и транспортировке, такое действие не должно быть продолжительным, и эта стадия занимает от нескольких часов до нескольких дней, в зависимости от материала и толщины покрытия. На второй стадии, в процессе накопления влаги внутрь гранулы органический субстрат расширяется, а микроорганизмы начинают делиться. Объем среды внутри гранулы возрастает, что разрушает защитное покрытие, при этом уже активные инкапсулированные микроорганизмы начинают более интенсивную культивацию.

Как показали исследования [5, 6], в фундаментальном плане принципиальный интерес представляют закономерности массопереноса в условиях роста популяции микроорганизмов с учетом явлений запаздывания, обусловленных наличием лагфазы и конечного времени жизни микроорганизмов. Особенно важно, получить экспериментальные данные об особенностях массопереноса в предложенном конструктиве с учетом его геометрии, а также связанные с ростом биомикрообъектов при растворении и биорезорбации связующего.

Выводы

Предложен конструктив для создания нового вида гранулированных биоудобрений, представляющий структурированную среду с инкапсулированными в нее микробиообъектами. Описаны механизмы процессов, происходящих при внесении удобрения в почву. Преимуществами предложенного гранулированного удобрения, является удобство хранения и применения продукта, а также возможность, позволяющая поддерживать жизнеспособность организмов, но предотвращая их раннюю активацию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hernández-Álvarez C., Peimbert M., Rodríguez-Martin P., et al. A study of microbial diversity in a biofertilizer consortium // Plos one. 2023. V. 18. № 8. P. e0286285.

2. Taran Yu.A., Fufaeva V.M. Production of encapsulated controlled-release fertilizers based on prilled and granular urea // Chemical & Petroleum Engineering. 2022. V. 58. № 5-6. P. 499-504.

3. Xia L., Yan X. How to feed the world while reducing nitrogen pollution // Nature. 2023. V. 613. P. 34-35.

4. Rabani M.S., Hameed I., Gupta M.K., et al. Introduction of Biofertilizers in Agriculture with Emphasis on Nitrogen Fixers and Phosphate Solubilizers // Microbiomes for the Management of Agricultural Sustainability. – Cham : Springer Nature Switzerland. 2023. P. 71-93.

5. Покусаев Б.Г., Вязьмин А.В., Некрасов Д.А. и др. Нестационарный тепломассоперенос в микроструктурированных средах. – С.-П.: Лань, 2023. - 180 с.

6. Храмцов Д.П., Сулягина О.А., Покусаев Б.Г. и др. Нестационарный массоперенос в гелях с микроорганизмами // Теор. основы хим. технологии. 2023. Т. 57(1). С. 71–80

УДК 534-8 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-30-34

ФОРМИРОВАНИЕ ВИХРЕВЫХ ТЕЧЕНИЙ В НЕОДНОРОДНОМ УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОАГУЛЯЦИИ АЭРОЗОЛЕЙ С РАЗМЕРАМИ 2,5 МКМ

IMPROVING AGGLOMERATION EFFICIENCY OF AEROSOLS WITH SIZES LESS THAN 2.5 μM BY GENERATION OF VORTEX STREAMS IN INHOMOGENEOUS ULTRASONIC FIELD

Владимир Николаевич Хмелёв, Андрей Викторович Шалунов, Виктор Александрович Нестеров, Сергей Александрович Терентьев, Владислав Анатольевич Шакура

Vladimir N. Khmelev, Andrey V. Shalunov, Viktor A. Nesterov, Sergey A. Terentiev, Vladislav A. Shakura

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

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

(e-mail: vnh@bti.secna.ru, shalunov@bti.secna.ru, nva@bti.secna.ru, sergey@bti.secna.ru, shakura.va@u-sonic.ru)

Аннотация: Предложен и исследован новый подход к повышению эффективности коагуляции тонкодисперсных аэрозолей за счет формирования вихревых течений в неоднородном УЗ поле. Установлено, что эффективность коагуляции возрастает прямо пропорционально при увеличении уровня звукового давления до 165 дБ. В сравнении с коагуляцией в однородном УЗ поле эффективность для капель размером 0,2…0,6 мкм возрастает на 25%; для капель размером 1,8 мкм на 20%; а для капель более 2,5 мкм на 17%.

Abstract: The article experimentally presents the possibility of increasing the efficiency of agglomeration of aerosols with sizes less than 2.5 μm due to the formation of vortex streams. It has been established that the efficiency of coagulation increases in direct proportion with increasing sound pressure level to 165 dB. The efficiency of agglomeration in comparison with homogeneous ultrasonic field for droplets with a size of 0.2 ... 0.6 μm increases by 25%; for droplets with a size of 1.8 μm by 20%; and for droplets larger than 2.5 μm, the increase in efficiency is no more than 17%.

Ключевые слова: ультразвук, газоочистка, коагуляция, акустическое поле, резонансные промежутки, вихревые течения.

Keywords: ultrasound, gas purification, agglomeration, acoustic field, resonant gap, vortex flow.

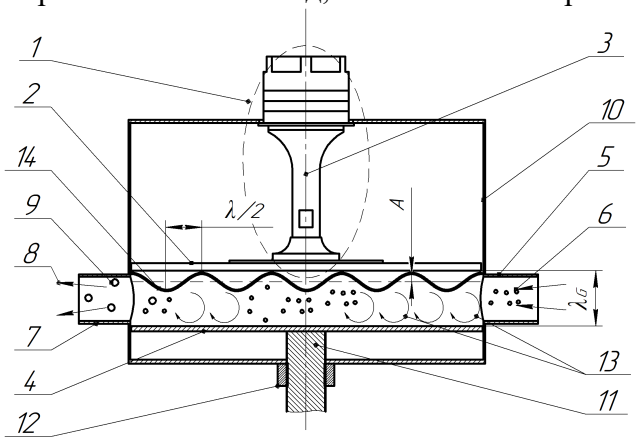
Наличие и неконтролируемое распространение в воздухе аэрозолей различных веществ оказывает негативное влияние на человека, флору и фауну. Особо опасными являются частицы размерами 2,5 мкм и менее, поскольку дыхательная система вносит в кровоток такие частицы [1, 2] и накапливает токсический материал в органах человека [3].

Существующее газоочистное оборудование характеризуется низкой эффективностью (различные циклоны), малой пылеёмкостью (фильтры), либо приводит к образованию оксидов

азота и озона, вредных для окружающей среды и здоровья человека (электрофильтры). Перспективным способом повышения эффективности существующего газоочистного оборудования является агломерация тонкодисперсных частиц за счет воздействия на них в газовом потоке высокоинтенсивными ультразвуковыми колебаниями [4]. Однако, как показывает ряд исследований (J.A. Gallego-Juarez, R.R. Andres, C. Sheng), эффективность ультразвуковой коагуляции падает при уменьшении размеров частиц менее 2,5 мкм. Для повышения эффективности коагуляции частиц размером менее 2.5 мкм авторами предложено создавать условия возникновения в ультразвуковом поле вторичных эффектов. Одним из наиболее интенсивно проявляющихся вторичных эффектов УЗ воздействия является акустическое течение вихревой формы [3-5].

1 Экспериментальная установка

Для создания различных по структуре ультразвуковых полей и определения эффективности процесса коагуляции частиц (при инициировании вихревых акустических течений) был создан экспериментальный стенд, схематично изображенный на рисунке 1.



1 – УЗ колебательная система (УЗКС); 2 – дисковый излучатель; 3 – пьезопреобразователь; 4 – отражатель; 5 – входной патрубок; 6 – инжектируемый газодисперсный поток; 7 – выходной патрубок; 8 – отходящий газодисперсный поток; 9 – объединенные частицы; 10 – корпус; 11 – ходовой винт отражателя; 12 – ходовая гайка; 13 – вихревые течения; 14 – распределение амплитуд; λ – длина изгибной волны излучателя; λG – расстояние между излучателем и отражателем; A – амплитуда колебаний дискового излучателя

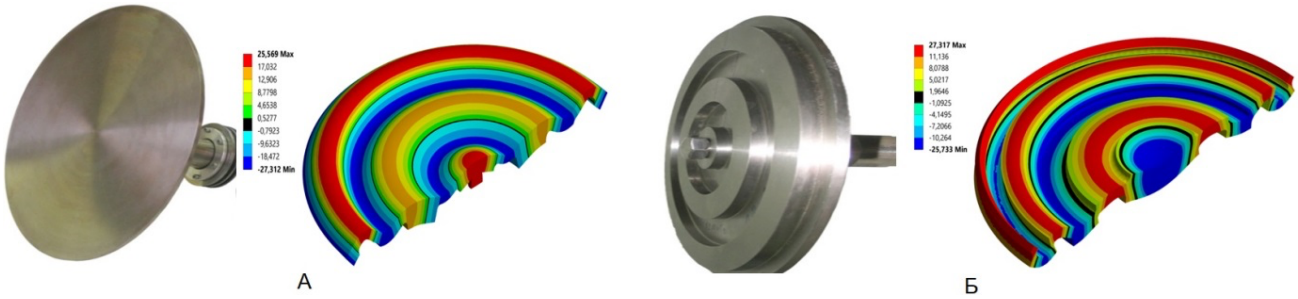
Рисунок 1 — Схема экспериментального стенда (УЗ коагуляционной камеры)

Представленный стенд позволяет реализовать различные условия воздействия на частицы в газовой среде ультразвуковыми колебаниями, а также определять эффективность ультразвуковой коагуляции по отношению концентрации аэрозоля на выходе и входе коагуляционной камеры. Измерение уровня звукового давления осуществлялось шумомером Экофизика-110А (способен производить измерения в ультразвуковом диапазоне частот до 40 кГц). Определение дисперсных характеристик частиц осуществлялось при помощи измерителя дисперсных характеристик аэрозоля ТИПАС-1. Для определения траекторий движения частиц в коагуляционной камере установлен лазерный построитель плоскости. Форма и распределение потоков газа определяется косвенно, по направлению движения светорассеивающих (трассирующих) частиц. В качестве коагулируемых частиц использовались жидкие частицы (аэрозоль DEHS), создаваемые при помощи ультразвукового медицинского ингалятора, обеспечивающего формирование аэрозоля с частицами размером от 0,1 до 4 мкм.

2 Ультразвуковые излучатели для создания акустического поля

Представленный стенд реализует различные условия и режимы воздействия высокоинтенсивными УЗ колебаниями за счет использования двух различных типов ультразвуковых излучателей [5]. Для создания однородного УЗ поля (в котором формирования

вихревых акустических течений не происходит) и проведения сравнительных испытаний был разработан излучатель, на фронтальной поверхности которого выполнены фазовыравнивающие кольцевые выступы с высотой равной половине длины волны в газе (ступенчатый излучатель). Формирование неоднородного ультразвукового поля обеспечивалось разработанным излучателем с плоской излучающей поверхностью (плоский излучатель). На рисунке 2 представлены фотографии изготовленных излучателей 2-х типов и формы их колебаний.



А – плоский излучатель; Б – ступенчатый излучатель

Рисунок 2 — Форма колебаний и фото ультразвуковых дисковых излучателей

Технические характеристики разработанных УЗ излучателей представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Технические характеристики ультразвуковых излучателей

Тип дискового излучателя	Плоский излучатель	Ступенчатый излучатель
Диаметр излучателя, мм	Ø320	Ø320
Потребляемая мощность, Вт	250	240
Частота колебаний, кГц	22,1	22,5
Амплитуда колебаний поверхности мах/мин	51/45	52/48
Максимальное УЗ давление, дБ	172	172

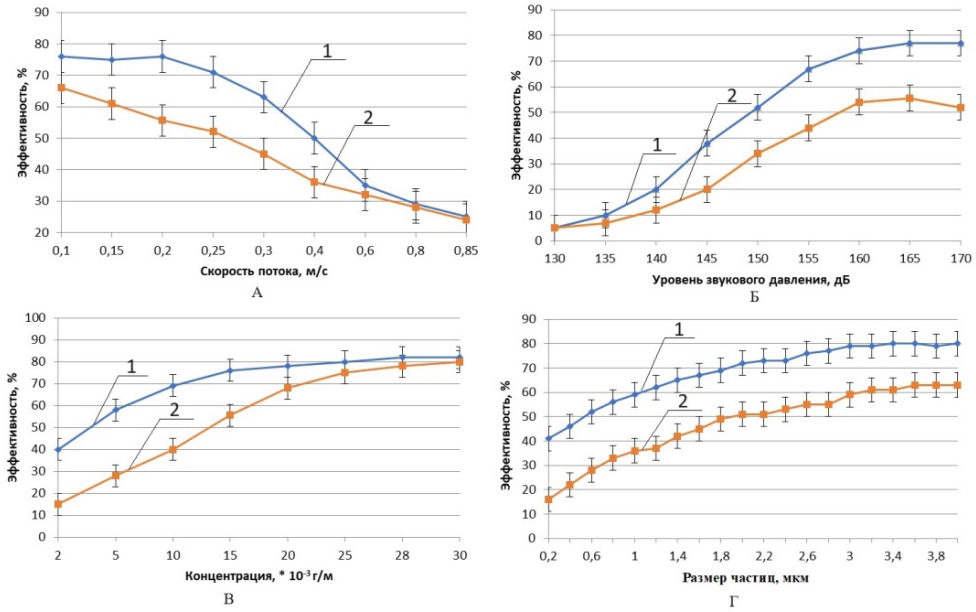
3 Определение эффективности коагуляции и осаждения частиц

Эффективность коагуляции и осаждения частиц оценивалась по отношению массовой концентрации аэрозоля на выходе и входе коагуляционной камеры и рассчитывалась при помощи следующего выражения:

$$C = (1 - \frac{C_{outlet}}{C_{inlet}}) \cdot 100\% \quad (1)$$

где С, % – относительная концентрация; C_{outlet}, г/м^3 – усредненная за 60 с. массовая концентрация аэрозоля на выходе из экспериментального стенда; C_{inlet}, г/м^3 – усредненная за 60 с. массовая концентрация аэрозоля на входе в экспериментальный стенд.

На рисунке 3 представлены экспериментально полученные зависимости коагуляции частиц от различных параметров для плоского и ступенчатого излучателей.



1 – плоский излучатель; 2 – ступенчатый излучатель

Рисунок 3 — Зависимость эффективности коагуляции от скорости потока, уровня звукового давления, концентрации и размера частиц.

3.1 Зависимость эффективности коагуляции от расхода газодисперсного потока

Исследования проводились при следующих условиях: скорость инжектируемого потока в коагуляционной камере изменялась в пределах 0,1…0,85 м/с; уровень звукового давления составлял 165 дБ; начальная массовая концентрация $N_{inlet} = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ г/м^3.

Как видно из рисунка 3.А, эффективность коагуляции частиц обратно пропорциональна скорости воздушного потока. Отмечено, что для плоского излучателя эффективность коагуляции изначально выше, чем для ступенчатого – на 10 %. Начиная со скорости воздушного потока, равной 0,6 м/с, эффективности коагуляции для обоих типов излучателей сравниваются. Это свидетельствует о полном разрушении структуры вихревых течений и отсутствии их вклада в процесс УЗ коагуляции.

3.2 Влияние уровня звукового давления на эффективность коагуляции

Исследования проводились при следующих условиях: $N_{inlet} = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ г/м^3, а скорость воздушного потока – 0,2 м/с.

Анализ полученных зависимостей (рисунок 3.Б) позволяет сделать вывод, что при начальном уровне звукового давления L = 130 дБ эффективность коагуляции практически не зависит от типа используемого излучателя, прирост эффективности за счет вихревых течений практически отсутствует, что свидетельствует об их недостаточном развитии и влиянии на сближение и объединение частиц. При увеличении уровня звукового давления наблюдается повышение эффективности коагуляции и осаждения частиц. Увеличение эффективности при воздействии плоским излучателем (неоднородное УЗ поле) оказывается более значительным.

3.3 Влияние массовой концентрации на эффективность улавливания частиц

Исследования проводились при следующих условиях: уровень звукового давления 165 дБ., скорость воздушного потока – 0,2 м/с.

Из сравнения зависимостей на рисунке 3.В установлено, что при использовании плоского дискового излучателя при малой концентрации частиц эффективность коагуляции существенно превышает эффективность ступенчатого излучателя. При высоких начальных концентрациях аэрозоля ультразвуковое воздействие с формированием вихревых течений дисковым излучателем целесообразно использовать на заключительной стадии процесса коагуляции, когда за счет воздействия ультразвуковых колебаний происходит уменьшение концентрации частиц, приводящее к квадратичному уменьшению вероятности агломерации частиц, а, как следствие, и эффективности ультразвуковой коагуляции.

3.4 Определение фракционной эффективности

Эксперименты проводились при следующих условиях: концентрация аэрозоля на входе $N_{inlet} = 15 \cdot 10^{-3}$ г/м^3, скорость воздушного потока – 0,2 м/с.

Полученные зависимости (рисунок 3.Г) позволяют утверждать, что использование плоского излучателя обеспечивает большую эффективность коагуляции и осаждения во всем диапазоне исследованных размеров капель. При этом наибольший прирост эффективности наблюдается для капель субмикронного диапазона размеров. Для капель размером 0,2…0,6 мкм эффективность коагуляции частиц в неоднородном поле возрастает на 25%; для капель размером 1,8 мкм на 20% - от 49% до 69 %; а для капель размером более 2,5 мкм прирост эффективности составляет не более 17%.

Выводы

В результате проведенной работы предложен и исследован новый подход к повышению эффективности коагуляции тонкодисперсных аэрозолей. Полученные экспериментальные результаты позволили установить, что формируемые акустические вихревые течения сохраняют свою структуру до скорости инжектируемого в коагуляционную камеру газодисперсного потока равной 0,2 м/с. При ее превышении структура акустических течений нарушается, и эффективность коагуляции начинает снижаться.

Выявлено, что рост эффективности коагуляции за счет вихревых течений прямо пропорционален уровню звукового давления и продолжается до 165 дБ, после чего практически не зависит от уровня звукового давления. При этом обеспечивается прирост эффективности до 20% относительно коагуляции в равномерном УЗ поле. Также было установлено, что вихревые течения обеспечивают наибольший прирост эффективности при относительно невысоких концентрациях аэрозоля.

Анализ фракционной эффективности предложенного подхода позволил показать, что эффективность коагуляции и осаждения возрастает для капель размером 0,2…0,6 мкм на 25%; для капель размером 1,8 мкм на 20%; для капель размером более 2,5 мкм прирост эффективности составляет не более 17%.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00121, https://rscf.ru/project/19-19-00121/.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lu X., Zhang S., Xing J., Wang Y., Chen W., Ding D., Hao J. Progress of air pollution control in China and its challenges and opportunities in the ecological civilization era // Engineering. V. 6(12) (2020). P. 1423–1431. DOI: 10.1016/j.eng.2020.03.014.

2. Ruckerl R., Phipps R.P., Schneider A., Frampton M., Cyrys J., Oberdorster G., Wichmann H.E., Peters A. Ultrafine particles and platelet activation in patients with coronary heart diseaseresults from a prospective panel study // Part. Fibre Toxicol. V. 4 (1) (2007). P. 1743–8977. DOI: 10.1186/1743-8977-4-1.

3. Ruckerl R., Schneider A., Breitner S., Cyrys J., Peters A. Health effects of particulate air pollution: a review of epidemiological evidence // Inhalation Toxicol. V. 23(10) (2011). P. 555–592. DOI: 10.3109/08958378.2011.593587.

4. Furuyama A., Kanno S., Kobayashi T., Hirano S. Extrapulmonary translocation of intratracheally instilled fine and ultrafine particles via direct and alveolar macrophage-associated routes // Arch. Toxicol. V. 83(5) (2009). P. 429–437. DOI: 10.1007/s00204-008-0371-1.

5. Шалунов А.В., Нестеров В.А., Голых Р.Н., Боченков А.С., Доровских Р.С., Хмелев В.Н. Разработка и исследование ультразвукового коагулятора, основанного на вихревых акустических потоках // Ползуновский вестник. 2022. № 4-2. С. 84-92.

6. Хмелев В.Н., Шалунов А.В., Нестеров В.А., Голых Р.Н. Излучатели для создания высокоинтенсивных ультразвуковых полей в газодисперсных системах // Ползуновский вестник. 2017. № 3. С. 85-90.

УДК 561.42 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-35-39

МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ TI(IV) В СИСТЕМЕ С ГИДРОФОБНЫМ ГЛУБОКИМ ЭВТЕКТИЧЕСКИМ РАСТВОРИТЕЛЕМ НА ОСНОВЕ ALIQUAT 336
DISTRIBUTION COEFFICIENTS OF TI(IV) IONS IN A SYSTEM WITH A HYDROPHOBIC DEEP EUTECTIC SOLVENT BASED ON ALIQUAT 336

Никита Александрович Милевский*, Арина Владимировна Кожевникова*, Екатерина Сергеевна Уварова, Дмитрий Вячеславович Лобович*, Юлия Алексеевна Заходяева*, Андрей Алексеевич Вошкин***
Nikita A. Milevskii*, Arina V. Kozhevnikova*, Ekaterina S. Uvarova*,, Dmitry V. Lobovich*, Yulia A. Zakhodyaeva*, Andrey A. Voshkin***

**Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Россия, Москва*
**Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Russia, Moscow*
(e-mail: info@igic.ras.ru)
***Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Россия, Москва*
***Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Russia, Moscow*
(e-mail: pochta@muctr.ru)

Аннотация: Использование гидрофобных глубоких эвтектических растворителей для экстракции ионов металлов является перспективным направлением развития гидрометаллургических методов переработки сырья. В частности, переработка техногенных отходов, таких как литий-ионные батареи, требует особенного внимания ввиду их накопления. Для извлечения ценных элементов из их состава, таких как, например титан, целесообразно использовать промышленные экстрагенты в качестве компонентов гидрофобных глубоких эвтектических растворителей, поскольку это позволит масштабировать технологию в кратчайшие сроки. Рассматриваемый в данной статье гидрофобный глубокий эвтектический растворителей на основе промышленного экстрагента Aliquat 336 позволяет извлекать ионы Ti (IV) из солянокислого раствора выщелачивания с коэффициентом распределения более 45, что гарантирует его полное извлечение. Рассмотренные зависимости экстракции от ключевых параметров процесса позволяют моделировать технологические схемы переработки литий-титанатного анода.

Abstract: The use of hydrophobic deep eutectic solvents for the extraction of metal ions is a promising direction in the development of hydrometallurgical methods for processing raw materials. In particular, recycling man-made waste such as lithium-ion batteries requires special attention due to its accumulation. To extract valuable elements from their composition, such as titanium, it is advisable to use industrial extractants as components of hydrophobic deep eutectic solvents, since this will allow scaling up the technology in the shortest possible time. The hydrophobic deep eutectic solvent based on the industrial extractant Aliquat 336, discussed in this article, makes it possible to extract Ti (IV) ions from a hydrochloric acid leach solution with a distribution coefficient of more than 45, which guarantees its complete extraction. The considered dependences of extraction on key process parameters make it possible to simulate technological schemes for processing lithium titanate anode.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, литий-титанатный анод, гидрофобные глубокие эвтектические растворители, переработка, жидкостная экстракция

Keywords: lithium-ion batteries, lithium titanate anode, hydrophobic deep eutectic solvents, recycling, liquid-liquid extraction

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются широко используемыми перезаряжаемыми источниками тока благодаря низкому саморазряду, высокой токоотдаче,

большому числу циклов заряд-разряд, низкому эффекту памяти и пр. [1] С момента начала коммерциализации состав ЛИА значительно менялся. Наибольшее применение находит катод из смеси оксидов переходных металлов (никеля, кобальта и марганца) и лития. Однако с развитием ЛИА большое внимание также уделают и поиску альтернатив графитовому аноду. В последнее все большее внимание привлекает литий-титанатный анод, состоящий из нанокристаллов оксидов лития и титана ($Li_4Ti_5O_{12}$, LTO). Его преимуществами являются высокая стабильность и безопасность, быстрая зарядка и высокий ток.

ЛИА с анодом LTO используются в качестве аккумуляторов для ноутбуков, а также в электромобилях. Ожидается, что мировой рынок литий-титанатных аккумуляторов увеличится в среднем на 15,4% в период с 2022 по 2030 год. Однако такое широкое использование в будущем приведет к серьезному загрязнению окружающей среды, если отработанные батареи не будут перерабатываться и использоваться в качестве вторичного сырья. Решением данной проблемы является разработка безопасной технологии переработки отработанных ЛИА с целью выделения ценных элементов и возвращения их в производственный цикл, что также значительно снижает количество выбросов токсичных соединений в атмосферу.

Процесс переработки может быть осуществлен пиро- или гидрометаллургическим методами. Однако из-за высоких энергозатрат, выбросов газа в атмосферу и потерь лития в шлаке применение пирометаллургического процесса невыгодно. При гидрометаллургическом методе извлечение металлов из отработанных аккумуляторов обычно проводят в различной выщелачивающей среде, зачастую представляющей из себя раствор минеральной кислоты, обеспечивающей наиболее полное растворение целевых элементов. Впоследствии из раствора выщелачивания проводят ступенчатое извлечение металлов с использованием различных методов, например, экстракцией [2]

На сегодняшний день гидрофобные глубокие эвтектические растворители (hydrophobic deep eutectic solvents, HDES) зарекомендовали себя как наиболее перспективные растворители для жидкостной экстракции [3,4]. Их главным преимуществом является широкий выбор компонентов для синтеза, вследствие чего появляется возможность управлять не только физико-химическими свойствами экстрагента, но и самим процессом экстракции, что крайне важно для разработки различных технологических решений [5]. Например, в работе [6] HDES на основе алифатического спирта н-деканола был эффективен применен для экстракции титана из раствора соляной кислоты с концентрацией до 10 моль/л. Однако все же исходя из тщательного анализа литературы, можно сказать, что экстракция титана гидрофобными глубокими эвтектическими растворителями пока что изучена слабо. При этом, HDES успешно применяется для других металлов, входящих в состав ЛИА.

В настоящей работе в качестве акцептора водородной связи в HDES был выбран перспективный промышленный экстрагент, Aliquat 336, а в качестве донора – природный компонент, ментол, который значительно снижает вязкость экстрагента, что позволяет избежать пожароопасных органических растворителей. При этом, данный HDES является весьма эффективным для разделения ионов металлов из солянокислых растворов выщелачивания [7].

Реактивы, используемые в данной работе перечислены в таблице 1. Исходный раствор титана концентрацией 0,1 моль/л готовили растворением взвешенной на аналитических весах OHAUS Explorer (Швейцария) навески $TiOSO_4$ в 1М растворе HCl. Раствор LiCl готовили путем растворения взвешенной на аналитических весах навески соли в дистиллированной воде. Методика приготовления HDES, используемая в данной работе, представлена в работе [7]. Эксперименты по экстракции проводили при температуре окружающей среды 25°C и атмосферном давлении ~100 кПа. Экстракцию проводили путем смешения чистого HDES с водным раствором Ti(IV) с различной концентрацией LiCl и HCl в соотношении O/B = 1/5. Исходная концентрация ионов Ti(IV) в водной фазе составляла 0,01 моль/л. Для интенсивного перемешивания фаз пробирки помещали в шейкер SIA ELMI RM-1L (Латвия), где в течении 30 мин и вращении 35 об/мин система достигала термодинамического равновесия. После

перемешивания пробирки помещали в центрифугу SIA ELMI CM-6MT (Латвия), где при 2500 об/мин в течении 5 мин центрифугировали до полного расслаивания фаз и после разделяли в делительных воронках. Концентрацию ионов Ti(IV) в водной фазе после экстракции определяли спектрофотометрическим методом анализа в видимой области при длине волны 400 нм с H_2O_2 в качестве индикатора на спектрофотометре Экросхим ПЭ-5400УФ (Россия) в стеклянных кюветах с длинной оптического пути 10 мм. Концентрацию ионов Ti(IV) в органической фазе после экстракции рассчитывали по материальному балансу. Коэффициент распределения D рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{[Ti(IV)]_{HDES}}{[Ti(IV)]_{\text{водн.}}}, \quad (1)$$

где $[Ti(IV)]_{HDES}$ и $[Ti(IV)]_{\text{водн.}}$ – равновесные концентрации ионов Ti(IV) в HDES и водной фазе, соответственно.

Представленные экспериментальные данные являются результатом серии экспериментов и обработаны методами математической статистики.

Таблица 1 – Список

Компонент	Поставщик	Номер CAS	Чистота, мас.%
Aliquat 336	Acros	63393-96-4	98
L-Ментол	Acros	2216-51-5	99
LiCl	Химмед	7447-41-8	98
H_2SO_4	Химмед	7664-93-9	96
H_2O_2	Химмед	7722-84-1	37
$TiOSO_4$	Macklin	13825-74-6	>95
HCl	Химмед	7647-01-0	37

Изучено влияние концентрации Aliquat 336 в пределах 0.84–2.12 моль/л (Aliquat 336/ментол = 1.5/8.5–8/2) на извлечение ионов Ti(IV) из водного раствора, содержащего 0,01 моль/л Ti и 9 моль/л HCl. Экспериментальные данные, представленные на рисунке 1, представляю собой кривую, имеющую возрастающий участок при концентрации Aliquat 336 до 1.24 моль/л, а после – ниспадающий в интервале концентраций от 1.24 до 2.12 моль/л. Таким образом, ранее применяемый эвтектический состав Aliquat 336/ментол = 3/7 (1.16 моль/л Aliquat 336) [7] является удовлетворительным для проведения дальнейших экспериментов по экстракции.

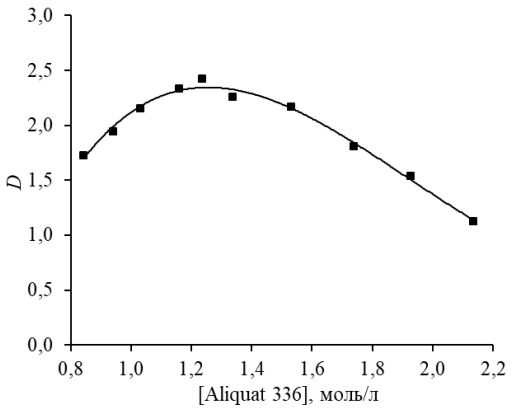


Рисунок 1 — Зависимость коэффициента распределения ионов Ti(IV) от концентрации Aliquat 336 в HDES: [HCl] = 9 моль/л.

Снижение коэффициента распределения ионов Ti(IV) может быть связано с параллельно идущим процессом – экстракцией соляной кислоты Aliquat 336. При этом известно, что с увеличением концентрации Aliquat 336 эффективность извлечения соляной кислоты

возрастает, что приводят к снижению остаточной концентрации кислоты в водной фазе [8]. Исходя из этого, можно предположить, что на экстракцию ионов Ti(IV) значительно влияет концентрация соляной кислоты. Исходя из графика, приведенного на рисунке 2, можно сказать, что при увеличении концентрации соляной кислоты возрастает и коэффициент распределения ионов Ti(IV). Данный эффект может быть связан с тем, что Aliquat 336 является экстрагентом, извлекающим ионы металлов в анионной форме. При этом, при увеличении концентрации HCl происходит преимущественное образование анионных комплексов ионов Ti(IV), например, $TiCl_5^-$, $TiCl_6^{2-}$, $TiOCl^-$ и пр. [9].

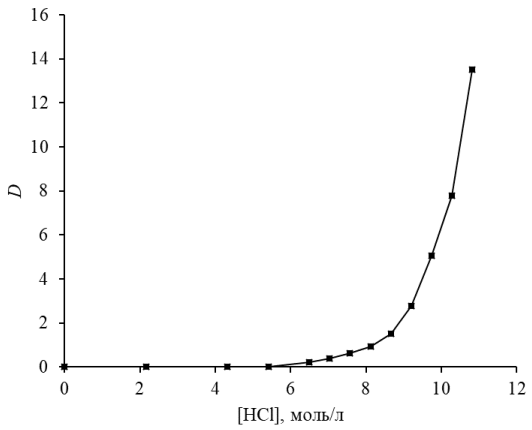


Рисунок 2 — Зависимость коэффициента распределения ионов Ti(IV) от исходной концентрации HCl в водной фазе.

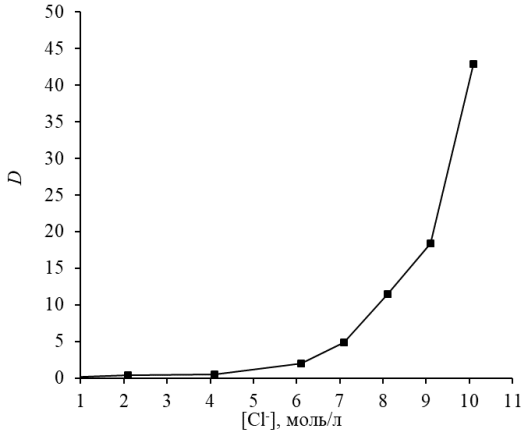


Рисунок 3 — Зависимость коэффициента распределения ионов Ti(IV) от исходной концентрации Cl^- в водной фазе.

Так как хлорид-ион входит в состав экстрагируемого соединения, было изучено влияние концентрации Cl^- вне зависимости от концентрации H^+ путем добавления хлорида лития (рисунок 3). Из полученной зависимости видно, что с увеличением концентрации хлорид-ионов коэффициент распределения ионов Ti(IV) возрастает, что подтверждает предположение о влиянии концентрации Cl^- на экстракцию ионов Ti(IV).

Выводы

В рамках данной работы были получены ключевые зависимости коэффициента распределения ионов Ti(IV) при экстракции гидрофобным глубоким эвтектическим растворителем Aliquat 336/ментол в мольном соотношении 3/7. Показано, что ключевым параметром, влияющим на экстракцию является концентрация хлорид-ионов, поскольку экстрагируемые соединения титана представляют собой анионные комплексы. Совместная экстракция соляной кислоты негативно сказывается на экстракции титана, поскольку снижается общая концентрация хлорид ионов в водной фазе, но тем не менее все же удается создать условия для эффективного извлечения ионов Ti (IV).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-13-00387, https://rscf.ru/project/20-13-00387/.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen Y. et al. A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards // Journal of Energy Chemistry. 2021. Vol. 59. P. 83–99.

2. Kozhevnikova A. V. et al. Application of Hydrophobic Deep Eutectic Solvents in Extraction of Metals from Real Solutions Obtained by Leaching Cathodes from End-of-Life Li-Ion Batteries // Processes. 2022. Vol. 10, № 12. P. 2671.

3. Zinov'eva I. V. et al. Extraction of Cu(II), Ni(II), and Al(III) with the Deep Eutectic Solvent D2EHPA/Menthol // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2022. Vol. 56, № 2. P. 221–229.

4. Hanada T., Goto M. Synergistic Deep Eutectic Solvents for Lithium Extraction // ACS Sustain Chem Eng. 2021. Vol. 9, № 5. P. 2152–2160.

5. Milevskii N.A. et al. Sm/Co Magnetic Materials: A Recycling Strategy Using Modifiable Hydrophobic Deep Eutectic Solvents Based on Trioctylphosphine Oxide // Int J Mol Sci. 2023. Vol. 24, № 18. P. 14032.

6. Zhu K. et al. Design and combination of magnetic ionic liquids and hydrophobic deep eutectic solvents for safer extraction of titanium: physicochemical properties and toxicity studies // Green Chemistry. 2022. Vol. 24, № 19. P. 7481–7491.

7. Milevskii N.A. et al. Separation of Li(I), Co(II), Ni(II), Mn(II), and Fe(III) from hydrochloric acid solution using a menthol-based hydrophobic deep eutectic solvent // Hydrometallurgy. 2022. Vol. 207. P. 105777.

8. Sarangi K. et al. Removal/recovery of hydrochloric acid using Alamine 336, Aliquat 336, TBP and Cyanex 923 // Hydrometallurgy. 2006. Vol. 84, № 3–4. P. 125–129.

9. Kislik V., Eyal A. ACIDITY DEPENDENCE OF Ti(IV) EXTRACTION: A CRITICAL ANALYSIS // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1993. Vol. 11, № 2. P. 259–283.

УДК 678.13.1 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-39-42

ПОДБОР ОПТИМАЛЬНОГО СОСТАВА ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО КРАХМАЛА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОРАЗЛАГАЕМОЙ ТВЕРДОЙ УПАКОВКИ
SELECTION OF THE OPTIMAL COMPOSITION OF THERMOPLASTIC STARCH FOR OBTAINING BIODEGRADABLE SOLID PACKAGING

Ксения Геннадьевна Аникеева, Руслан Рушанович Сафин, Руслан Зуфарович Хайруллин
Ksenia G. Anikeeva, Ruslan R. Safin, Ruslan Z. Khairullin

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия, Казань
Kazan National Research Technological University, Russia, Kazan
(e-mail: doomksen@mail.ru, cfaby@mail.ru, KhayrullinRZ@corp.knrtu.ru)

Аннотация: В связи с нарастанием проблемы загрязнения окружающей среды в пластиковыми отходами все больший интерес проявляется к применению биоразлагаемых упаковочных материалов. В работе предлагается создание биоразлагаемого древесно-полимерного композиционного материала для изготовления одноразовой посуды и упаковки на основе термопластичного крахмала. Крахмал является одним из самых перспективных среди биологических полимеров - это дешевый, доступный, возобновляемый материал.

Abstract: Due to the increasing problem of environmental pollution in plastic waste, there is increasing interest in the use of biodegradable packaging materials. The paper proposes the creation of a biodegradable wood-polymer composite material for the manufacture of disposable tableware and packaging based on thermoplastic starch. Starch is one of the most promising among biological polymers - it is a cheap, affordable, renewable material.

Ключевые слова: термопластичный крахмал, твердая упаковка, биоразлагаемая упаковка.

Keywords: thermoplastic starch, solid packaging, biodegradable packaging.

Крахмал состоит из двух веществ: линейного полисахарида – амилозы и сильно разветвленного полисахарида – амилопектина. Однако, использование чистого крахмала ограничивает технологичность процесса, а также область применения материалов на его основе, в связи с этим, необходимо получить термопластичный крахмал путем разрушения гранул в присутствии пластификаторов в определенных условиях. Гранулированный крахмал невозможно переработать в чистом виде, так как водородные связи, которые удерживают молекулы крахмала вместе, должны быть восстановлены, чтобы расплавить натуральный

крахмал. Уменьшить водородные связи крахмала можно в присутствии растворителя. Наиболее широко используемые жидкие пластификаторы – это глицерин и вода. При нагревании крахмала в присутствии пластификаторов происходит процесс желатинизации: фазовый переход из упорядоченного в неупорядоченное состояние [1-3]. При использовании сухого пластификатора, например, сорбитола, снижается водопоглощение крахмала, это предотвращает хрупкость материала, удлинение и прочность в присутствии неводного пластификатора сохраняются на постоянном уровне в течении 25 - 30 дней хранения [4]. Прежде, чем приступить к изготовлению древесно-полимерных композитов, необходимо подготовить термопластичный крахмал, подобрать экспериментальным методом оптимальные соотношения материала с пластификаторами, исследовать свойства полученных образцов. В качестве пластификаторов выбраны глицерин и сорбитол, для сравнения свойств и характеристик полученного термопластичного крахмала.

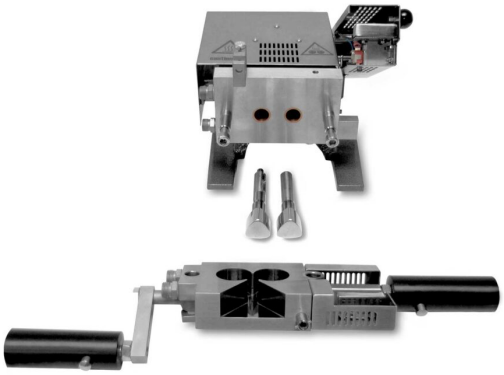


Рисунок 1 — Роторный смеситель для высоковязких веществ Brabender.

Первая партия образцов изготавливалась из крахмала с добавлением глицерина в качестве пластификатора. Вещества замешивали в роторном смесителе для высоковязких веществ Brabender (рисунок 1) в течении 10 минут при температуре 115ºС.

В таблице 1 представлены фото всех образцов с указанием процентного содержания каждого из ингредиентов полученной смеси.

Для проведения эксперимента и определения оптимального соотношения веществ и выбора состава с наилучшими характеристиками был замешан крахмал в сочетании с глицерином и сорбитолом в качестве пластификаторов (таблица 2).

Таблица 1 — Содержание веществ в образцах, изготовленных из крахмала и глицерина.

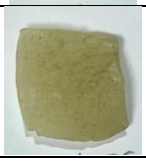
№	Наименование образца	Содержание крахмала, %	Содержание глицерина, %	Фото образца
1	70К/30Г	70	30	
2	60К/40Г	60	40	
3	50К/50Г	50	50	
4	40К/60Г	40	60	
5	35К/65Г	35	65	

Таблица 2 — Содержание веществ в термопластичном крахмале с пластификаторами: глицерином и сорбитолом.

№	Наименование образца	Содержание крахмала, %	Содержание глицерина, %	Содержание сорбитола, %	Фото образца
1	60К/30Г/10С	60	30	10	
2	55К/35Г/10С	55	35	10	
3	50К/30Г/20С	50	30	20	
4	45К/25Г/30С	45	25	30	

Для того, чтобы определить, какой состав подойдет для дальнейшей разработки древесно-полимерного композита, каждый полученный образец был исследован на величину объемной усадки. Для вычисления сняты размеры образцов до сушки в печи, а также после сушки в течении 75 часов при 100 ºС. Величина объемной усадки вычислялась по формуле:

$$Y = \frac{V_0 - V_1}{V_0} * 100, \quad (1)$$

где V_0 – объем образца до сушки, V_1 – объем образца после сушки.

Для каждого из образцов вычислен объем до сушки и после сушки, из полученных данных определена величина объемной усадки материала. Полученные значения показаны в таблице 3.

Таблица 3 — Объемная усадка, определенная для изготовленных экспериментальных образцов термопластичного крахмала.

Наименование образца	Объем материала до сушки, см^3	Объем материала после сушки, см^3	Объемная усадка материала, %
70К/30Г	1652,4	1368	17,2
60К/40Г	1598	1196,58	25,1
50К/50Г	816	512,05	37,2
40К/60Г	1610	1108,8	31,1
35К/65Г	1692	1122	33,6
60К/30Г/10С	1715,7	1152	32,8
55К/35Г/10С	1702,8	1394	18,1
50К/30Г/20С	1190,25	798	32,9
45К/25Г/30С	1365,55	1024	25

Наименьший показатель объемной усадки материала после вычисления составил 17,2 %, самый высокий показатель – 37,2 %.

Для разработки древесно-полимерного композита на основе которого будет создана твердая упаковка, необходимо использовать материалы, величина усадки которых будет наименьшей среди всех полученных значений. Таким образом, для дальнейшей разработки древесно-полимерного композита и твердой биоразлагаемой упаковки подходят следующие образцы: 70К/30Г с 70% крахмала и 30% глицерина, величина объемной усадки – 17,2%; 55К/35Г/10С с 55% крахмала, 35% глицерина и 10% сорбитола, величина объемной усадки – 18,1%;. Таким образом, в ходе выполнения эксперимента из девяти изготовленных для исследования образцов были выделены два подходящих состава для дальнейшей разработки композита и упаковки на его основе.

Выводы

Накопление пластиковых отходов несомненно представляет серьезную угрозу для окружающей среды, однако, учитывая привлекательные свойства пластмасс они все также будут применяться повсеместно как в промышленности, так и среди населения. Стратегия, которой необходимо придерживаться в текущей ситуации, состоит в разработке таких материалов, которые будут легко разлагаться после использования в естественных условиях под воздействием микроорганизмов. Из всех известных методов обращения с пластиковыми отходами, которые предложены на данный момент, использование биоразлагаемых материалов является отличным решением.

Твердая упаковка, изготовленная из древесно-полимерного композита на основе термопластичного крахмала, является отличной заменой традиционной пластиковой упаковке, следовательно, данная разработка позволит заменить значительную долю пластика и снизить пагубное воздействие на окружающую среду. Для того, чтобы разработать твердую упаковку, которая будет сочетать в себе все необходимые характеристики, в ходе работы были подобраны оптимальные составы термопластичного крахмала с наименьшими показателями объемной усадки материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chivrac, F., Pollet, E., Averous, L. "Progress in nano-biocomposites based on polysaccharides and nanoclays." Materials Science and Engineering: R: Reports. 67(1), pp. 1-17. 2009. https://doi.org/10.1016/j.mser.2009.09.002

2. Averous, L. "Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review." Journal of Macromolecular Science, Part C. 44(3), pp. 231-274. 2004. https://doi.org/10.1081/mc-200029326

3. Avérous, L., Pollet, E. "Biodegradable Polymers." In: Avérous, L., Pollet, E. (eds.), Environmental Silicate Nano-Biocomposites. (pp. 13-39.), Springer London, 2012.

4. Хасаншин Р.Р., Сафина А.В., Влияние специальных добавок на эксплуатационные свойства изделий на основе термомодифицированного древесного наполнителя / Деревообрабатывающая промышленность. 2018, в.4, с.64-68 (RINC, ВАК)

EXTRACTION, PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES, AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF NATURAL MELANIN FROM AURICULARIA HEIMUER FERMENTATION
ЭКСТРАКЦИЯ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРИРОДНОГО МЕЛАНИНА ИЗ БРОЖЕНИЯ AURICULARIA HEIMUER

Yinpeng Ma*,, Piqi Zhang**, Xiaodong Dai**, Xiuge Yao**, Shuyang Zhou**, Qingfang Ma**, Jianing Liu**, Shuang Tian**, Jianan Zhu**, Jiechi Zhang**, Xianghui Kong**, Yihong Bao***

** College of Forestry, Northeast Forestry University, China, Harbin*
*** Institute of Microbiology, Heilongjiang Academy of Sciences, China, Harbin*
(email: baoyihong@163.com, kxh29@126.com)

Abstract: In this study, single-factor experiments, Box-Behnken design (BBD), and response surface methodology (RSM) were employed to investigate the effects of alkali-soluble pH, acid precipitation pH, and microwave time on the extraction yield of Auricularia heimuer melanin (AHM) from fermentation. Ultraviolet-visible spectrum (UV-Vis), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, scanning electron microscope (SEM), and high-performance liquid chromatography (HPLC) were used to analyze the extracted AHM. The solubility, stability, and antioxidant activities of AHM were also measured. The results showed that alkali-soluble pH, acid precipitation pH, and microwave time significantly affected the AHM yield, with the following optimized microwave-assisted extraction conditions: alkali-soluble pH of 12.3, acid precipitation pH of 3.1, and microwave time of 53 min, resulting in an AHM extraction yield of 0.4042%. AHM exhibited a strong absorption at 210 nm, similar to melanin from other sources. FT-IR spectroscopy also revealed that AHM exhibited the three characteristic absorption peaks of natural melanin. The HPLC chromatogram profile of AHM showed a single symmetrical elution peak with a 2.435 min retention time. AHM was highly soluble in alkali solution, insoluble in distilled water and organic solvents, and demonstrated strong DPPH, OH, and ABTS free radical scavenging activities. This study provides technical support to optimize AHM extraction for use in the medical and food industries.

Аннотация: В данном исследовании для изучения влияния щелочерастворимого pH, pH кислотного осаждения и времени микроволнового излучения на выход экстракции Auricleria heimuer меланина (AHM) в результате ферментации были использованы однофакторные эксперименты, дизайн Бокса-Бенкена (BBD) и методология поверхности отклика (RSM). Для анализа извлеченного AHM использовали ультрафиолетовый и видимый спектр (UV-Vis), инфракрасную спектроскопию с преобразованием Фурье (FT-IR), сканирующий электронный микроскоп (SEM) и высокоэффективную жидкостную хроматографию (HPLC). Также были измерены растворимость, стабильность и антиоксидантная активность AHM. Результаты показали, что pH щелочерастворимости, pH кислотного осаждения и время микроволнового воздействия существенно влияют на выход AHM при следующих оптимизированных условиях микроволновой экстракции: pH щелочерастворимого вещества 12,3, pH кислотного осаждения 3,1 и время микроволновой обработки 53 мин, в результате чего выход экстракции AHM составил 0,4042%. AHM продемонстрировал сильное поглощение при 210 нм, подобное меланину из других источников. ИК-Фурье-спектроскопия также показала, что AHM демонстрирует три характерных пика поглощения природного меланина. Профиль хроматограммы HPLC AHM показал один симметричный пик элюирования со временем удерживания 2,435 мин. AHM хорошо растворялся в растворе щелочи, нерастворим в дистиллированной воде и органических растворителях и демонстрировал сильную активность по улавливанию свободных радикалов DPPH, OH и ABTS. Это исследование обеспечивает техническую поддержку для оптимизации экстракции AHM для использования в медицинской и пищевой промышленности.

Keywords: Auricularia heimuer, natural melanin, physicochemical properties, HPLC, antioxidant activities.

Ключевые слова: Auricleria heimuer, природный меланин, физико-химические свойства, HPLC, антиоксидантная активность.

Introduction

Melanins are a group of natural pigments found in most organisms [1], which have been widely and conventionally used in various industries [2], due to their antioxidant, anti-radiation, anti-toxic, antitumor, and heavy metal chelation functions [3-7]. Natural pigments are considered safe, with pronounced nutritional and therapeutic benefits relative to synthetic pigments [8]. Currently, natural pigments are primarily found in living organisms, including animals, plants, fungi, and bacteria [9].

Auricularia heimuer, the third most important cultivated mushroom in China [10], has high economic and medicinal value [11]. It is known for its bioactive compounds, mostly polysaccharides [12, 13], which have numerous beneficial biological properties, including antioxidant, antitumor, anti-radiation, immunomodulatory, and hyperlipidemic [14-16]. Melanin, as one of the main active ingredients of *A. heimuer*, has been reported to have strong antioxidant, radical scavenging, quorum sensing inhibition, and antibiofilm activities [17]. *A. heimuer* fruiting bodies are rich in melanin and are increasingly popular as a “black food” in China [18]. Melanin from *A. auricula* can also be used as a safe and healthy colorant in the food and pharmaceutical industries. Research has previously been conducted on the isolation and characterization of melanin. Our team optimized the conditions for melanin extraction from *A. auricula-judae* [Hei 29] fruiting bodies using a single-factor experiment and response surface methodology (RSM) [19]. Additional studies have demonstrated the extraction method of melanin from *A. auricula-judae* [20]. However, it has been difficult to produce melanin from *A. heimuer* fruiting bodies at the industrial scale due to their long growth cycle and high cost [21]. It is more effective to produce melanin from the fermentation of microorganisms, and *A. heimuer* is an organism capable of high secretion of natural melanin via submerged fermentation. Zhang et al. [22] conducted research for media optimization to enhance the production of melanin by submerged culture of *A. auricula*. Sun et al. [23] optimized the fermentation conditions of natural edible melanin from *A. auricula*. However, the melanin extraction rate was relatively low.

Microwave-assisted extraction is an effective way to increase metabolites. Among the different extraction methods, microwave-assisted extraction is a predominant and promising method to extract diverse compounds from different materials, due to its unique advantages including reduced extraction time, high yield, and improved quality of end products [24]. Zeng et al. [25] determined the influence of microwave-assisted extraction on the characterization and corresponding antioxidant activity of *A. auricular* polysaccharides. However, there are few reports on microwave-assisted extraction of melanin from *A. heimuer* fermentation.

In the present study, the process of microwave-assisted extraction of melanin from *A. heimuer* fermentation was optimized using RSM. In addition, the physicochemical properties and antioxidant activities of *A. heimuer* melanin (AHM) were investigated in detail. The results provide technical support for the application of AHM in medicine, health food, and food additives.

Materials and methods

Strain and growth conditions

The *A. heimuer* strain 1703 used in this study was preserved by the Institute of Microbiology, Heilongjiang Academy of Sciences, China. The strain was activated in PDA medium (200 g/L potato, 20 g/L glucose, 2 g/L KH_2PO_4, 1.5 g/L $MgSO_4$, 18 g/L agar powder) at 25 °C for 10 d. The activated strain was cultured in PD medium (200 g/L potato, 20 g/L glucose, 3 g/L peptone, 2 g/L KH_2PO_4, 1.5 g/L $MgSO_4$, 10 mg/L vitamin B_1) in a rotary shaker incubator at 160 rpm and 25 °C for 12 d without light. DPPH, Tris-HCL (pH 8.0), $FeSO_4$, Vitamin C and salicylic acid used in antioxidant assay were purchased from Aladdin Biochemical Technology Co., Ltd. All reagents used in the experiment were of analytical grade.

Melanin extraction and purification

The melanin extraction process was performed as follows: First, the fermentation product was centrifuged at 12,000 rpm for 30 min, and the supernatant was incubated in an SL-SM300 microwave instrument (Nanjing Shunliu Instrument Co., Ltd, China) with a power of 300 W for 50 min for complete extraction. Secondly, the supernatant pH was adjusted to 12 with 3.0 M NaOH and then kept at 70 °C for 2 h for dissolution, followed by centrifugation at 12,000 rpm for 30 min. Thirdly, the supernatant was transferred to a flask, and then the pH was adjusted to 3.0 with 1.0 M HCl. The supernatant was then kept at 70 °C for 3 h for precipitation. The crude AHM was obtained after centrifugation at 12,000 rpm for 30 min.

The AHM purification process was performed as follows: The crude AHM was re-dissolved in a 1.0 M NaOH solution and centrifuged at 12,000 rpm for 30 min. The pH of the supernatant was adjusted to 3.0 with 1.0 M HCl, followed by centrifugation at 12,000 rpm for 30 min. Subsequently, the precipitate was washed three times with deionized water, chloroform, ethyl acetate, and absolute alcohol in sequence. Finally, the pure AHM was obtained and dewatered in an FDU-1200 freeze dryer (EYELA, Tokyo, Japan).

Optimization of AHM extraction and experimental design

The microwave power, microwave time, alkali-soluble pH, and acid precipitation pH were selected as the four variables for AHM extraction optimization. Each variable was individually tested with the following ranges: microwave power 200–350 W, microwave time 20–60 min, alkali-soluble pH 9–13, and acid precipitation pH 2–6.

The Box-Behnken experimental design with three factors and three levels was employed to optimize the extraction conditions in order to obtain the highest melanin yield. Based on the single factor experiments, A, alkali-soluble pH [11-13]; B, acid precipitation pH [2-4]; and C, microwave time (40 min, 50 min, and 60 min) were determined to be the critical levels with significant effect on melanin extraction. The levels and codes of the variables used in the Box-Behnken design (BBD) are shown in Table 1. The complete design consisted of seventeen combinations including three replicates of the center point.

Table 1 — Factors and levels of independent variables used for the Box-Behnken experimental design

Variables	Code	Coded levels		
		-1	0	1
Alkali-soluble pH	A	11	12	13
Acid precipitation pH	B	2	3	4
Microwave time (min)	C	40	50	60

UV-Vis, FT-IR, and SEM assay

The AHM was dissolved in a 0.1 M NaOH solution at a final concentration of 0.05 mg/mL, with 0.1 M NaOH solution as the reference. The UV-visible absorption spectrum (UV-Vis) of AHM was scanned in the wavelength range of 190–800 nm with a UV757CRT UV/VIS Spectrophotometer (Unico Instrument Co. Ltd., Shanghai, China).

The AHM was mixed with potassium bromide (KBr) powder and then pressed into pellets for measurement. The Fourier transform infrared (FT-IR) spectrum was analyzed in the scanning range of 4000–400 cm^{-1} using the FT/IR-3000 Spectrometer (Jasco, Tokyo, Japan).

A TM4000 scanning electron microscope (SEM; Hitachi, Tokyo, Japan) was used to investigate the morphological features of AHM. To render the power conductive, the dried AHM was installed on a metal stage and sputtered with gold.

Solubility and stability assay

The solubility of AHM was measured in water, aqueous acid (1.0 M HCl), aqueous alkali (1.0 M NaOH), and several organic solvents (ethanol, chloroform, methanol, and ethyl acetate). First, 10 mg AHM was measured into 10-mL test tubes filled with 1 mL of the chemical reagents mentioned above and then stirred at 25 °C for 1 h to dissolve or react thoroughly. The tube was spun at 1000 rpm

for 10 min and then the absorbance of the solution at 210 nm was detected. The solubility of AHM was determined at various pH values adjusted to 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, and 12 using 1 M NaOH and HCl, and the absorbance was measured after all samples stood for 1 h.

To perform stability assays, 10 mg AHM was dissolved in 0.1 M NaOH solution. The heat stability of AHM was measured at different incubation temperatures of 0, 20, 40, 60, and 80 °C. The illumination stability of AHM was measured in darkness, natural light, and hard light. The samples were taken at 2 h, 4 h, and 6 h, and the absorbance was measured at 210 nm using 0.1 M NaOH solution as reference.

HPLC analysis

The AHM was compared with a melanin standard (M8631, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) by HPLC following the method reported by Sun et al. [26] with minor modification. The AHM and the standard were dissolved in 0.1 M NaOH solution. The chromatographic analysis was developed on an Agilent 1100 HPLC system (Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA, USA) with a Waters C18 column (300 mm × 7.8 mm, 5 μm, Milford, MA, USA). The mobile phase consisted of methanol and 1% acetic acid. The flow velocity was 1.0 mL/min and the injection volume was 20 μL. The detection wavelength was set at 210 nm and the column temperature was set at 25 °C.

Antioxidant activities

The concentration of AHM mother solution was adjusted to 100 μg/mL. Then AHM mother solution was diluted to different concentrations for antioxidant activity assay. The antioxidant activity of AHM was determined using DPPH, •OH, and ABTS free radical scavenging ability assays, which were performed by the methods reported by Ma et al. [19], Tian et al. [27], and Luo et al. [28], with *in vitro* modifications for this study.

Statistical analysis

Each experiment was repeated three times. All data were presented as the mean ± standard deviation. Design-Expert (Version 21.0, Stat-Ease, Minneapolis, MN, USA) was used for RSM. Statistical analysis was performed with SPSS software (Version 16.0, Chicago, IL, USA). One-way analysis of variance (ANOVA) was used for comparison among groups. Differences were considered statistically significant at $P < 0.05$.

Results and discussion

Effect of single factors on the extraction yield of AHM

All parameters—microwave power, microwave time, alkali-soluble pH, and acid precipitation pH—were individually investigated for their effect on AHM yield.

The extraction yield of AHM increased as alkali-soluble pH increased from 9 to 12, peaked at 12 (0.399% yield), and then decreased with increasing pH (Figure 1A). Therefore, an alkali-soluble pH range from 11 to 13 was used in the RSM experiment to optimize extraction conditions. The AHM yield increased as acid precipitation pH increased from 2 to 3, reached a maximum of 0.401% at a pH of 3, and then decreased with increasing pH (Figure 1B). The acid precipitation pH range from 2 to 4 was therefore used for design optimization. The highest yield of 0.380% was reached at a microwave power of 300 W, with no obvious increase in AHM yield as the microwave power continued to increase (Figure 1C). An increase in microwave power has been shown to enhance extraction yield [29]; however, microwave power did not significantly affect the AHM yield. The extraction yield of AHM obviously increased as microwave time increased from 20 to 50 min, reached a maximum yield of 0.399% at 50 min, and then decreased over time (Figure 1D). Compared with microwave for 20 min, the yield of AHM increased from 0.370% to 0.399% after microwave for 50 min. A similar phenomenon was reported in the extraction of *Lachnum singerianum* YM296 (LIM), which showed an 11.08% extraction yield with a microwave time of 118.70 s, which was 40.43% higher than that of alkali and acid precipitation extraction [30]. Previous research found that the yield of IH melanin with ultrasound-assisted extraction increased by 37.33% compared with the nonultrasonic control group [21]. Compared with no microwave, the yield of AHM increased from 0.305% to 0.399% after microwave for 50 min, which increased by 30.82%. Therefore, the microwave-assisted extraction method is an effective way to increase yield of AHM.

These preliminary experiments enabled the identification of significant factors affecting AHM yield and narrowed down the ranges for these single factors [31]. Ultimately, alkali-soluble pH, acid precipitation pH, and microwave time were confirmed as significant factors that influenced AHM yield.

RSM analysis

Based on the results of single factor experiments, alkali-soluble pH, acid precipitation pH, and microwave time were selected as independent variables, and AHM yield was used as the dependent variable to obtainn the optimal conditions. The experimental results based on BBD design are presented in Table 2. The predicted response Y can be fitted into the following equation:

$$Y(\%) = 0.4048 + 0.0060 \times A + 0.0033 \times B + 0.0035 \times C - 0.0091 \times A^2 - 0.0131 \times B^2 - 0.0066 \times C^2$$

where Y is the extraction yield of AHM; and A, B, and C are the codes for alkali-soluble pH, acid precipitation pH, and microwave time, respectively.

The experimental results were analyzed using ANOVA (Table 3). The model *F*-value of 14.47 combined with the low *P*-values ($P < 0.001$) indicated that the regression model was highly significant ($P < 0.01$). The *F*-value of 0.8599 and *P*-value of 0.5306 indicated that the "lack-of-fit" was not significant relative to the pure error. The value of determination R^2 (0.9490) indicated that the response model can explain 94.90% of the total variations, which suggests a good agreement between the experimental and predicted values. Therefore, it is reasonable to use this regression model to analyze the trends in the responses.

The factors affecting AHM extraction yield, ranked in decreasing order, are as follows: alkali-soluble pH, acid precipitation pH, and microwave time. As shown in Table 3, the three independent variables (A, B, and C) and the three quadratic terms (A^2, B^2, and C^2) had a significant effect on AHM extraction yield ($P < 0.05$), but the interaction terms (AB, AC, and BC) did not ($P > 0.05$).

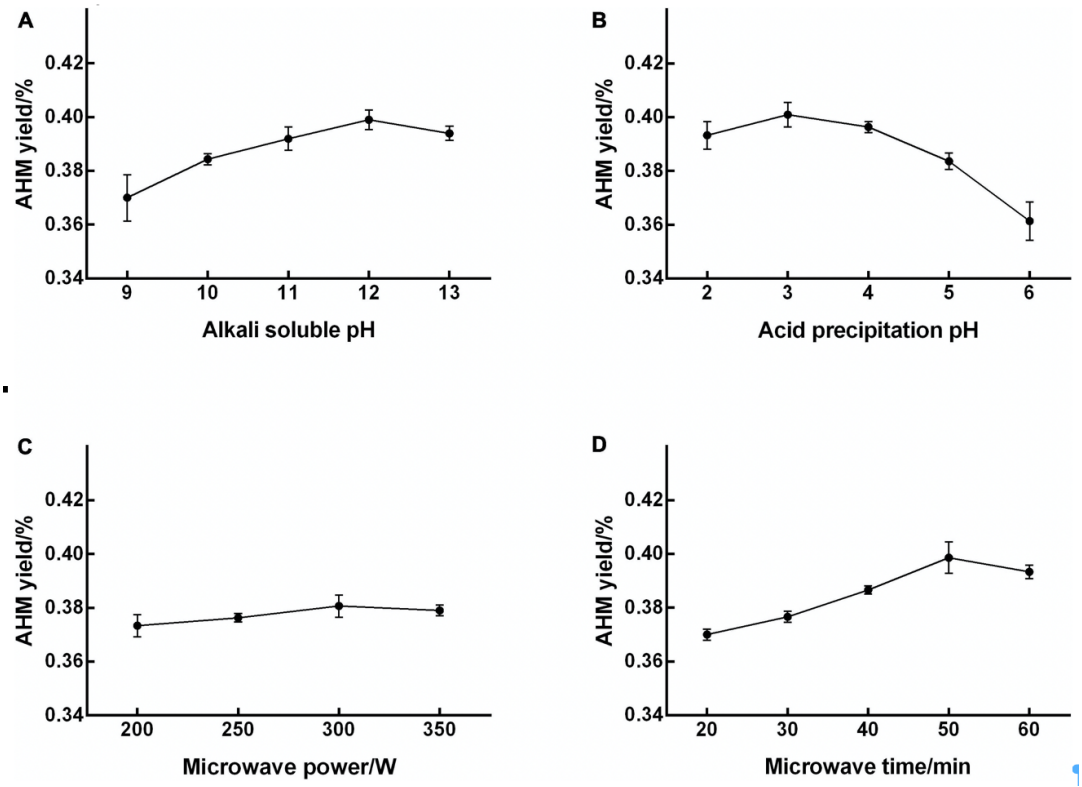


Figure 1 — Effect of single factors on the extraction yield of A. heimuer melanin (AHM). To determine the significant factors that affect AHM yield, a range of alkali-soluble pH (A), acid precipitation pH (B), microwave power (C), and microwave time (D) were individually tested in the AHM extraction process.

Table 2 — The Box-Behnken experimental design and resulting AHM yield

Run	A	B	C	AHM yield (%)
1	1	0	1	0.397±0.012
2	0	-1	-1	0.374±0.014
3	-1	-1	0	0.370±0.008
4	0	1	1	0.392±0.015
5	1	0	-1	0.390±0.015
6	1	-1	0	0.390±0.009
7	0	0	0	0.410±0.011
8	0	0	0	0.407±0.016
9	0	0	0	0.405±0.006
10	1	1	0	0.390±0.009
11	-1	1	0	0.380±0.010
12	-1	0	-1	0.384±0.014
13	-1	0	1	0.385±0.008
14	0	1	-1	0.386±0.007
15	0	0	0	0.402±0.011
16	0	-1	1	0.388±0.014
17	0	0	0	0.400±0.013

Note: A, alkali-soluble pH; B, acid precipitation pH; C, microwave time.

Table 3 — The analysis of variance (ANOVA) of the response surface regression model

Source	Sum of squares	*df*	Mean square	*F*-value	*P*-value
Model	0.0019	9	0.0002	14.47	0.0010 **
A	0.0003	1	0.0003	19.52	0.0031 **
B	0.0001	1	0.0001	5.73	0.0480 *
C	0.0001	1	0.0001	6.64	0.0366 *
AB	0.0000	1	0.0000	1.69	0.2343
AC	9.000E-06	1	9.000E-06	0.6099	0.4604
BC	0.0000	1	0.0000	1.08	0.3324
A^2	0.0004	1	0.0004	23.89	0.0018 **
B^2	0.0007	1	0.0007	49.34	0.0002 **
C^2	0.0002	1	0.0002	12.62	0.0093 **
Residual	0.0001	7	0.0000		
Lack of Fit	0.0000	3	0.0000	0.8599	0.5306
Pure Error	0.0001	4	0.0000		
Cor Total	0.0020	16			

Note: A, alkali-soluble pH; B, acid precipitation pH; C, microwave time. *$P < 0.05$; **$P < 0.01$.

To investigate the interaction of the variables and determine the optimal level of each variable for maximum response, 3D response surfaces and 2D contour plots were generated (Figure 2). The interaction effect of alkali-soluble pH and acid precipitation pH on the extraction yield at a constant microwave time showed that the extraction yield initially increased as the alkali-soluble pH and acid precipitation pH increased, but decreased once the alkali-soluble pH and acid precipitation pH increased past a pH of 12.33 and 3.12, respectively (Figure 2A). The interaction effect of alkali-soluble pH and microwave time on the extraction yield at a constant acid precipitation pH showed that the extraction yield initially increased as the alkali-soluble pH and microwave time increased, but decreased once the alkali-soluble pH and microwave time increased past a pH of 12.33 and 52.64 min, respectively (Figure 2B). The interaction effect of acid precipitation pH and microwave time on the extraction yield at a constant alkali-soluble pH showed that the extraction yield initially increased

as the acid precipitation pH and microwave time increased, but decreased when the acid precipitation pH and microwave time increased past a pH of 3.12 and 52.64 min, respectively (Figure 2C).

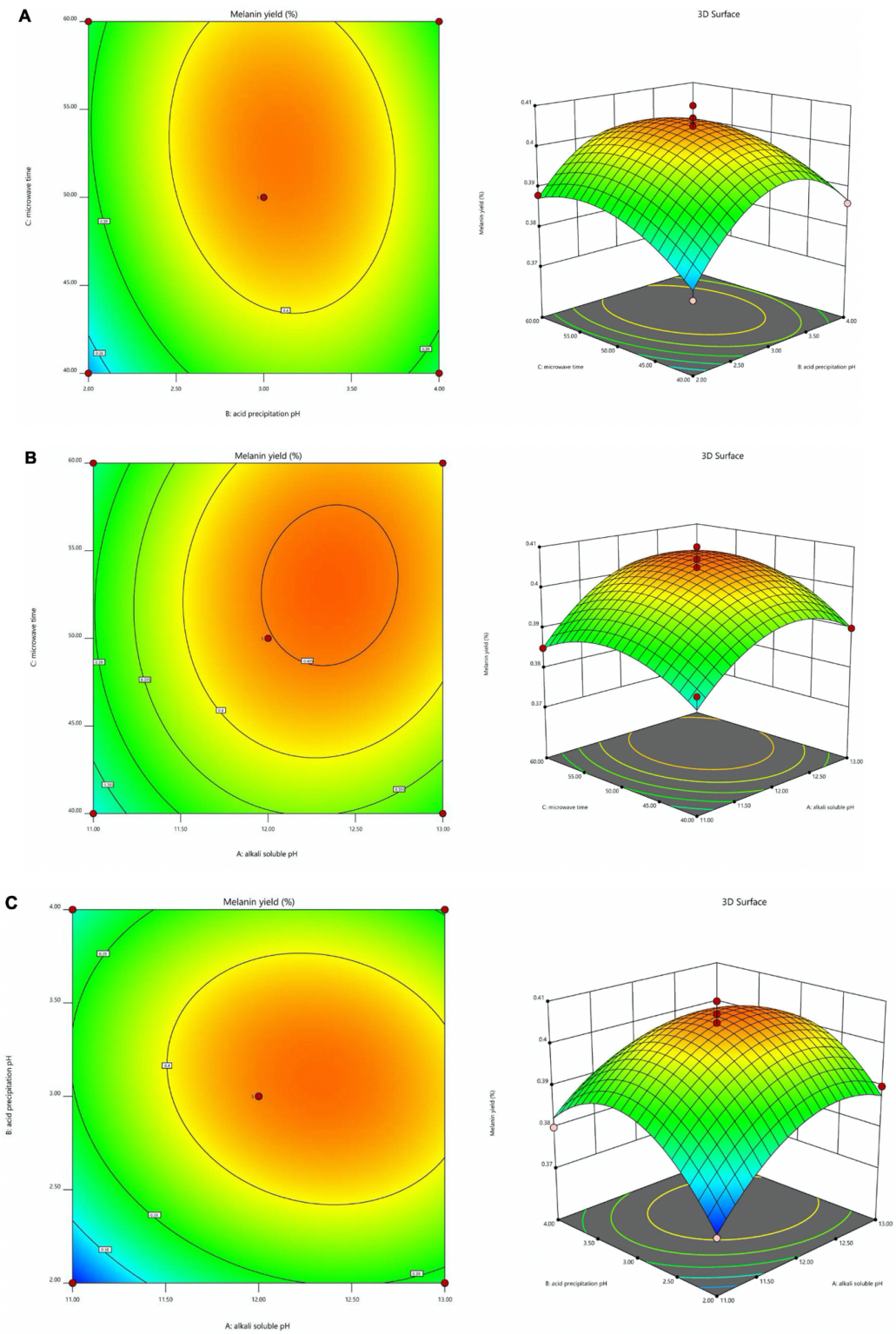


Figure 2 — Interaction effects of the three factors that significantly affect A. heimuer melanin (AHM) yield. The 3D response surface map and 2D contour map reveal the optimal levels of alkali-soluble pH, acid precipitation pH, and microwave time on AHM yield based on the interaction effects of these variables at constant alkali-soluble pH (A), constant acid precipitation pH (B), and constant microwave time (C).

According to these results, this model predicted a maximum AHM yield of 0.4064% with the following optimum AHM extraction conditions: alkali-soluble pH of 12.33, acid precipitation pH of 3.12, and microwave time of 52.64 min. To perform the actual experiments, the optimal extraction conditions from the model were adjusted to alkali-soluble pH of 12.3, acid precipitation pH of 3.1, and microwave time of 53 min. To validate the predicted results, verification experiments were performed in triplicate, resulting in an actual AHM yield of 0.4042%, which was slightly lower than the yield predicted by the model. As a result, RSM was found to be an accurate and decisive tool for successfully predicting the optimum response values.

UV-Vis, FT-IR, and SEM analysis

The maximum absorption peak of AHM in the UV-Vis absorption spectrum was observed at 210 nm, and the absorbance decreased as the wavelength increased (Figure 3A) due to the complex conjugated structures in the melanin molecules [32]. This was consistent with melanin from *Crassostrea gigas* [33], *A. auricula* [26], etc (Table 4). There were no absorption peaks at 260 nm and 280 nm, indicating the absence of nucleic acid and protein in the AHM. Melanin has a maximum absorption peak of 210 nm in the ultraviolet region [34]; therefore, these results are consistent with the UV-Vis absorption characteristics of melanin.

The characteristic absorption peaks of the pigment are primarily distributed in the following three groups: 3500~3300 cm^{-1}, 1620~1600 cm^{-1}, and 1150~1000 cm^{-1} [33]. Our results showed that the absorption peaks of AHM between 400 and 4000 cm^{-1} were distributed consistently with these three previously reported groups (Figure 3B). The peak at 3427 cm^{-1} is attributed to the O-H group, the peak at 1647 cm^{-1} is attributed to a benzene ring, and the peak at 1039 cm^{-1} is caused by C-O stretching. Overall, these results are consistent with the typical peaks characteristic of melanin, which showed no obvious differences with that from *A. auricula* [26], Oyster mushroom [35], and *Brevibacillus invocatus* IBA [36] (Table 4).

The SEM image showed that the definite shape of a single AHM molecule is an irregular aggregation of shape and size (Figure 3C), similar to the black and brown sesame melanin samples that exhibited amorphous form without self-organization [37]. Previous studies also found that SEM images of extracted melanin showed irregular shape and size at different magnifications [36]. In the current study, AHM is likely eumelanin based on the results of UV-Vis, FT-IR, and SEM.

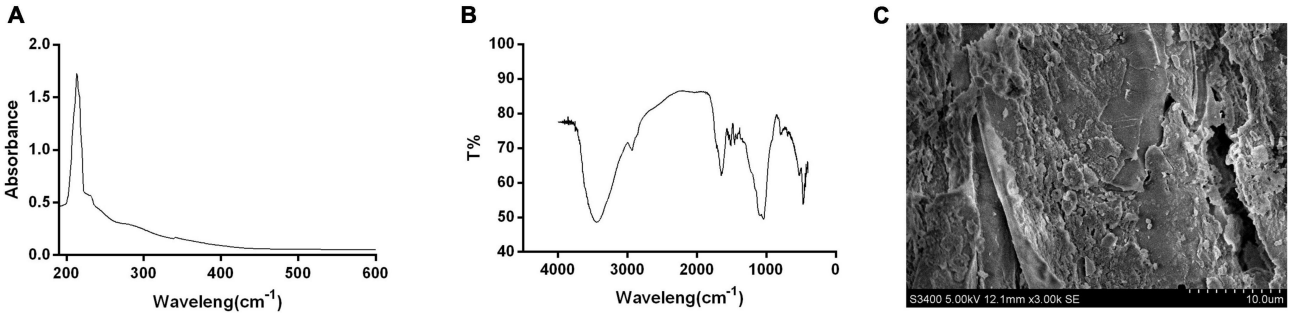


Figure 3 — Structure and shape of A. heimuer melanin (AHM). The structural components and shape of AHM are shown using the UV-visible absorption spectrum (UV-Vis) (A), Fourier transform infrared (FT-IR) scanning spectra (B), and scanning electron microscope (SEM) photographs (C)

Solubility and stability analysis

The solubility assays showed that the absorbance of AHM at 210 nm in NaOH was greater than 1.5, while that in water, HCl, and the tested organic solvents were all close to zero. We found that AHM was insoluble under acidic conditions. Additionally, the solubility of AHM increased as the pH of the solution increased under alkaline conditions (Figure 4A). These results indicate that AHM has relatively high solubility under alkaline conditions but is insoluble in water, HCl, and the tested organic solvents. This solubility characteristic of AHM was very similar to oyster mushrooms [35], *Lachnum* YM156 (38), *B. invocatus* strain IBA (36), and other microorganisms (39). (Table 4)

The stability assays showed that the absorbance of AHM decreased over time at constant temperature. Additionally, the absorbance of AHM decreased as temperature increased at the same

treatment time. However, there was no significant difference in the absorbance of AHM between different temperatures ($P > 0.05$; Figure 4B). Under the same light conditions, the absorbance of AHM decreased over time. At the same treatment time, the absorbance of AHM was different in dark, natural light, and strong light conditions, but the differences were not significant ($P > 0.05$; Figure 3C). Overall, the results showed good thermostability and light resistance of AHM, which is consistent with the literature [38, 40]. (Table 4)

Table 4 — The physicochemical properties of different sources of melanin

Sources of melanin	*Auricularia heimuer* (this study)	wild *Auricularia auricula* (34)	*Auricularia auricula* (23, 26)	Oyster mushroom (35)	*Lachnum* YM156 (38)	*Brevibacillus invocatus* IBA (36)	*Crassostrea gigas* (33)
Maximum absorption peak of UV-Vis	210 nm	210 nm	215 nm	235 nm	—	200-300 nm	215 nm
Characteristic absorption peaks of FT-IR	3427, 1647, and 1039 cm^{-1}.	—	3399, 1675, 1033 cm^{-1}.	3282, and 1077 cm^{-1}.	—	3226, 1628, 1104, and 1015 cm^{-1}.	3440, and 1630 cm^{-1}.
SEM	Showed irregular aggregation of shape and size.	—	—	—	—	Showed irregular shape and size.	—
Solubility	High solubility under alkaline conditions but is insoluble in water, HCl, and the tested organic solvents.	—	Relatively low solubility in polar solvents but relatively high solubility under alkaline conditions.	Insoluble in water, HCl and the tested organic solvents but soluble in NaOH solutions.	Relatively low solubility in polar solvents but relatively high solubility under alkaline conditions.	—	—
Stability	Showed good thermostability and light resistance.	Had good stability toward heat, light.	Had better thermostability and light resistance in alkaline solution.	—	Had better light resistance.	—	—

Note: — means that this study was not carried out.

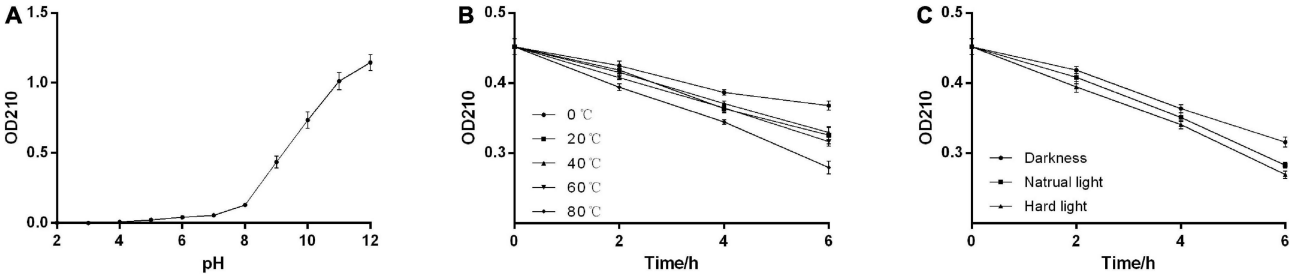


Figure 4 — Physicochemical properties of A. heimuer melanin (AHM). The solubility of AHM was determined by measuring the absorbance at 210 nm in response to various pH levels (A). The stability of AHM was determined by measuring the absorbance at 210 nm in response to various temperatures over time (B) and light levels over time (C).

HPLC analysis

To better characterize the chemical composition of AHM, HPLC analysis was performed on both AHM and a melanin standard using the Waters system (Figure 5). The AHM chromatogram profile showed a single symmetrical elution peak with a 2.435 min retention time, which was the same retention time as the melanin standard. Furthermore, the AHM peak pattern is similar to that of Sun et al. [26]. Collectively, this result indicates that the AHM is only comprised of a single component and does not contain other impurities.

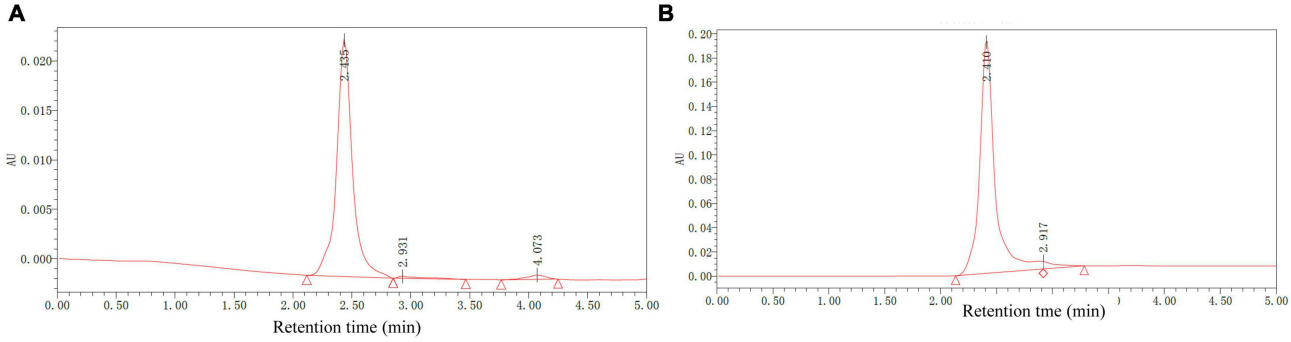


Figure 5 — Chemical composition of A. heimuer melanin (AHM) using HPLC analysis. HPLC chromatograms of AHM (A) and a melanin standard (B) are shown.

Antioxidant activities of AHM

The antioxidant capacity of AHM was determined based on the scavenging rate of DPPH, ·OH, and ABTS free radicals (Figure 6). The results indicated that the DPPH, ·OH, and ABTS free radical scavenging ability gradually increased as the AHM concentration increased. Furthermore, AHM exhibited strong DPPH, ·OH, and ABTS free radical scavenging ability with IC_{50} of 26.23 μg/mL, 79.76 μg/mL, and 83.04 μg/mL, respectively, although it was lower than that of Vc at the same concentration (Figure 6). Researchers have previously reported the antioxidant activity of melanin from other natural products. For instance, Liu et al. [41] found that both the *A. auricula* melanin control group and waste residue melanin had strong ABTS, DPPH, and ·OH scavenging activity. Therefore, AHM has strong antioxidant activity due to its DPPH, ·OH, and ABTS free radical scavenging ability.

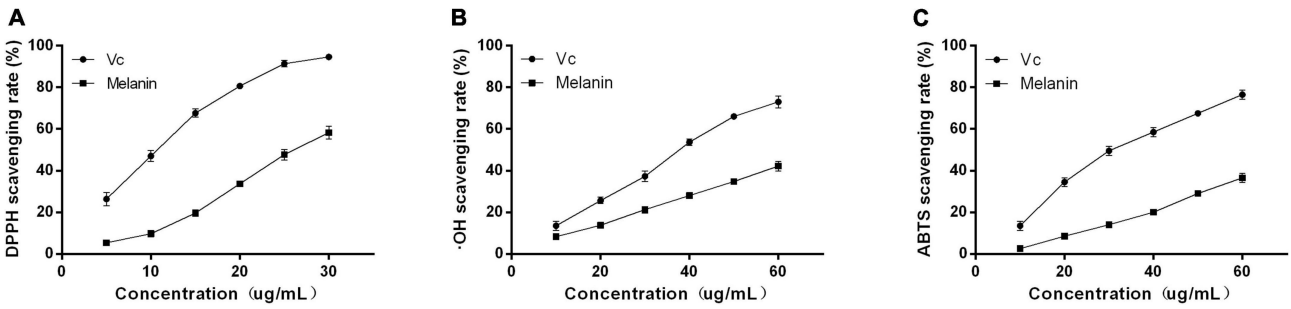


Figure 6 — The antioxidant activities of *A. heimuer* melanin (AHM). The scavenging rate of both AHM and Vc against DPPH **(A)**, OH **(B)**, and ABTS **(C)** free radicals are shown.

REFERENCES

1. Jacobson E S, Tinnell SB. Antioxidant function of fungal melanin. *J Bacteriol.* (1993) 175(21):7102-7104. doi: 10.1128/jb.175.21.7102-7104.1993

2. Song S, Li S, Su N, Li J, Shi F, Ye M. Structural characterization, molecular modification and hepatoprotective effect of melanin from *Lachnum* YM226 on acute alcohol-induced liver injury in mice. *Food Funct.* (2016) 7(8):3617-27. doi: 10.1039/c6fo00333h

3. Nune M, Manchineella S, Govindaraju T, Narayan KS. Melanin incorporated electroactive and antioxidant silk fibroin nanofibrous scaffolds for nerve tissue engineering. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl.* (2019) 94:17-25. doi: 10.1016/j.msec.2018.09.014

4. Li C, Ji C, Tang B. Purification, characterisation and biological activity of melanin from *Streptomyces* sp. *Fems Microbiol Lett.* (2018) 365(19). doi: 10.1093/femsle/fny077

5. Baraboĭ VA. Melanin: structure, biosynthesis, biological functions. *Ukr Biokhim Zh.* (1999) 71(4):5-14.

6. Shi F, Li J, Ye Z, Yang L, Chen T, Chen X, et al. Antitumor effects of melanin from *Lachnum* YM226 and its derivative in H22 tumor-bearing mice. *Medchemcomm.* (2018) 9(6):1059-1068. doi: 10.1039/c8md00035b

7. Wang Z, Wang N, Han D, Yan H. Characterization of tyrosinase inhibitors in *Dryopteris crassirhizoma* rhizome using a combination of high-speed counter-current chromatography, affinity-based ultrafiltration, and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Front Nutr.* (2022) 9:862773. doi: 10.3389/fnut.2022.862773

8. Singh S, Nimse SB, Mathew DE, Dhimmar A, Sahastrabudhe H, Gajjar A, et al. Microbial melanin: recent advances in biosynthesis, extraction, characterization, and applications. *Biotechnol Adv.* (2021) 53:107773. doi: 10.1016/j.biotechadv.2021.107773

9. Ma Z, Liu X, Liu Y, Chen W, Wang C. Studies on the biosynthetic pathways of melanin in *Auricularia auricula. J Basic Microb.* (2022) 62(7):843-856. doi: 10.1002/jobm.202100670

10. Yuan Y, Wu F, Si J, Zhao Y, Dai Y. Whole genome sequence of *Auricularia heimuer* (Basidiomycota, Fungi), the third most important cultivated mushroom worldwide. *Genomics.* (2019) 111(1):50-58. doi: 10.1016/j.ygeno.2017.12.013

11. Fang M, Yao F, Lu L, Zhang Y, Wang P, Lu J, et al. Complete mitochondrial sequence of *Auricularia heimuer*, one of the most popular edible fungus in China. *Mitochondrial DNA B.* (2019) 4(2):4029-4030. doi: 10.1080/23802359.2019.1688717

12. Chen N, Zhang H, Zong X, Li S, Wang J, Wang Y, et al. Polysaccharides from *Auricularia auricula*: preparation, structural features and biological activities. *Carbohyd Polym.* (2020) 247:116750. doi: 10.1016/j.carbpol.2020.116750

13. Kong X, Ma Y, Pan Y, Jiang W, Li D, Chen X, et al. Extraction optimisation and lipid-lowering activity of *Auricularia heimuer* polysaccharides. *Czech J Food Sci.* (2021) 39(6): 452-459. doi: 10.17221/146/2020-CJFS

14. Miao J, Regenstein JM, Qiu J, Zhang J, Zhang X, Li H, et al. Isolation, structural characterization and bioactivities of polysaccharides and its derivatives from *Auricularia*-A review. *Int J Biol Macromol.* (2020) 150:102-113. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.02.054

15. Li L, Shi F, Li J, Huang Q, Xu C, Yang L, et al. Immunoregulatory effect assessment of a novel melanin and its carboxymethyl derivative. *Bioorg Med Chem Lett.* (2017) 27(8):1831-1834. doi: 10.1016/j.bmcl.2017.02.046

16. Li S, Yang L, Li J, Chen T, Ye M. Structure, molecular modification, and anti-radiation activity of melanin from *Lachnum* YM156 on ultraviolet B-induced injury in mice. *Appl Biochem Biotech.* (2019) 188(2):555-567. doi: 10.1007/s12010-018-2898-9

17. Hou R, Liu X, Yan J, Xiang K, Wu X, Lin W, et al. Characterization of natural melanin from *Auricularia auricula* and its hepatoprotective effect on acute alcohol liver injury in mice. *Food Funct.* (2019) 10(2):1017-1027. doi: 10.1039/c8fo01624k

18. Zou Y, Xie C, Fan G, Gu Z, Han Y. Optimization of ultrasound-assisted extraction of melanin from *Auricularia auricula* fruit bodies. *Inno Food Sci Emerg.* Technologies. (2010) 11(4):611-615. doi: 10.1016/j.ifset.2010.07.002

19. Ma YP, Bao YH, Kong XH, Tian JJ, Han B, Zhang JC, et al. Optimization of melanin extraction from the wood ear medicinal mushroom, *Auricularia auricula-judae* (Agaricomycetes), by response surface methodology and its antioxidant activities in vitro. *Int J Med Mushrooms.* (2018) 20(11):1087-1095.doi: 10.1615/IntJMedMushrooms.2018028694

20. Chen Y, Xu M, Wang X, Shan X, Ji L. Zhang Y. Preparation of wood ear medicinal mushroom, *Auricularia auricula-judae* (Agaricomycetes), melanin and its antioxidant properties: evaluation in vitro and in vivo. *Int J Med Mushrooms.* (2021) 23(6):89-100. doi: 10.1615/IntJMedMushrooms.v23.i6.90

21. Hou R, Liu X, Xiang K, Chen L, Wu X, Lin W, et al. Characterization of the physicochemical properties and extraction optimization of natural melanin from *Inonotus hispidus* mushroom. *Food Chem.* (2019) 277:533-542. doi: 10.1016/j.foodchem.2018.11.002

22. Zhang M, Xiao G, Thring RW, Chen W, Zhou H, Yang H. Production and characterization of melanin by submerged culture of culinary and medicinal fungi *Auricularia auricula. Appl Biochem Biotech.* (2015) 176(1):253-266. doi: 10.1007/s12010-015-1571-9

23. Sun S, Zhang X, Chen W, Zhang L, Zhu H. Production of natural edible melanin by *Auricularia auricula* and its physicochemical properties. *Food Chem.* (2016) 196:486-492. doi: 10.1016/j.foodchem.2015.09.069

24. Al-Dhabi NA, Ponmurugan K. Microwave assisted extraction and characterization of polysaccharide from waste jamun fruit seeds. *Int J Biol Macromol.* (2020) 152:1157-1163. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.10.204

25. Zeng W, Zhang Z, Gao H, Jia L, Chen W. Characterization of antioxidant polysaccharides from *Auricularia auricular* using microwave-assisted extraction. *Carbohyd Polym.* (2012) 89(2):694-700. doi: 10.1016/j.carbpol.2012.03.078

26. Sun S, Zhang X, Sun S, Zhang L, Shan S, Zhu H. Production of natural melanin by *Auricularia auricula* and study on its molecular structure. *Food Chem.* (2016) 190:801-807. doi: 10.1016/j.foodchem.2015.06.042

27. Tian H, Liu H, Song W, Zhu L, Yin X. Polysaccharide from *Caulerpa lentillifera*: extraction optimization with response surface methodology, structure and antioxidant activities. *Nat Prod Res.* (2021) 35(20):3417-3425. doi: 10.1080/14786419.2019.1700507

28. Luo Y, Peng B, Wei W, Tian X, Wu Z. Antioxidant and anti-diabetic activities of polysaccharides from guava leaves. *Molecules.* (2019) 24(7):1343. doi: 10.3390/molecules24071343

29. Rostami H, Gharibzahedi SMT. Microwave-assisted extraction of jujube polysaccharide: optimization, purification and functional characterization. *Carbohyd Polym.* (2016) 143:100-107. doi: 10.1016/j.carbpol.2016.01.075

30. Lu Y, Ye M, Song S, Li L, Shaikh F, Li J. Isolation, purification, and anti-aging activity of melanin from *Lachnum singerianum. Appl Biochem Biotech.* (2014) 174(2):762-771. doi: 10.1007/s12010-014-1110-0

31. Zou Y, Du F, Hu Q, Wang H. The structural characterization of a polysaccharide exhibiting antitumor effect from *Pholiota adiposa* mycelia. *Sci Rep*. (2019) 9(1):1724. doi: 10.1038/s41598-018-38251-6

32. Fu X, Xie M, Lu M, Shi L, Shi T, Yu M. Characterization of the physicochemical properties, antioxidant activity, and antiproliferative activity of natural melanin from *S. reiliana. Sci Rep.* (2022) 12(1):2110. doi: 10.1038/s41598-022-05676-z

33. Hao S, Hou X, Wei L, Li J, Li Z, Wang X. Extraction and identification of the pigment in the adductor muscle scar of pacific oyster crassostrea gigas. *Plos One.* (2015) 10(11): e0142439. doi: 10.1371/journal.pone.0142439. eCollection 2015

34. Yin CM, Yao F, Wu W, Fan XZ, Chen Z, Ma K, et al. Physicochemical properties and antioxidant activity of natural melanin extracted from the wild wood ear mushroom, *Auricularia auricula* (Agaricomycetes). *Int J Med Mushrooms.* (2022) 24(1):67-82. doi: 10.1615/IntJMedMushrooms.2021041894

35. Zhang Y, Wu X, Huang C, Zhang Z, Gao W. Isolation and identification of pigments from oyster mushrooms with black, yellow and pink caps. *Food Chem.* (2022) 372:131171. doi: 10.1016/j.foodchem.2021.131171

36. Ammanagi A, Shivasharana CT, Krishnaveni R, Badiger A, Ramaraj V. Functional and structural characterization of melanin from *Brevibacillus invocatus* strain IBA. *Dokl Biol Sci.* (2021) 500(1): 159-169. doi: 10.1134/S001249662105001X

37. Dossou SSK, Luo Z, Wang Z, Zhou W, Zhou R, Zhang Y, et al. The dark pigment in the sesame (*Sesamum indicum* L.) seed coat: isolation, characterization, and its potential precursors. *Front Nutr*. (2022) 9:858673. doi: 10.3389/fnut.2022.858673

38. Yang L, He Y, Li J, Gao X, Chen T, Ye M. Properties of melanin from *Lachnum* YM156 and its hepatoprotective effect in Cd-exposure mice. *Process Biochem.* (2020) 92:244-251. doi: 10.1016/j.procbio.2020.01.016

39. Liu R, Meng X, Mo C, Wei X, Ma A. Melanin of fungi: from classification to application. *World J Microb Biot.* (2022) 38(12):228. doi: 10.1007/s11274-022-03415-0

40. Gao L, Yang L, Guo L, Wang H, Zhao Y, Xie J, et al. Improving the solubility of melanin nanoparticles from apricot kernels is a potent drug delivery system. *J Appl Biomater Func.* (2022) 20:22808000221124418. doi: 10.1177/22808000221124418.

41. Liu X, Hou R, Wang D, Mai M, Wu X, Zheng M, et al. Comprehensive utilization of edible mushroom *Auricularia auricula* waste residue-extraction, physicochemical properties of melanin and its antioxidant activity. *Food Sci Nutr.* (2019) 7(11):3774-3783. doi: 10.1002/fsn3.1239.

42. Tran-Ly AN, Reyes C, Schwarze FWMR, Ribera J. Microbial production of melanin and its various applications. *World J Microbiol Biotechnol.* (2020) 36(11):170. doi: 10.1007/s11274-020-02941-z.

43. Zhang F, Xue F, Xu H, Yuan Y, Wu X, Zhang J, et al. Optimization of solid-state fermentation extraction of *Inonotus hispidus* fruiting body melanin. *Foods.* (2021) 10(12):2893. doi: 10.3390/foods10122893

44. De Souza RA, Kamat NM, Nadkarni VS. Purification and characterisation of a sulphur rich melanin from edible mushroom *Termitomyces albuminosus* Heim. *Mycology*. (2018) 9(4):296-306. doi: 10.1080/21501203.2018.1494060

45. Lin Y, Chen H, Cao Y, Zhang Y, Li W, Guo W, et al. *Auricularia auricula* melanin protects against alcoholic liver injury and modulates intestinal microbiota composition in mice exposed to alcohol intake. *Foods.* (2021) 10(10):2436. doi: 10.3390/foods10102436

46. Li J, Li Z, Zhao T, Yan X, Pang Q. Proteomic analysis of *Auricularia auricula-judae* under freezing treatment revealed proteins and pathways associated with melanin reduction. *Front Microbiol.* (2021) 11:610173. doi: 10.3389/fmicb.2020.610173

47. Sun X, Yang C, Ma Y, Zhang J, Wang L. Research progress of *Auricularia heimuer* on cultivation physiology and molecular biology. *Front Microbiol.* (2022) 13:1048249. doi: 10.3389/fmicb.2022.1048249

Data Availability Statement

The original contributions presented in this study are included in the article; further inquiries can be directed to the corresponding authors.

УДК 66.011 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-56-59

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ В КАСКАДНОМ ГРАВИТАЦИОННОМ СМЕСИТЕЛЕ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ДИСКРЕТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
SIMULATION OF THE INTERACTION OF PARTICLES OF BULK MATERIALS IN A CASCADE GRAVITY MIXER USING METHOD OF DISCRETE ELEMENTS

Вячеслав Яковлевич Борщев, Татьяна Александровна Сухорукова, Хамза Фарур, Вадим Сергеевич Макаров, Глеб Викторович Кокунов
Vyacheslav Y. Borshchev, Tatiana A. Sukhorukova, Hamza Farur, Vadim S. Makarov, Gleb V. Kokunov

Тамбовский государственный технический университет, Россия, Тамбов,
Tambov State Technical University, Russia, Tambov
(e-mail: borschov@yandex.ru)

Аннотация: Проведено исследование поведения частиц сыпучих материалов в каскадном смесителе. Для прогнозирования поведения частиц в смесителе использовали метод дискретных элементов. Проведено компьютерное моделирование взаимодействия частиц компонентов смеси в смесителе. Построена 3D модель конструкции каскадного смесителя сыпучего материала, рассмотрено взаимодействие сыпучих материалов. Получены графические зависимости основных характеристик взаимодействия частиц смешиваемых материалов в программе Atair EDEM.

Abstract: The behavior of particles of loose materials in a cascade mixer was studied. The method of discrete elements was used to predict the behavior of particles in the mixer. Computer simulation of interaction of particles of mixture components in mixer was carried out. A 3D model of the structure of a cascade mixer of loose material was built, the interaction of loose materials was considered. Graphic dependencies of the main interaction characteristics of particles of mixed materials in the Atair EDEM program were obtained.

Ключевые слова: сыпучий материал, каскадный гравитационный смеситель, процесс смешивания, метод дискретных элементов.

Keywords: bulk material, cascade gravity mixer, mixing process, discrete element method

Механизм процесса смешивания сыпучих материалов является весьма сложным и зависит от большого числа факторов, основными из которых являются конструктивные особенности смесителя и режим его работы. Процесс смешивания сыпучих материалов характеризуется, как правило, активным взаимодействием частиц. Качество готовой смеси в значительной степени зависит от столкновения частиц, как взаимных, так и с рабочими органами смесителя [1].

Целью настоящей работы является компьютерное моделирование процесса взаимодействия частиц сыпучих материалов в каскадном гравитационном смесителе, отличающимся активным гидродинамическим режимом [2], с помощью метода дискретных элементов.

В работе [2] разработан смеситель сыпучих материалов. в котором смесь требуемого качества образуется в процессе интенсивного движения смешиваемых материалов вдоль вертикального цилиндрического корпуса. Значительное увеличение эффективности процесса смешивания достигается за счет использования в устройстве установленных друг над другом по высоте корпуса разрыхлителей потока сыпучего материала и организации с их помощью большого количества параллельных разрыхленных потоков перемешиваемого материала. Интенсивное перемешивание параллельных потоков материала достигается также с помощью наклонных кронштейнов, установленных каскадом с противоположным углом наклона в зазорах между пересыпными воронками и корпусом смесителя. В результате обеспечивается

интенсивное взаимное проникновение частиц сыпучих материалов и достигается повышение качества готового продукта вследствие однородного объемного распределения сыпучего материала в корпусе смесителя.

Исследование взаимодействия частиц сыпучих материалов в разработанной конструкции смесителя проведено с использованием метода дискретных элементов, позволяющего отслеживать траекторию движения каждой частицы с учетом взаимных столкновений частиц, а также их контакта со стенками оборудования [3-5].

Компьютерное моделирование с помощью метода дискретных элементов было реализовано в программе Altair EDEM. На первом этапе в данную программу был импортирован чертеж установки для смешения сыпучих материалов из Autodesk Fusion 360. Затем с целью анализа поведения частиц в смесителе с активным гидродинамическим режимом в программе EDEM были введены исходные данные, характеризующие работу смесителя в программном обеспечении, а также заданы вид и основные характеристики частиц сыпучего материала (рисунок 1).

Для наглядного графического представления движения частиц в установке назначены различные цвета частицам смешиваемых материалов. Программа выводит видеофайл для наглядности поведения частиц материала в корпусе смесителя.

Исследование взаимодействия частиц сыпучего материала в смесителе проведено при различных соотношениях смешиваемых компонентов: 1:1, 1:2, 1:3 и 1:5.

В процессе смешивания в корпусе смесителя наблюдается активное взаимодействие частиц, приводящее к изменению количества взаимных контактов частиц.

При движении вдоль корпуса смесителя частицы вступают во взаимодействие с соседними частицами и поверхностями рабочих элементов установки, хаотически меняют свои скорость и направление движения, импульс. Метод дискретных элементов позволяет учитывать положение и направление движения каждой частицы и производить перерасчет ее кинематических и динамических параметров через определенный промежуток времени с учетом взаимодействия с другими частицами.

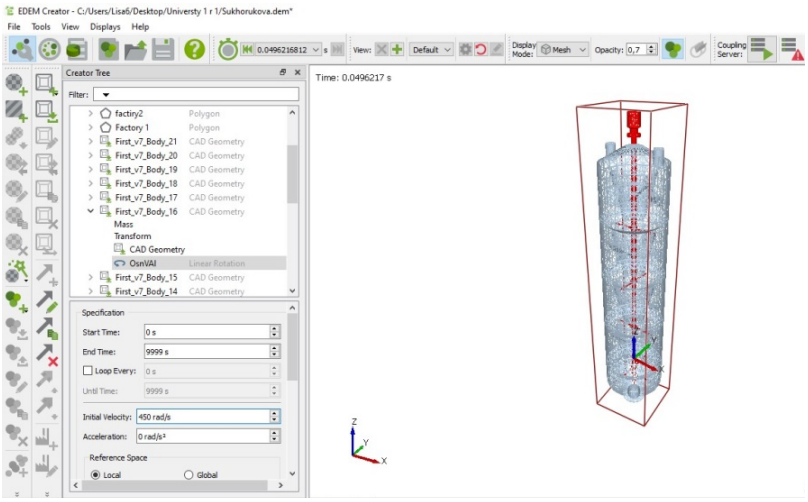


Рисунок 1 — Настройка геометрических факторов для визуализации работы смесителя сыпучих материалов.

Зависимость изменения числа контактов частиц в процессе их смешивания представлена на рисунке 2.

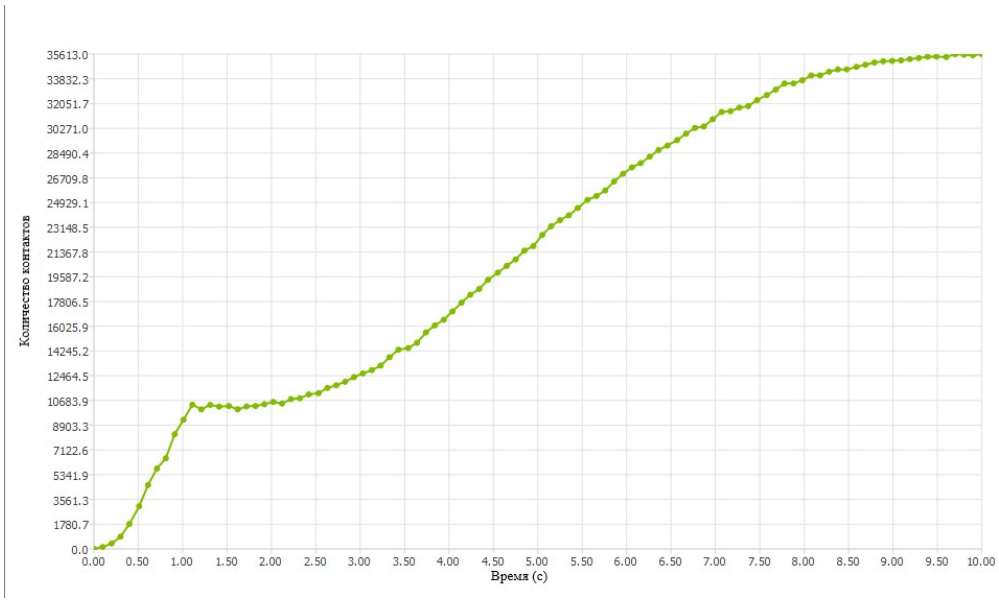


Рисунок 2 — Количество контактов частиц во времени.

Как следует из рисунка, с течением времени процесса смешивания сыпучих материалов наблюдается более интенсивное взаимодействие частиц. Кроме того, в процессе исследования установлено, что при практически одинаковом ходе полученных графических зависимостей при разном соотношении компонентов смеси имеет место различная интенсивность взаимодействия частиц. Следует отметить, что приведенные графические зависимости отражают все контакты и перекрытия между частицами (перекрытие двух контактирующих частиц оценивается как деформация, необходимая для того, чтобы они физически могли находится в их фактической конфигурации).

В результате компьютерного моделирования установлено, что в разработанной конструкции каскадного смесителя наблюдается активное взаимодействия частиц компонентов смеси при их различном соотношении.

Увеличение скорости взаимодействия потоков смешиваемых частиц, как правило, вызывает увеличение скорости процесса смешивания и приводит к повышению однородности смеси. Вследствие этого большой практический интерес имеет возможность прогнозирования кинетических характеристик частиц смешиваемых материалов, таких как скорость движения частиц и их кинетическая энергия .

Степень активности взаимных перемещений частиц сыпучего материала определяет интенсивность протекания в нем процесса перемешивания. Следовательно, для интенсификации процесса смешивания необходимо обеспечивать такие условия взаимодействия частиц, которые способствуют повышению энергии их взаимных перемещений. Вследствие этого значительный практический интерес представляет прогнозирование значений кинетической и полной (сумма кинетической энергии, кинетической энергии вращения и потенциальной энергии частицы) энергии частиц сыпучего материала в процессе смешивания [6].

В процессе взаимодействия частицы изменяют свою кинетическую энергию (рисунок 3), что обусловлено их активным взаимодействием, как с окружающими частицами, так и с рабочими органами смесителя в процессе смешивания.

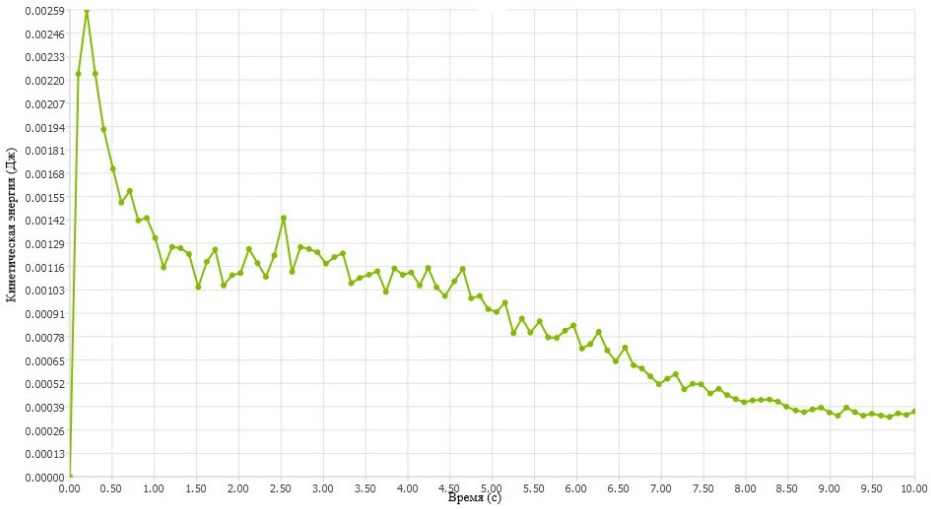


Рисунок 3 — Зависимость кинетической энергии частиц во времени при соотношении смешиваемых компонентов 1:3.

Выводы

Моделирование в EDEM позволило провести исследование поведения зернистой среды, состоящей из набора частиц, которые перемещались независимо друг от друга и взаимодействовали с другими частицами в точках их контакта. Показана возможность прогнозирования поведения частиц сыпучих материалов при их взаимодействии в каскадном гравитационном смесителе. Полученные результаты моделирования могут быть использованы при проектировании гравитационных смесителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макаров Ю.И. Аппараты для смешения сыпучих материалов. М.: Машиностроение, 1973. 216 с.

2. Борщев В.Я., Сухорукова Т.А., Феоклистов Ю.А., Матюкин В.В. Усреднитель сыпучих материалов. Патент на полезную модель № 195175. Кл. МПК-B01F 7/18.16.01.2020.

3. Cundall P. A. and Strack O. D. L., A discrete numerical model for granular assemblies, Geotechnique, 1979, 517 p.

4. Клишин С.В. Применение метода дискретных элементов при анализе гравитационного движения гранулированного материала в сходящемся канале // Горный информационно-аналитический бюллетень.(научно-технический журнал), 2009, №12, С.273.

5. Арсентьев В.А., Блехман И.И., Блехман Л.И., Вайсберг Л.А., Иванов К.С., Кривцов А.М. Методы динамики частиц и дискретных элементов как инструмент исследования и оптимизации процессов переработки природных и техногенных материалов // Обогащение руд. 2010. № 1, С. 30.

6. Долгунин В.Н., Уколов А.А. Иванов О.О. Кинетические закономерности сегрегации при быстром гравитационном течении зернистых материалов // ТОХТ. 2006. Т 40, № 4, С. 393.

УДК 664.844, 664.8.047 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-60-64

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И ТЕРМОРАДИАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТОМАТА КАК ОБЪЕКТА ИНФРАКРАСНОЙ СУШКИ
RESEARCH OF OPTICAL AND THERMORADIATION CHARACTERISTICS OF TOMATO AS AN OBJECT OF INFRARED DRYING

Вячеслав Павлович Дяченко*, Игорь Юрьевич Алексанян*, Эдуард Павлович Дяченко, Борис Викторович Набатов*****
Vyacheslav P. Dyachenko*, Igor Y. Aleksanyan*, Eduard P. Dyachenko, Boris V. Nabatov*****

**Астраханский государственный технический университет, Россия, Астрахань*
**Astrakhan state technical university, Russia, Astrakhan*
(e-mail: amed-nauka@yandex.ru)
***Институт медицинских материалов, Россия, Москва*
Institute of medical materials, Russia, Moscow
****Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, Россия, Москва*
****Federal Scientific Research Center «Crystallography and photonics» Russian Academy of Sciences, Russia, Moscow*

Аннотация: Исследованы оптические и терморадиационные характеристики томата сорта Сливка гигант как объекта инфракрасной сушки при двустороннем энергоподводе. Расчет оптических и терморадиационных характеристик исследуемого продукта проводился с использованием метода усредненных оптических и терморадиационных характеристик на основе эмпирических данных о направленно-полусферических терморадиационных характеристиках R_λ и T_λ, полученных с использованием спектрофотометра UV-Vis-NIR Cary 5000.

Abstract: The optical and thermoradiation characteristics of the tomato variety Slivka Gigant as an object of infrared drying with double-sided energy supply have been studied. The calculation of the optical and thermoradiation characteristics of the product under study was carried out using the method of averaged optical and thermoradiation characteristics based on empirical data on the directional hemispherical thermoradiation characteristics R_λ and T_λ obtained using a UV-Vis-NIR Cary 5000 spectrophotometer.

Ключевые слова: сушка, томат, инфракрасный энергоподвод, терморадиационные характеристики, оптические характеристики, спектрофотометр.

Keywords: drying, tomato, infrared energy supply, thermoradiation characteristics, optical characteristics, spectrophotometer.

Для комплексного исследования томата как объекта инфракрасной сушки, моделирования процесса и проектирования инфракрасных сушильных аппаратов, в том числе обоснованного выбора излучателей, необходимо изучение терморадиационных и оптических характеристик продукта. Знание указанных характеристик позволяет более точно понять и смоделировать физико- и биохимические изменения продукта в процессе сушки, а также подобрать рациональные режимы работы сушильного аппарата.

Целью настоящих исследований являлось определение терморадиационных и оптических характеристик томата, в частности мякоти плодов томата, как объекта инфракрасной сушки, в том числе определение зависимостей коэффициента эффективного ослабления L, м$^{-1}$ и распределения внутреннего объемного источника поглощенной энергии по толщине слоя продукта W, Вт/м^3 от влияющих параметров. Коэффициент L, м$^{-1}$ численно равен обратной величине глубины слоя и характеризует ослабление теплового потока по мере его распространения в оптически бесконечно толстом слое [1, 2].

Для проведения исследований использовали метод усредненных терморадиационных и оптических характеристик [1, 2], а также эмпирические данные о направленно-полусферических терморадиационных характеристиках R_λ и T_λ для продукта известной толщины и влажности. Зависимости спектральных направленно-полусферических терморадиационных характеристик R_λ и T_λ слоя мякоти томата от длины волны инфракрасного диапазона λ, мкм были получены с использованием спектрофотометра UV-Vis-NIR Cary 5000 для диапазонов влажности $0{,}06 \le w \le 0{,}92$ кг/кг, толщины слоя $0{,}002 \le h \le 0{,}004$ м и инфракрасной области спектра $800 \le \lambda \le 2500$ нм.

Нижний предел диапазона влажности исследуемого продукта обусловлен требованиями к качеству сухого томата, приведенными в ГОСТ 32065-2013 «Овощи сушеные. Общие технические условия», стандарте ЕЭК ООН DDP-19, касающемся сбыта и контроля товарного качества сушеных томатов (издание 2007 г.), а также результатами анализа гигроскопических характеристик продукта [3]. Верхний предел диапазона влажности исследуемого продукта определен эмпирически, соответствует усредненной влажности образцов нативного томата. Диапазон толщины слоя h, м был выбран на основе результатов экспериментальных исследований конвективно-радиационной сушки томата [4]. Диапазон инфракрасной области спектра $800 \le \lambda \le 2500$ нм выбран, исходя из анализа литературных данных [1, 2] и технической возможности экспериментального определения направленно-полусферических терморадиационных характеристик.

В качестве исследуемых объектов использовались пригодные для равномерного нарезания и обеспечения равномерной сушки томата Сливка гигант, цилиндрической формы, характеризующиеся плотной мякотью, мясистостью, сравнительно малым количеством семян и пульпы в семенных камерах, плотной кожицей, стойкой к растрескиванию. Для приготовления экспериментального образца продукта свежий и наиболее крупный плод томата предварительно мыли, бланшировали, отделяли кожицу, разрезали пополам и извлекали пульпу с семенами. Затем половины нарезали на пластины толщиной h, м (далее – мякоть томата), из которых формировали образцы с длиной и высотой, соответствующими кювете спектрофотометра. Для получения образцов с влажностью w=0,06 кг/кг, пластины томата обезвоживались в лабораторной сушильной установке.

Расчет интегральных оптических характеристик осуществлялся на основе данных о направленно-полусферических R_λ и T_λ и рассчитанных на их основе спектральных двуполусферических терморадиационных характеристиках мякоти томата $R_{\lambda d}$ и $T_{\lambda d}$ для исследуемых диапазонов инфракрасной области спектра, влажности и толщины слоя.

Выбор и обоснование оптимальных режимов работы инфракрасного излучателя осуществлялся на основе сопоставления его эмиссионных характеристик со спектральными терморадиационными и оптическими характеристиками обезвоживаемого слоя мякоти томата [1, 2]. При этом для обеспечения объемного инфракрасного энергоподвода при облучении слоя определялся диапазон длин волн инфракрасного спектра, на эмпирических спектральных зависимостях в пределах которого продукт имел наименьшую отражательную способность и значительную проницаемость [1, 2, 5].

Зависимость распределения объемной плотности поглощенной энергии излучения по глубине оптически тонкого слоя мякоти томата $W=f(x,w)$, Вт/м^3 рассчитана (для диапазонов координаты толщины слоя x = 0…0,004 м и влажности продукта w = 0,06…0,92 кг/кг) по следующей формуле, предложенной в работе [2] для случая двустороннего инфракрасного энергоподвода:

$$W(x,w) = L(x,w)\cdot E_{n1}\frac{1-R_\infty(w)}{1-\psi^2(w,x)}\left[\begin{array}{l}\exp(-L(w,x)\cdot x)- \\ -\dfrac{\psi^2(w,x)}{R_\infty(w)}\exp(L(w,x)\cdot x)\end{array}\right]+$$
$$+L(h-x,w)\cdot E_{n2}\frac{1-R_\infty(w)}{1-\psi^2(w,h-x)}\left[\begin{array}{l}\exp(-L(w,h-x)\cdot(h-x))- \\ -\dfrac{\psi^2(w,h-x)}{R_\infty(w)}\exp(L(w,h-x)\cdot(h-x))\end{array}\right], \quad (1)$$

где $E_{n1}=E_{n2}$ - плотность падающего теплового потока с одной стороны слоя, Вт/м^2, определенная в результате экспериментальных исследований [2]; R_∞ - спектральная отражательная способность оптически полубесконечного слоя; $\psi = R_\infty(w)\cdot\exp(-L(w,x)\cdot x)$.

Указанная зависимость необходима для реализации физико-математической модели и численного расчета температурных полей в слое мякоти томата в процессе инфракрасной сушки, а также для оценки эффективности инфракрасных излучателей [2].

На рисунке 1 приведены примеры значений направленно-полусферических терморадиационных характеристик R_λ *и* T_λ в спектральном диапазоне $800\leq\lambda\leq2500$ мкм, полученных с использованием спектрофотометра UV-Vis-NIR Cary 5000 для мякоти томата при толщине слоя $h_н$ =4 мм и влажности продукта $w_н$ = 0,92 кг/кг.

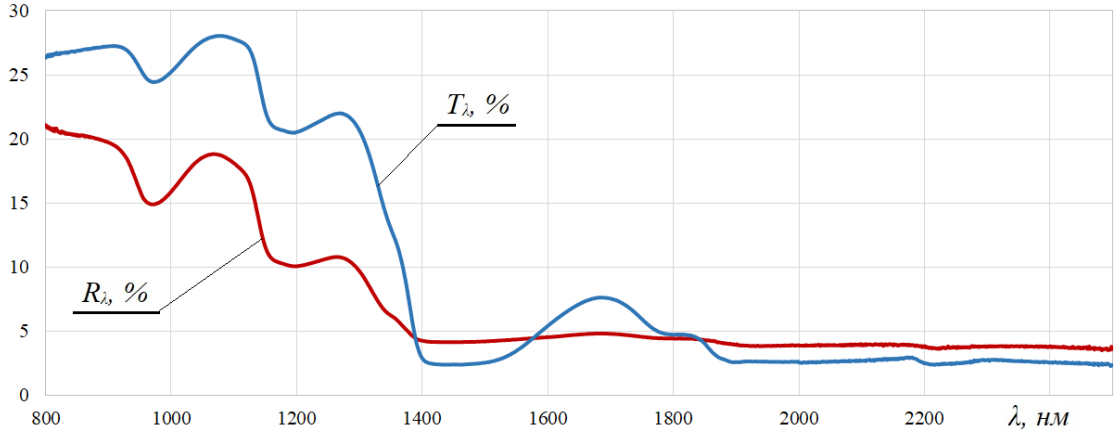


Рисунок 1 — Отражательная R_λ и пропускательная T_λ способности мякоти томата при толщине слоя $h_н$ =4 мм и влажности продукта $w_н$ = 0,92 кг/кг

На основе результатов экспериментального определения терморадиационных характеристик и расчетов получены следующие экспериментально-аналитические зависимости оптических характеристик мякоти томата с начальной влажностью $w_н$ = 0,92 кг/кг и толщиной слоя $h_н$ = 0,004 м для процесса сушки при двустороннем инфракрасном энергоподводе:

- зависимость отражательной интегральной способности оптически полубесконечного слоя $R_\infty(w)$ от влажности продукта w, кг/кг:

$$R_\infty(w) = -0{,}1549\cdot w + 0{,}1928, \qquad (2)$$

- зависимость коэффициента эффективного ослабления потока излучения по мере распространения в оптически бесконечно толстом слое L, м$^{-1}$ от влажности продукта w, кг/кг и координаты толщины слоя x = 0…0,004 м:

$$\begin{aligned} L(w,x) = {} & (0{,}5402\cdot w + 0{,}663)\cdot\left(x\cdot10^3\right)^4 + (-3{,}5768\cdot w - 3{,}4493)\cdot\left(x\cdot10^3\right)^3 + \\ & + (2{,}3329\cdot w + 4{,}4407)\cdot\left(x\cdot10^3\right)^2 + (13{,}5707\cdot w - 38{,}6551)\cdot\left(x\cdot10^3\right) + \\ & + (43{,}9232\cdot w + 797{,}1477) \end{aligned}, \qquad (3)$$

Зависимость распределения объемной плотности поглощенной энергии излучения по глубине оптически тонкого слоя мякоти томата $W=f(x,w)$, Вт/м^3 рассчитана по формуле (1) с использованием полученных уравнений (2) и (3). Зависимость действительна в диапазонах координаты толщины слоя x = 0…0,004 м и влажности продукта w = 0,06…0,92 кг/кг.

На рисунке 2 изображено полученное с использованием программного обеспечения Mathcad поле значений распределения объемной плотности поглощенной энергии излучения по глубине оптически тонкого слоя x = 0…0,004 м в диапазоне w = 0,06…0,92 кг/кг. Характер распределения объемной плотности поглощенной энергии излучения по толщине слоя мякоти томата при двустороннем инфракрасном облучении типичен для большинства биополимеров [1, 2, 6].

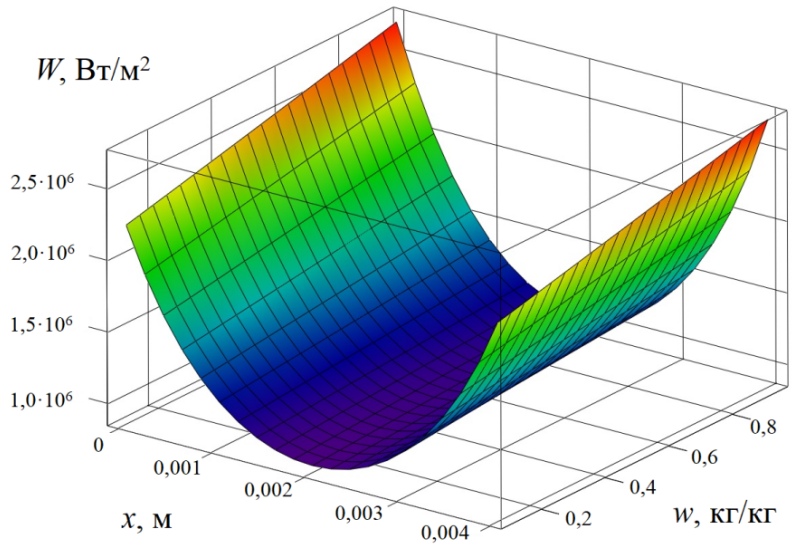


Рисунок 2 — Поле распределения объемной плотности поглощенной энергии излучения $W(x,w)$ по толщине слоя мякоти томата с влажностью w = 0,06…0,92 кг/кг в диапазоне координаты толщины слоя x = 0…0,004 м при двустороннем инфракрасном энергоподводе

Экспериментально-аналитическое исследование терморадиационных и оптических характеристик мякоти томата, в том числе объемной плотности поглощенной энергии излучения по глубине слоя, позволили с учетом ранее полученных экспериментальных и литературных данных [1-5] выбрать следующие технические решения процесса инфракрасной сушки плодов томата в оптически тонком слое:

- в качестве инфракрасного излучателя – нихромовая спираль в кварцевой трубке;
- оптимальный диапазон длины волны инфракрасных излучателей – λ=2,43…2,5 мкм, соответствующий максимальной интенсивности излучения, определяющей напряжение на инфракрасном излучателе U= 220 В [1, 2] и максимальной пропускательной способности продукта;
- оптически тонкий слой, наиболее рациональный для высокоинтенсивной сушки $h \leq$ 0,004 м.

Выводы

В результате экспериментально-аналитических исследований терморадиационных и оптических характеристик мякоти томата, в том числе объемной плотности поглощенной энергии излучения по глубине слоя приняты технические решения процесса инфракрасной сушки плодов томата в оптически тонком слое: тип инфракрасных излучателей, оптимальный диапазон длины волны инфракрасных излучателей и толщина оптически тонкого слоя, наиболее рационального для высокоинтенсивной сушки.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» (в части исследования оптических свойств) с использованием оборудования ЦКП «Структурная диагностика материалов» ФНИЦ «Кристаллография и фотоника».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильясов С.Г., Красников В.В. Физические основы инфракрасного облучения пищевых продуктов. М.: Пищевая промышленность, 1978. 359 с.
2. Алексанян И.Ю., Буйнов А.А. Высокоинтенсивная сушка пищевых продуктов. Пеносушка. Теория. Практика. Моделирование. Астрахань: Изд-во Астрахан. гос. техн. ун-та, 2004. 380 с.
3. Максименко Ю.А. Развитие научно-практических основ и совершенствование процессов сушки растительного сырья в диспергированном состоянии: автореф. дис. ... докт. техн. наук. Астрахань. 2016. 40 с.

4. Дяченко Э.П., Алексанян И.Ю., Разин О.А., Иванова М.И. Исследование влияния конвективного энергоподвода на интенсивность инфракрасной сушки плодов томата // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Процессы и аппараты пищевых производств» 2019. № 4. С. 40–47.

5. Гинзбург А.С., Красников В.В., Селюков Н.Г. Спектральные характеристики генераторов излучения и облучаемых материалов. Электротермия. В.48. 1965. С. 34−37.

6. Макаров А.В., Максименко Ю.А., Дяченко Э.П. Исследование оптических и терморадиационных характеристик вспененного раствора желатина из отходов переработки рыбы // Известия КГТУ. 2020. № 56. С. 88-96.

УДК 532+536 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-64-68

ТЕХНОЛОГИЯ И АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБЪЕМНОГО КУЛЬТИВИРОВАНИЯ АЭРОБНЫХ КЛЕТОК В ГИДРОГЕЛЕ
TECHNOLOGY AND APPARATUS DESIGN OF AEROBIC CELLS VOLUMETRIC CULTIVATION IN HYDROGEL

Андрей Валентинович Вязьмин*, Надежда Вадимовна Шумова*, Михаил Георгиевич Лагуткин*, Ольга Александровна Сулягина, Andrey V. Vyazmin*, Nadezhda V. Shumova*, Michael G. Lagutkin*, Olga A. Sulyagina****

**МИРЭА — Российский технологический университет, Россия, Москва*
**MIREA — Russian Technological University, Russia, Moscow*
(e-mail: av1958@list.ru)
*** Московский политехнический университет, Россия, Москва*
*** Moscow Polytechnic University, Russia, Moscow*
(e-mail: schev_olga@mail.ru)

Аннотация: Рассмотрены некоторые особенности технологии культивирования аэробных клеток в объеме гидрогеля, предложен способ подвода к ним кислорода, приведены результаты экспериментального исследования роста клеток при различных способах его подачи. Представлено аппаратурное оформление процесса объемного культивирования аэробных клеток.

Abstract: Some technological features of aerobic cells cultivation in the hydrogel volume are considered, a method for supplying oxygen to them is proposed, the results of a cell growth experimental study with supply various methods are presented. The process apparatus design of aerobic cells volumetric cultivation is presented.

Ключевые слова: микроканалы, фитиль, гидрогели с клетками, массообмен, 3D-биопечать, объемное культивирование клеток.

Keywords: microchannels, wick, hydrogels with cells, mass transfer, 3D bioprinting, volumetric cell cultivation.

Технология 3D-биопечати является одним из направлений регенеративной медицины, цель которого заключается в создании 3D-биоинженерных конструкций из стволовых клеток, которые в перспективе смогут полностью заменить донорские органы или ткани при трансплантации [1]. Гидрогели в этой технологии, используют для инкапсуляции клеток при приготовлении биочернил, а также при печати каркасов (скаффолдов) для нанесения клеточного материала [2]. Внутренняя структура гидрогелей схожа с внеклеточным матриксом. Такая оболочка, как и природное межклеточное вещество, позволяет подводить к клеткам питание и кислород, а также предохраняет их от механических повреждений при формировании необходимой геометрической конфигурации печатаемой биоконструкции.

Однако, при печати медицински-значимых биоконструкций, имеющих сложную геометрическую форму, собственных массопроводных свойств гидрогелей недостаточно для обеспечения клеток необходимыми веществами и кислородом. Для решения этой задачи ранее была предложена технология создания в объеме гидрогеля проточных микроканалов, которые по своему функционалу мимикрируют небольшим капиллярным сосудам [3-5]. Эффективность создания таких структур для интенсификации массообмена в небольших гидрогелевых матрицах была подтверждена, но для формирования биоконструкции, содержащих большое количество живых клеток, создание многочисленных, разветвленных, проточных микроканалов представляется затруднительным.

Для создания проточных каналов ранее были использованы гибкие нити, которые после стабилизации геля удаляли. При формировании сложной, разветвленной сети во избежание механических повреждений гидрогелиевой структуры было предложено, не извлекая, использовать их для транспортировки питания и кислорода в объем геля. Для подтверждения этой гипотезы был проведен эксперимент подачи фуксина в объём агарозного геля концентрацией 0,6 % по массе по единичному фитилю под действием капиллярных сил.

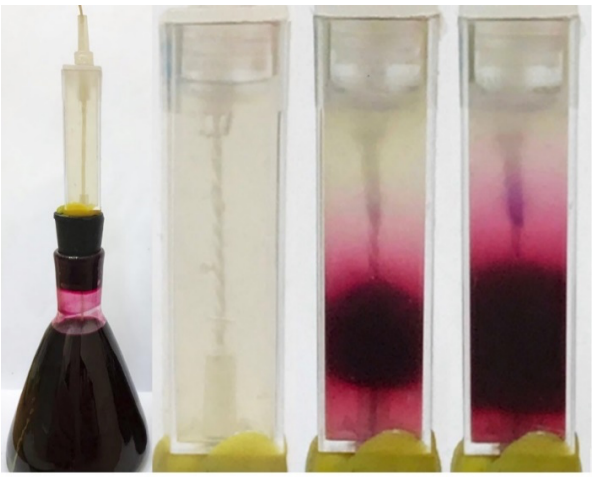


Рисунок 1 — Диффузия фуксина в объем агарозного геля по фитилю под действием Лапласовых сил. A – общий вид установки, B – через 6 часов, C – через 12 часов, D – через 24 часа

Из рисунка 1 видно, что с помощью фитиля можно эффективно осуществлять массоперенос вещества в объем геля. Для объемного культивирования аэробных клеток в гидрогелях необходимо непрерывно подводить к ним кислород. В качестве модельных были выбраны клетки дрожжевой культуры *Pichia polymorpha Y-314*.

Дрожжи относятся к группе факультативно-анаэробных микроорганизмов, им свойственно как анаэробное, так и аэробное дыхание, в зависимости от условий среды [6]. В присутствии кислорода дрожжи переключаются на аэробное дыхание, при котором образуется в два раза больше биомассы и синтезируется значительно больше АТФ. Тип анаэробного дыхания, при котором происходит брожение, соответственно подавляется.

Объемное культивирование клеток дрожжевой культуры (которые близки по размерам некоторым соматическим клеткам человека) проводили на основе агарозно-желатинового гидрогеля, приготовленного на специальном питательном бульоне, что снимает необходимость поддержания pH среды и питания клеток. Двухслойный образец агарозно-желатинового геля состоял из нижнего слоя с клетками и верхнего слоя чистого геля. Массоперенос кислорода был осуществлен двумя способами: по предложенному методу создания в объеме гидрогеля фитиля для его подачи или через внешнюю границу. Исследование проводили в спектрометрической кювете в течение двух суток при температуре 26 °C.

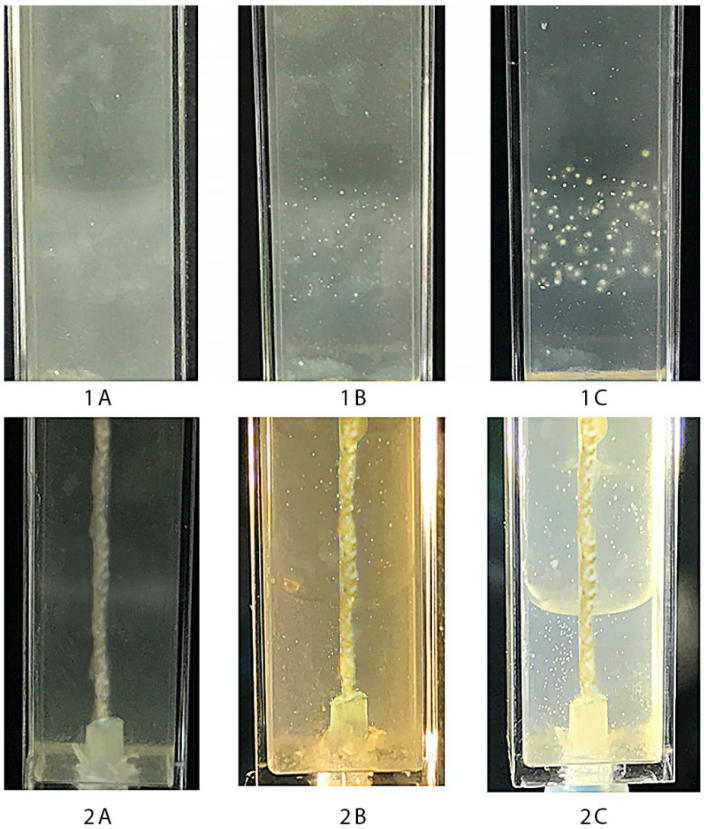


Рисунок 2 — Образец 1. Наличие клеток дрожжей в образце агарозно-желатинового геля без фитиля: а) после приготовления; б) через 24 часа; в) через 48 часов. Образец 2. Наличие клеток дрожжей в образце агарозно-желатинового геля с фитилем: а) после приготовления; б) через 24 часа; в) через 48 часов

Рост концентрации клеток оценивали неинвазивно спектрометрическим методом по интенсивности пропускания света на длине волны 540 нм образцом из чистого геля и геля с клетками по отношению к первоначальному пропусканию света соответствующим образцом, принятым за 100 %. Длина волны измерения 540 нм выбрана по той причине, что, в микробиологии на ней измеряют концентрацию клеток дрожжей. В образце 1, интенсивность пропускания света в слое без клеток изменилась со 100 % до 95% за 48. Таким образом, изменение концентрации клеток дрожжей происходило только в нижнем слое за счет анаэробного дыхания, где интенсивность пропускания света изменялась со 100% до 60% (см. рисунок 3).

Наличие фитиля, по которому под действием Лапласовых сил в образец 2 (на рисунке 2) подавалась насыщенная кислородом вода, позволяло обеспечить аэробный механизм дыхания клеток. Изменение их концентрации происходило сразу в обоих слоях агарозно-желатинового геля. Интенсивность пропускания света образцом 2 в слое без клеток, но с наличием фитиля для подачи кислорода, изменилась со 100 % до 57 % за 48 часов, в нижнем слое с клетками такое изменение происходило со 100 % до 33 % (см. рисунок 4).

Согласно полученным экспериментальным результатам, подтверждающим рост клеток при подаче кислорода по фитилю, было предложено аппаратурное оформление метода объемного культивирования аэробных клеток. Схема такого аппарата приведена на рисунке 5.

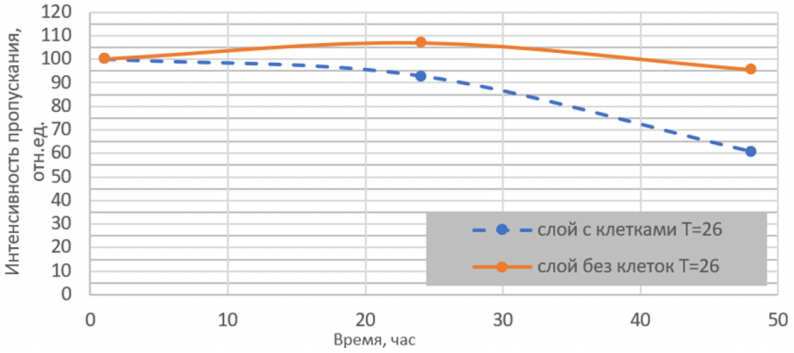


Рисунок 3 — Интенсивность пропускания света на длине волны 540 нм от времени для слоев с клетками и без клеток в образце агарозно-желатинового геля без фитиля

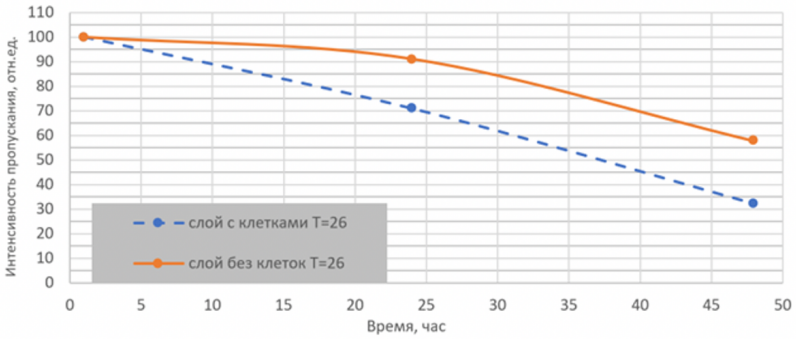


Рисунок 4 — Интенсивность пропускания света на длине волны 540 нм от времени для слоя с клетками и без клеток в образце агарозно-желатинового с фитилем, предназначенным для подачи кислорода

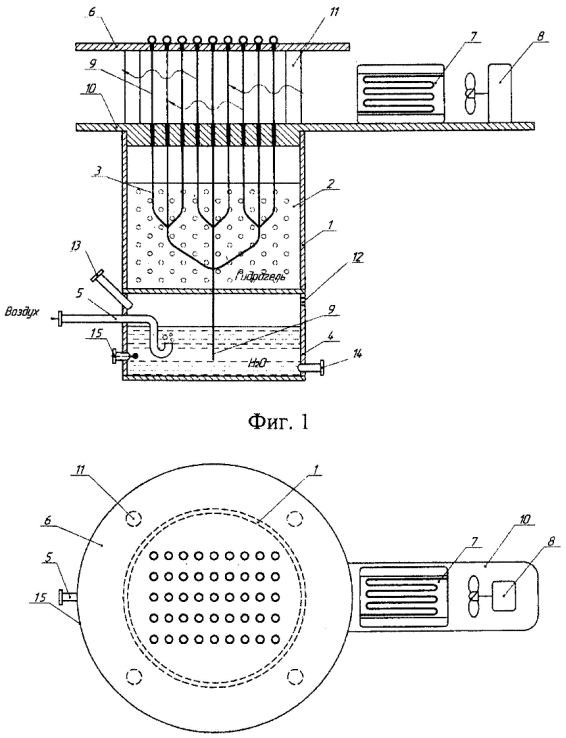


Рисунок 5 — Схема реактора, фиг.1 – фронтальный вид, фиг. 2 – вид сверху. Здесь: 1 – корпус аппарата, 2 – гидрогель с клетками, 3 – ветвящиеся микроканалы, 4 – ёмкость с водой, 5 – барботёр, 6 – держатель для закрепления фитиля, 7 – калорифер, 8 – вентилятор, 9 – ветвящийся фитиль, 10 – крышка, 11 – стойка для держателя, 12– отверстие для отвода воздуха, 13 и 14 – штуцера для залива и слива, соответственно, 15 – штуцер для прибора контроля концентрации кислорода

Рабочий объем аппарата заполнен гидрогелем с иммобилизованными живыми микрообъектами, в сети разветвленных микроканалов расположен фитиль, по которому за счет капиллярных сил можно непрерывно осуществлять подвод кислорода к клеткам и отводить из гидрогелиевой матрицы углекислый газ, образованный в результате их жизнедеятельности [7].

В заключение следует отметить, что технология 3D-биопечати наиболее амбициозное и в то же время невероятно наукоемкое направление регенеративной медицины, в котором на современном этапе его развития остается очень много нерешенных задач. Однако очень важно, по нашему мнению, что общие методы и подходы к их решению могут быть развиты на основе изучения более простых модельных систем.

Выводы

Предложен способ интенсификации массообменных процессов в объеме гидрогелевых матриц при подаче веществ по фитилю под действием капиллярных сил. Проведено экспериментальное исследование кинетики роста клеток дрожжей в двухслойных образцах агарозно-желатинового геля при различных методах подачи кислорода. Показано, что использование фитиля для подачи кислорода в объем геля позволяет запускать механизм аэробного дыхания клеток дрожжевой культуры. Предложено аппаратурное оформление метода объемного культивирования аэробных клеток с эффективным подводом к ним кислорода и одновременным отводом углекислого газа, являющимся их конечным метаболитом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sundaramurthi D., Rauf S., Hauser C.A.E. 3D bioprinting technology for regenerative medicine applications // International Journal of Bioprinting. 2016. V. 2(2). P. 9-26.
2. Merceron T.K. Murphy S.V. Hydrogels for 3D bioprinting applications // Essentials of 3D Biofabrication and Translation. 2015. P. 249-270.
3. Pokusaev B.G., Vyazmin A.V., Nekrasov D.A., Zakharov N.S., Khramtsov D.P., Shumova N.V., Belova D.A. Microorganisms growth in gel volume: process dynamics in limiting mass transfer conditions // Chemical Engineering Transactions. 2020. V. 79. P. 13–18.
4. Pokusaev B.G., Vyazmin A.V., Nekrasov D.A., Zakharov N.S., Khramtsov D.P., Shumova N.V. Approaches to mass transfer modeling in micro-channels inside gel // Bulgarian Chemical Communications. 2020. V. 52. P. 68–73.
5. Шумова Н.В., Волкова Е.Д. Исследование процесса гелеобразования, адгезии слоев и интенсификации массообмена с помощью микроканалов в объеме гелей // Бутлеровские сообщения. 2022. № 9. С. 47-56.
6. Котенко С.Ц., Исламмагомедова Э.А., Халилова Э.А. Ферментативная активность и морфологические особенности дрожжей *saccharomyces cerevisiae y-503* при культивировании в аэробных и анаэробных условиях // Юг России: экология, развитие. 2010. V. 5(1). P.12-16.
7. Вязьмин А.В., Шумова Н.В., Лагуткин М.Г., Голованов И.Ю. Аппарат для объемного инкубирования клеток. Пат. 2805366 РФ. 2023.

DOI: 10.37816/eeste-2024-2-69-76

OPTIMIZATION OF MELANIN EXTRACTION FROM AURICULARIA AURICULA-JUDAE BY RESPONSE SURFACE METHODOLOGY AND ITS ANTIOXIDANT ACTIVITIES IN VITRO

ОПТИМИЗАЦИЯ ЭКСТРАКЦИИ МЕЛАНИНА ИЗ AURICULARIA AURICULA-JUDAE МЕТОДОМ КРУТОГО ВОСХОЖДЕНИЯ (БОКСА-УИЛСОНА) И ЕГО АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ IN VITRO

Yin-peng Ma*,, Yi-hong Bao*, Xiang-hui Kong**,***, Jiao-jiao Tian****, Bing Han ****, Jie-chi Zhang**,***, Xi-jun Chen*****, Pi-qi Zhang**,***, Hui Wang*****, Xiao-dong Dai**,***, Jia-ning Liu**,***, Zeng-hua Han**,***, Qing-fang Ma**,***

** College of Forestry, Northeast Forestry University, China, Harbin*
*** Institute of Microbiology, Heilongjiang Academy of Sciences, China, Harbin*
**** Institute of Advanced Technology, Heilongjiang Academy of Sciences, China, Harbin*
***** Harbin University of Commerce, China, Harbin*
****** Heilongjiang Johnsun Biological engineering co., LTD, China, Harbin*
(email: kxh29@126.com)

Abstract: The optimal conditions for the melanin extraction from the fruiting body of *A.* auricula-judae (Hei 29) was determined by the extract yield of melanin based on the basis of single factor experiment and response surface methodology (RSM), then its antioxidant activities were also studied in vitro. By using the Design Expert software, the optimal process condition on melanin extraction was that incubated temperature of 69.11 °C, incubated time of 58.66 min, incubated pH of 12.81. Under these conditions, the yield of melanin was 2.59%. We also found that antioxidant activities of A. auricula-judae melanin in vitro were strong to DPPH and •O^{2-}. The rate of scavenging free radical DPPH was 63.04% when concentration of A. auricula-judae melanin was 0.36 mg/mL, the rate of scavenging free radical •O^{2-} reached 39.79% when its concentration was 0.375 mg/mL. However, the antioxidant activities to •OH was a little weak. The rate of scavenging OH only reached 7.47% when its concentration was 0.06 mg/mL.

Аннотация: Оптимальные условия экстракции меланина из плодового тела A. auricula-judae (Hei 29) определяли по выходу экстракта меланина на основе однофакторного эксперимента и методологии поверхности отклика (RSM), затем оценивали его антиоксидантную активность (изучался in vitro). При использовании программного обеспечения Design Expert оптимальными условиями процесса экстракции меланина были температура инкубации 69,11 °C, время инкубации 58,66 мин, pH инкубации 12,81. В этих условиях выход меланина составил 2,59%. Мы также обнаружили, что антиоксидантная активность меланина A. auricula-judae in vitro была сильной по отношению к DPPH и •O^{2-}. Скорость удаления свободных радикалов DPPH составляла 63,04% при концентрации меланина A. auricula-judae 0,36 мг/мл, скорость удаления свободных радикалов •O^{2-} достигала 39,79% при его концентрации 0,375 мг/мл. Однако антиоксидантная активность •OH была немного слабой. Скорость удаления OH достигала только 7,47% при его концентрации 0,06 мг/мл.

Keywords: a. Auricula-judae, response surface methodology, melanin extraction, antioxidant activities.

Ключевые слова: a. Auricula-judae, методология поверхности отклика, метод Бокса-Уилсона, экстракция меланина, антиоксидантная активность.

Abbreviations: RSM — respose surface methodology; ANOVA — analysis of variance.

I. INTRODUCTION

Auricularia auricula-judae [1], commonly known as black wood ear, is one of the most popular culinary-medicinal mushrooms in China [2]. Over the past 30 years, the commercial production of *A. auricula-judae* has developed rapidly in rural areas of China [3]. Because it is not only rich in nutrients, but also contains a variety of bioactive components such as polysaccharides [4], melanin [5], adenosine and others, with antioxidant [6-9], immune regulation [10], antitumor [11], anti-aging, anti radiation, lipid-lowering effects and so on.

Natural melanin is an insoluble and non-digestible pigment with a complex molecular structure that is generated by polymerization of indolic and phenolic compounds [12]. It is widely found in animals, plants and microorganisms. Zou et al. (2013) [13] extracted melanin by fermentation from *A. auricula-juade*, and then found that the melanin consists of OH, NH_2, C=O, C=C, CH, CH_2, and aromatic group. Although melanin is not necessary for the growth and development of organisms, but it plays an important role on biological functions, such as antioxidant [14], anti radiation, free radical-scavenging [15], anti-HIV activity [16], antibiofilm activity [17], immunomodulatory activity [18], and so on [19]. These functions promise natural melanin with great development potential as a healthful food colorant.

A. auricula-juade, rich in melanin, is considered to be one of China's popular black food [13]. The extraction of melanin from *A. auricula*-judae is mainly characterized by its dissolution in alkaline solution and precipitation in acidic solution. Wu et al (2007) [20] used 1mol/L NaOH solution to extract, then used 1mol/L HCL solution to subside, and finally obtained the crude melanin from *Hypoxylon sp.*. At present, the extraction methods of melanin mainly include heating-assisted extraction, ultrasound-assisted extraction [21], hydrochloric acid extraction, and fermentation method etc [22]. The optimal extraction method of melanin from *A. auricula-judae* mainly used both single factor test and orthogonal test. Tang et al (2014) [23] optimized the process of melanin extraction from *A. auricula-judae* in Qinba mountain area by this way.

Respose surface methodology (RSM) is a collection of statistical and mathematical techniques that optimize responses. This technique is useful for developing, improving and optimizing processes in which a response of interest is influenced by several variables [24-25]. Zhang et al (2014) [26] optimized the fermentation medium by Plackett-Burman, climbing experiment and response surface method, and then isolated and purified the *A. auricula-judae* melanin.

The objective of the present study was to establish optimal extraction conditions needed to maximize *A. auricula-judae* melanin yield using RSM. And its antioxidant activities *in vitro* were also analyzed in this paper.

II. MATERIALS AND METHODS

A. Materials and reagents

Dried fruiting bodies of *A. auricula-judae* strain Hei 29 were provided by Institute of Microbiology, Heilongjiang Academy of Sciences. The powders were stored in dark bags to keep from light. All of the reagents used in the experiment were of analytical grade. The standard melanin pigment (CDCV-ASB-00013166-050) was supplied by Shanghai.

B. Melanin extraction

The standard melanin pigment was dissolved in 1 mol/L sodium hydroxide. The standard curve of standard melanin was establishment to calculate the melanin content of *A. auricula-judae* sample.

The extraction process of melanin was carried out according to the method of Wang et al (2006) [27] with proper modification. The fruiting bodies of *A. auricula-judae* were crushed into powders of different diameters. About four grams mushroom powders were dissolved in water (water/powders=30/1) and incubated at 80 °C for 1.5 h. The mushroom powders were collected by centrifugation at 7000 rpm for 15 min. The mushroom powders were suspended in 90 mL of 3 mol/L hydrochloric acid and incubated at 70 °C for 1 h. The mushroom powders were collected by centrifugation at 7000 rpm for 15 min. The recovered powders were suspended in 3 mol/L pH 12 sodium hydroxide and incubated at 70 °C for 1 h. The mushroom powders were collected by centrifugation at 10 000 rpm for 15 min. The debris was recovered and washed three times with

distilled water. The product was suspended in 20 mL pH 1.5 hydrochloric acid for 14 h. The resulting acid-resistant insoluble material was dialyzed against distilled water for 14 d with daily water changes and lyophilized.

C. Effect of *A. auricula-judae* powders on melanin extraction

Four main factors (diameter, incubated time, incubated temperature, pH) were researched respectively by single factor test, which greatly influence melanin content. The diameters of mushroom powders were divided into six types (0.23~0.27 mm, 0.18~0.23 mm, 0.15~0.18 mm, 0.12~0.15 mm, 0.096~0.12 mm, and less than 0.096 mm). The incubated time respectively set 30 min, 45 min, 60 min, 75 min, and 90 min. The incubated temperature respectively set 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C, and 80 °C. The pH respectively set 10, 11, 12, 13, and 14.

D. The response surface methodology

The Box-Behnken experimental design with three factors and three levels was employed to optimize the extraction conditions in order to obtain the highest melanin yield. Incubated temperature (A), Incubated time (B), and pH (C) were chose as independent variables in this design. On the basis of single factor experiment, A (65, 70, and 75 °C), B (55, 60, and 65 min), C (12, 12.5, and 13) were determined as critical levels with significant effect on melanin extraction. The complete design consisted of seventeen combinations including three replicates of the center point (Table 1).

Table 1 – The Box-Behnken experimental design and the melanin yield

Run	Temperature（℃）	Time（min）	pH	Melanin yield（%）
1	-1（65）	-1（55）	0（13）	2.37
2	1（75）	-1	0	2.14
3	-1	1（65）	0	2.20
4	1	1	0	1.97
5	-1	0（60)	-1（12）	2.05
6	1	0	-1	1.96
7	-1	0	1（14）	1.70
8	1	0	1	1.62
9	0（70）	-1	-1	2.18
10	0	1	-1	2.00
11	0	-1	1	1.78
12	0	1	1	1.62
13	0	0	0	2.59
14	0	0	0	2.55
15	0	0	0	2.57
16	0	0	0	2.52
17	0	0	0	2.54

E. Antioxidant activity of *A. auricula-judae* melanin *in vitro*

A. auricula-judae melanin was extracted under the optimal conditions. The concentration of *A. auricula-judae* melanin was adjusted to 6 mg/mL. Antioxidant activity of *A. auricula-judae* melanin to DPPH, •O^{2-}, •OH were measured in vitro in this study.

III. RESULTS

A. Standard curve of melanin

The standard curve of the standard melanin was established, and the regression equation is Y=0.0534X-0.01753 (R^2=0.99). The purity of melanin extracted from *A. auricula-judae* fruiting bodies was 87.7% measured by the regression equation.

B. Effect of *A. auricula-judae* powders on melanin extraction

As was shown in Fig. 1A, the melanin yield was significantly influenced by *A. auricula-judae* powders. When the powders were reduced from 0.23~0.27 mm to 0.18~0.23 mm, the melanin yield increased from 2.15% to 2.31%, however, with the decrease of the powders diameter, the production

of the melanin decreased instead. when *A. auricula-judae* powder was 0.18~0.23mm, the yield of melanin was higher than others.

C. Effect of incubated time on melanin extraction

Fig. 1B showed that the melanin yield was significantly influenced by incubated time. The melanin yield increased from 1.73% to 1.91% when incubated time was increased from 30 min to 60 min. however, with the increase of incubated time, the production of the melanin decreased to 1.79%. So the powders incubated for 60 min is best for extracting melanin.

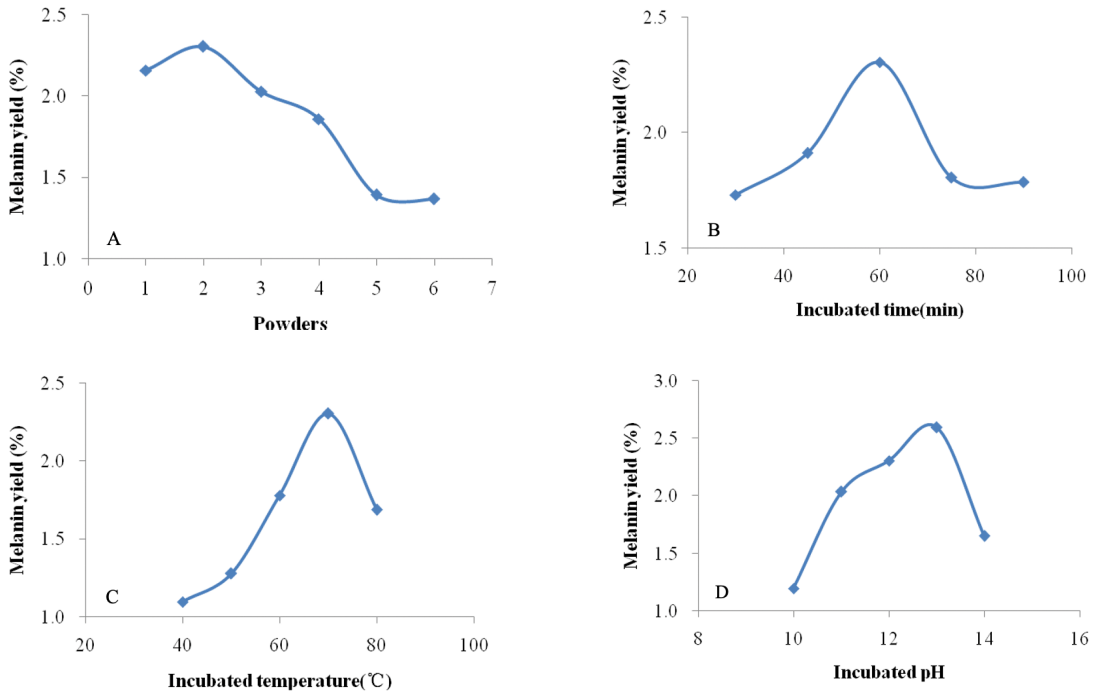


Figure 1 — The effect of the *A. auricula-judae* powder, incubated time, temperature, and pH on melanin extraction. Fig.1A: 1: 0.23~0.27 mm; 2: 0.18~0.23 mm; 3: 0.15~0.18 mm; 4: 0.12~0.15 mm; 5: 0.096~0.12 mm; 6: less than 0.096 mm. The extraction conditions were pH of 12, incubated temperature of 70 ℃, incubated time of 60 min. Fig.1B: The extraction conditions were pH of 12, incubated temperature of 70 ℃, diameter of 0.18~0.23 mm. Fig.1C: The extraction conditions were pH of 12, incubated time of 60 min, diameter of 0.18~0.23 mm. Fig.1D: The extraction conditions were incubated temperature of 70 ℃, incubated time of 60 min, diameter of 0.18~0.23 mm.

D. Effect of incubated temperature on melanin extraction

Fig. 1C showed that the melanin yield was significantly influenced by incubated temperature. The melanin yield increased from 1.10% to 2.31% when incubated temperature was increased from 40 ℃ to 70 ℃. and then declined. So the optimal incubated temperature of powders is 70 ℃.

E. Effect of pH on melanin extraction

Fig. 1D showed that the melanin yield was significantly influenced by pH. The melanin yield increased from 1.20% to 2.60% when incubated temperature was increased from pH 10 to pH 13. and then declined to 1.65%. So the optimal pH is 13.

F. Response surface optimization of extraction conditions

On the basis of single factor experiments, incubated temperature, incubated time and pH were selected as independent variables, and the melanin yield was used as the dependent variable to obtain the optimal conditions. (Table 1)

By using the Design Expert software, the second-order polynomial model describing the correlation between melanin yield and the three variables in this study was obtained. The statistical significance of *Eq* was checked by *F*-test, and the results of analysis of variance (ANOVA) was showed in Table 2. The model *F*-value of 99.96 indicated that the model was significant ($P<0.01$).

There is only a 0.01% chance that a Model *F*-Value this large could occur due to noise. Here, The value of determination R^2 (0.9923) indicates that the response model can explain 99.23% of the total variations. The ‘‘lack-of-fit *F*-value’’ of 5.26 also indicates that lack of fit is not significant ($P>0.05$) relative to the pure error. Thus, the estimated models adequately fit the experimental data. "Adeq precision" (28.17) greater than 4, measures the signal to noise ratio. This model can be used to navigate the design space.

Values of "Prob > F" less than 0.05 indicate model terms are significant. In this case A, B, C, A^2, B^2, C^2 are significant model terms. The regression equation was evaluated by the coefficient of correlation (R) and the determination coefficient (R^2).

Yield (%) = 2.55 - 0.079 A-0.085 B - 0.18 C + 0.00 A B + 2.50×10^{-3} A C + 5.0×10^{-3} B C - 0.22 A^2-0.16 B^2-0.50 C^2

Table 2 – The analysis of variance (ANOVA) of the response surface regression model

Source	Sum of squares	df	Mean squares	*F* Value	*P* Value
Model	1.86	9	0.21	99.96	< 0.0001
A-Temperature	0.050	1	0.05	24.04	0.0017
B-Time	0.058	1	0.058	28.01	0.0011
C-pH	0.27	1	0.27	130.9	< 0.0001
AB	0	1	0	0	1
AC	2.50E-05	1	2.50E-05	0.012	0.92
BC	1.00E-04	1	1.00E-04	0.048	0.83
A^2	0.21	1	0.21	101.7	< 0.0001
B^2	0.11	1	0.11	52.73	0.0002
C^2	1.05	1	1.05	506.54	< 0.0001
Residual	0.014	7	2.06E-03		
Lack of Fit	0.012	3	3.84E-03	5.26	0.071
Pure Error	2.92E-03	4	7.30E-04		
Cor Total	1.87	16			

Table 2 showed that incubated temperature, time, and pH had very significant linear ($P < 0.01$) on melanin extraction, However, none of the independent variables interacted significantly ($P > 0.05$). The optimal conditions on melanin extraction was that incubated temperature of 69.11 ℃, incubated time of 58.66 min, incubated pH of 12.81. The maximum yield of melanin of 2.59% was predicted by the model.

Under these optimal conditions, three parallel experiments were carried out and the yield of melanin was 2.57%, which had only 0.02% difference with the theoretical value (2.59%). The error rate between the actual measured mean value and the theory predicted value was 0.77% (less than 1%), which showed that the regression model’s fitting property was credible.

G. Antioxidant activity of melanin

Antioxidant activity of melanin on DPPH was showed in Fig. 2A. With the increase of melanin concentration, the ability of scavenging DPPH radicals gradually increased. When the concentration of melanin was 0.36mg/mL, the scavenging rate of DPPH radical was 63.04%. Compared with the same concentration of Vc, the melanin scavenging ability of DPPH radical was lower than that of Vc. Therefore, the melanin of *A. auricula-juade* has strong scavenging ability to DPPH radical, but its scavenging ability is worse than Vc.

Antioxidant activity of melanin on $\bullet O^{2-}$ was showed in Fig. 2B. With the increase of melanin concentration, the ability of scavenging $\bullet O^{2-}$ gradually increased. When the concentration of melanin was 0.375mg/mL, the scavenging rate of $\bullet O^{2-}$ was 39.79%. Compared with the same concentration of Vc, the melanin scavenging ability of $\bullet O^{2-}$ was almost same to that of Vc. So, the melanin of *A. auricula-juade* has strong scavenging ability to $\bullet O^{2-}$.

Antioxidant activity of melanin on •OH was showed in Fig. 2C. With the increase of melanin concentration, the ability of scavenging •OH increased. When the concentration of melanin was

0.06mg/mL, the scavenging rate of •OH was 7.47%, which is much lower than that of Vc. So, the melanin of *A. auricula-juade* has low scavenging ability to •OH.

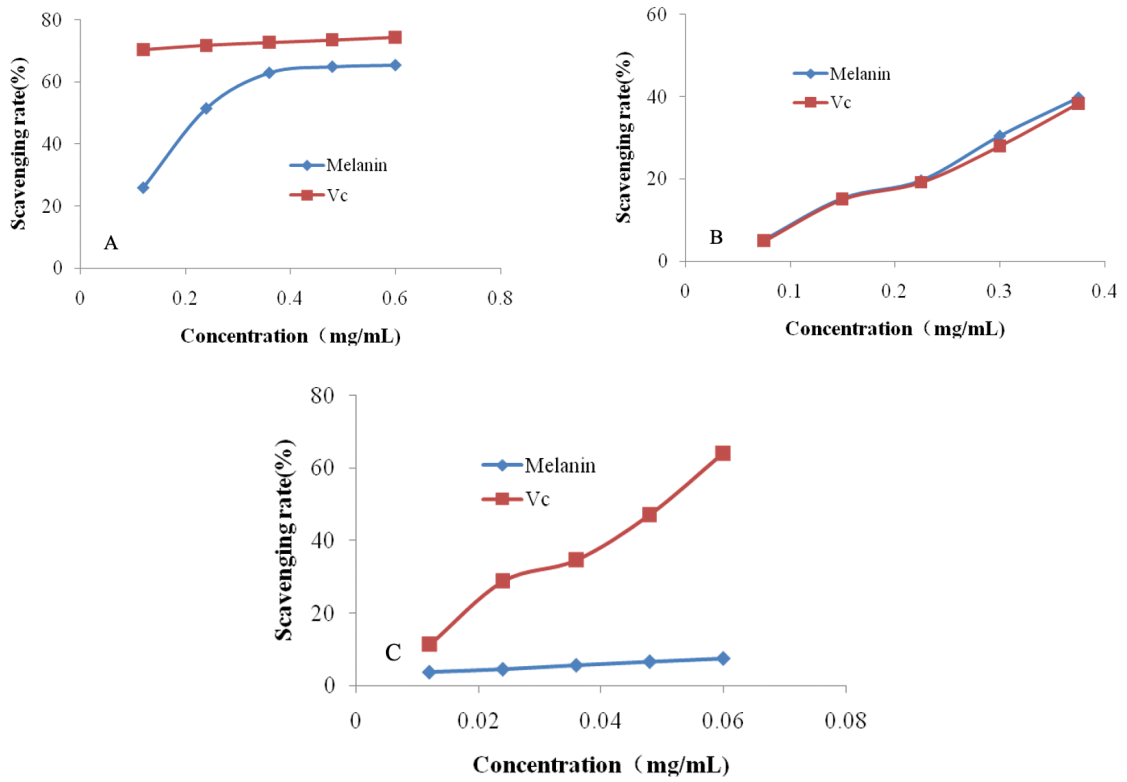


Figure 2 — The clearance rate of *A. auricula-judae* melanin and Vc to DPPH, •O^{2-}, and •OH.
Fig.2A: The antioxidant activity of melanin and Vc to DPPH were determined, respectively.
Fig.2B: The antioxidant activity of melanin and Vc to •O^{2-} were determined, respectively.
Fig.2C: The antioxidant activity of melanin and Vc to •OH were determined, respectively.

IV. CONCLUSIONS

By using the Design Expert software, the optimal process condition on melanin extraction was that incubated temperature of 69.11 ℃, incubated time of 58.66 min, incubated pH of 12.81. Under these conditions, the yield of melanin was 2.59%. The melanin of *A. auricula-juade* has strong scavenging ability to DPPH and •O^{2-}, but low scavenging ability to •OH.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by grants from Special funds of innovation ability promotion of Heilongjiang scientific research insititution (YC2015D002), scientific research foundation of Heilongjiang academy of sciences (KY2018SW02), and the funds for Harbin applied technology research and development (2016RAXYJ046).

REFERENCES

1. Dai YC, Zhou LW, Yang ZL, WEN HA, BAU T, LI TH. A revised checklist of edible fungi in China. Mycosystema, 2010, 29(1): 1-21.
2. Zhang JC, Kong XH, Zhang PQ, Liu JN, Ma YP, Dai XD, Han ZH, Ma QF, Wang XY, Yu LP. Identification of a New Fungal Pathogen Causing White Villous Disease on the Fruiting Body of the Culinary-Medicinal Mushroom Auricularia auricula-judae (Agaricomycetes) in China. Int J Med Mushroom, 2017, 19(2):155-161.
3. Zhang RY, Hu DD, Gu JG, Hu QX, Zuo XM, Wang HX. Development of SSR markers for typing cultivars in the mushroom Auricularia auricula-judae. Mycol Prog, 2012, 11(2):587-592.
4. Yang L, Zhao T, Wei H, Zhang M, Zou Y, Mao G, Wu X. Carboxymethylation of polysaccharides from Auricularia auricula and their antioxidant activities in vitro. Int J Biol Macromol. 2011, 49:1124-30.

5. Prados-rosales R, Toriola S, Nakouzi A, Chatterjee S, Stark R, Gerfen G, Tumpowsky P, Dadachova E, Casadevall A. Structural Characterization of Melanin Pigments from Commercial Preparations of the Edible Mushroom Auricularia auricula. J Agr Food Chem, 2015, 63(33):7326.

6. Kho YS, Vikineswary S, Abdullah N, Kuppusamy UR, Oh HI. Antioxidant capacity of fresh and processed fruit bodies and mycelium of Auricularia auricula-judae (Fr.) Quel. J Med Food. 2009, 12:167-74.

7. Huang S, Pan Y, Gan D, Ouyang X, Tang S, Ekunwe S, Wang H. Antioxidant activities and UV-protective properties of melanin from the berry of Cinnamomum burmannii, and Osmanthus fragrans. Med Chem Res, 2010, 20(4):475-481.

8. Yang Y. Comparison of physicochemical properties and antioxidant activities of melanins from fruit-bodies and fermentation broths of Auricularia auricula. Int J Food Prop, 2013, 16(4):803-813.

9. Cai M, Lin Y, Luo YL, Liang HH, Sun PL. Extraction, Antimicrobial, and Antioxidant Activities of Crude Polysaccharides from the Wood Ear Medicinal Mushroom Auricularia auricula-judae (Higher Basidiomycetes). Int J Med Mushrooms, 2015, 17(6):591-600.

10. Nguyen TL, Wang D, Hu Y, Fan Y, Wang J, Abula S, Guo L, Zhang J, khakame SK, Dang BK. Immuno-enhancing activity of sulfated Auricularia auricula polysaccharides. Carbohydr Polym. 2012, 89:1117-22.

11. Reza MA, Jo WS, Park SC. Comparative antitumor activity of jelly ear culinary-medicinal mushroom, Auricularia auricula-judae (Bull.) J. Schrot. (higher basidiomycetes) extracts against tumor cells in vitro. Int J Med Mushrooms, 2012, 14(4):403-409.

12. Chedekel MR, Ahene AB, Zeise L. Melanin standard method: empirical formula 2. Pigm Cell Melanoma R, 1992, 5(1):240-6.

13. Zou Y, Yin DM, Jiang J, Du XW, Liu CH, Gu ZX. Composition Analysis and Antioxidant Activity of Auricularia auricula Melanin. Food science, 2013, 34(23): 138-141.

14. Tu YG, Sun YZ, Tian YG, Xie MY, Chen J. Physicochemical characterisation and antioxidant activity of melanin from the muscles of Taihe Black-bone silky fowl (Gallus gallus domesticus Brisson). Food Chem, 2009, 114(4):1345-1350.

15. Rózanowska M, Sarna T, Land EJ, Truscott TG . Free radical scavenging properties of melanin interaction of eu- and pheo-melanin models with reducing and oxidising radicals. Free Radical Bio Med, 1999, 26(5–6):518-525.

16. Montefiori DC, Zhou JY. Selective antiviral activity of synthetic soluble L-tyrosine and L-dopa melanins against human immunodeficiency virus in vitro. Antivir Res, 1991, 15(1):11-25.

17. Bin L, Wei L, Xiaohong C, Mingsheng D . In vitro antibiofilm activity of the melanin from Auricularia auricula, an edible jelly mushroom. Ann Microbiol, 2012, 62(4):1523-1530.

18. Sava VM, Galkin BN, Hong MY, Yang PC, Huang GS. A novel melanin-like pigment derived from black tea leaves with immuno-stimulating activity. Food Res Int, 2001, 34(4):337-343.

19. Zeng WC, Zhang Z, Gao H, Jia LR, Chen WY. Characterization of antioxidant polysaccharides from Auricularia auricular using microwave-assisted extraction. Carbohyd Polym, 2012 , 89 (2) :694-700.

20. Wu Y, Ma AM, Si GH, Wang XM, Xie BJ. Isolation and antioxidant activity of melanin pigment from Hypoxylon sp.. Natural product research and development, 2007, (03): 470-473.

21. Zou Y, Xie CY, Fan GJ, Gu ZX, Han YB. Optimization of ultrasound-assisted extraction of melanin from Auricularia auricula fruit bodies. Innov Food Sci Emerg, 2010, 11(4):611-615.

22. Sun S, Zhang X, Chen W, Zhang L, Zhu H. Production of natural edible melanin by Auricularia auricula, and its physicochemical properties. Food Chem, 2016, 196:486-92.

23. Tang B, Shi J. Research of extraction and antioxidant activities of melanin in Auricularia polytricha from Qin-ba mountain area. Science and technology of food industry, 2014, (13): 85-89.

24. Bas D, Boyaci IH. Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology. J Food Eng, 2007, 78(3):836-845.

25. Wu WJ, Ahn BY. Statistical optimization of ultraviolet irradiate conditions for vitamin D_2 synthesis in oyster mushrooms (Pleurotus ostreatus) using response surface methodology. Plos One, 2014, 9(4):e95359.

26. Zhang M. Production and antioxidant activity of melanin by submerged fermentation of Auricularia auricula. Wenzhou university, 2015.

27. Wang H, Pan Y, Tang X, Huang Z. Isolation and characterization of melanin from Osmanthus fragrans' seeds. Lwt-Food Sci Technol, 2006, 39(5):496-502.

УДК 66.047.7 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-76-78

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА КИНЕТИКУ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ КОНВЕКТИВНОЙ СУШКИ ХЛОПКОВОГО ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА
INFLUENCE OF ULTRASOUND ON THE KINETICS OF PERIODIC CONVECTION DRYING OF COTTON FIBROUS MATERIAL

Ольга Роальдовна Дорняк*, Максим Владимирович Исаев, Мария Константиновна Кошелева**, Татьяна Александровна Новикова**, Андрей Викторович Шалунов*****
Olga R. Dornyak*, Maksim V. Isaev, Mariya K. Kosheleva**, Tatyana A. Novikova**, Andrey V. Shalunov*****

**Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Россия, Воронеж*
**Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Russia, Voronezh*
(e-mail: ordornyak@mail.ru)
***Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Россия, Москва*
***The Kosygin State University of Russia, Russia, Moscow*
(e-mail: oxtpaxt@yandex.ru)
****Бийский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», Россия, Бийск*
****Biysk Technological Institute (branch) of Polzunov Altai State Technical University, Russia, Biysk*
(e-mail: shalunov@u-sonic.ru)

Аннотация: Проведён анализ экспериментальных кинетических кривых периодической сушки хлопкового волокнистого материала при различных температурных режимах конвективной сушки и интенсификации процесса ультразвуковым воздействием. Экспериментальные данные по кинетике сушки аппроксимированы формулами, выражающими зависимость влагосодержания материала от температуры и наличия ультразвуковой интенсификации.

Abstract: The analysis of experimental kinetic curves of periodic drying of cotton fibrous material under various temperature regimes of convective drying and intensification of the process by ultrasonic action is carried out. Experimental data on drying kinetics are approximated by formulas expressing the dependence of the moisture content of the material on temperature and the presence of ultrasonic intensification.

Ключевые слова: хлопковый волокнистый материал, кинетика сушки, ультразвук, прогнозирование.

Keywords: cotton fiber material, drying kinetics, ultrasound, forecasting.

Сушка хлопчатобумажных волокон и тканей проводится контактным, конвективным и комбинированными методами [1-3]. Интенсификация обоснованно выбранным способом и расчёт процесса сушки волокнистых материалов является одной из актуальных задач в химической технологии отделочного производства текстильных предприятий [1,2]. Известно, что для интенсификации процесса сушки различных материалов достаточно широко используется ультразвуковое поле [1-4].

Целью данной работы является анализ экспериментальных данных по исследованию кинетики периодического процесса конвективной сушки хлопкового волокнистого материала, интенсифицированного ультразвуковым воздействием, и аппроксимация полученных кинетических кривых [3].

Экспериментальные исследования кинетики процесса сушки хлопкового волокнистого материала с интенсификацией ультразвуковым полем проведены в ООО «Центр ультразвуковых технологий» на базе Бийского технологического института (филиал) ФГБОУ ВО Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова на барабанной конвективной сушилке периодического действия [3]. Температура сушильного агента изменялась от 55 до 80 0С.Уровень звукового давления составлял 160 дБ, частота ультразвуковых колебаний-27 кГц.

Были проведены опыты по сушке только при ультразвуковом воздействии с обдувом холодным воздухом, которые показали нецелесообразность такой сушки [3].

На рис. 1 приведены экспериментальные и рассчитанные по уравнению (1) кривые кинетики конвективной сушки хлопкового волокнистого материала при различных температурах, с ультразвуковым воздействием и без интенсифицирующего воздействия.

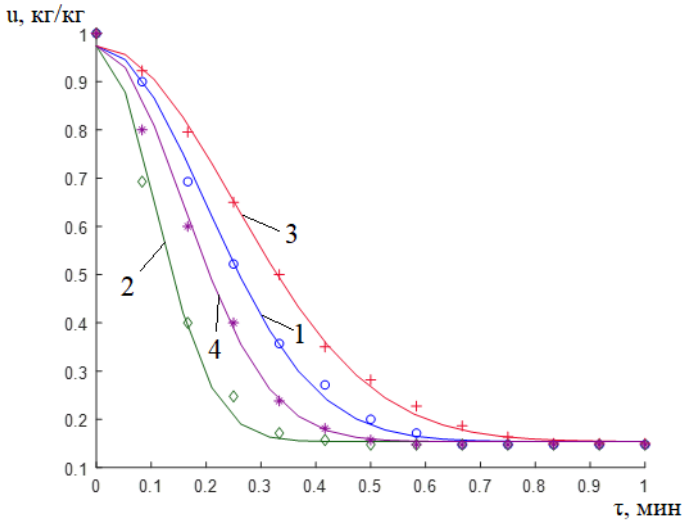


Рисунок 1 — Экспериментальные и расчётные (с использованием уравнения 1) кривые кинетики сушки хлопчатобумажной ткани при различных температурах сушильного агента, с УЗ и без интенсифицирующего воздействия. Экспериментальные кривые: ○- с УЗ при t_c=55°С, ◊ - с УЗ при t_c=80°С, + - при t_c=55°С, ✳ - при t_c=80°С; расчётные кривые: 1- с УЗ при t_c=55°С, 2 -с УЗ при t_c=80°С, 3 - при t_c=55°С, 4 - при t_c=80°С).

Кривые кинетики сушки аппроксимированы уравнением (1):

$$U = \alpha U_0 * \exp(-b * \tau^2) + c, \quad (1)$$

где U_0 – начальное влагосодержание ткани, кг/кг;

τ - время сушки в минутах;

α,b,c – коэффициенты.

Коэффициент b зависит от температуры сушильного агента и наличия ультразвукового воздействия в соответствии с уравнением (2):

$$b = p_{00} + p_{01} * У + p_{10} * t_c + p_{20} * У * t_c, \quad (2)$$

Значение У=1, если ультразвуковое поле создано, У=0, если ультразвуковое поле отсутствует, t_c ºС – температура сушильного агента в диапазоне 55-80 ºС.

Определены значения коэффициентов уравнений (1) и (2): α=0.82; с=0.15; p_{00}= 19.11; p_{01}= 39.18; p_{10}= -0.49; p_{20}= -0.8.

Определена сумма квадратов отклонений опытных и расчётных данных для каждой кривой.

Суммарно по всем кривым сумма квадратов отклонений данных опытов и расчётов равна 0.016, что подтверждает возможность использования предложенной аппроксимации.

Анализ экспериментальных кривых кинетики сушки хлопкового волокнистого материала при различных видах энергетического воздействия показывает, что наиболее эффективным для данной ткани является комбинированное воздействие (ультразвуковое и тепловое) при температуре сушильного агента (воздуха) 80ºС.

Приведённые на рис. 1 результаты иллюстрируют достаточно хорошее качество аппроксимации семейства кинетических кривых, полученных в данном исследовании.

Таким образом, проанализированы и аппроксимированы опытные данные по кинетике сушки хлопкового волокнистого материала. Полученные результаты можно использовать для анализа и расчёта кинетики конвективной сушки хлопковых волокнистых материалов, с учётом экспериментально обоснованной зависимости влагосодержания материала от температуры сушильного агента и наличия интенсифицирующего ультразвукового воздействия, прогнозировать кинетику их конвективной сушки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кошелева М.К. Процессы и аппараты текстильных технологий в примерах, лабораторных работах и тестах. Москва: ИНФРА-М, 2019. 321 с. https://doi.org/10.12737/textbook_5c738dd84c8d55.56400384.

2. Сажин Б.С., Федосов С.В., Кошелева М.К. Формирование научных направлений и отражение научных достижений в области повышения эффективности тепломассообменных процессов, экологической и производственной безопасности текстильных производств в разделе "Экологическая и производственная безопасность. Промтеплоэнергетика"// Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2018. № 4 (376). С. 116-122.

3. Хмелев В.Н., Шалунов А.В., Хмелев С.С., Цыганок С.Н. Ультразвук. Аппараты и технологии/В.Н. Хмелев; Алт. гос. техн. Ун-т, БТИ. – Бийск: Изд-во Алт. Гос. Техн. Ун-та, 2015. 687 с.

4. Хмелёв В.Н., Голых Р.Н., Цыганок С.Н., Барсуков А.Р. Ультразвуковое воздействие в решении проблемы уменьшения карбонового следа: научные основы и технические предложения // Промышленные процессы и технологии. 2021. № 1. С. 6–22 DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-2-6-22

УДК 537.87:621.385.69 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-79-83

БЕЗОПАСНОСТЬ ПЕРСОНАЛА ПРИ РАБОТЕ С УСТАНОВКОЙ ДЛЯ СВЧ-НАГРЕВА БИТУМНО-ПОЛИМЕРНОГО ГЕРМЕТИКА В ДЕФОРМАЦИОННОМ ШВЕ
PERSONNEL SAFETY WHEN WORKING WITH THE INSTALLATION FOR MICROWAVE HEATING OF BITUMEN-POLYMER SEALANT IN AN EXPANSION JOINT

Ольга Роальдовна Дорняк*, Александр Борисович Недоносков, Елена Владимировна Бредихина****
Olga R. Dornyak*, Alexander B. Nedonoskov **, Elena V. Bredikhina**

**Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Россия, Воронеж*
**Voronezh state forestry engineering University named after G. F. Morozov, Russia, Voronezh*
(e-mail: ordornyak@mail.ru)
***ВУНЦ ВВС «ВВА имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Россия, Воронеж*
***VUNC VVS "VVA named after Professor N. E. Zhukovsky and Yu. A. Gagarin", Russia, Voronezh*
(e-mail: alexandr63339@yandex.ru)

Аннотация: Представлены результаты измерений плотности потока энергии электромагнитного излучения и определена безопасная зона для персонала, обслуживающего СВЧ установку интенсивного нагрева герметизирующего материала деформационного шва жесткого аэродромного покрытия, в соответствии с санитарными нормами и правилами.

Abstract: The results of measurements of the electromagnetic radiation energy flux density are presented and a safe zone is determined for personnel servicing the microwave installation of intensive heating of the sealing material of the deformation seam of the rigid airfield coating, in accordance with sanitary norms and rules.

Ключевые слова: электромагнитное поле, СВЧ-нагрев, плотность потока энергии, безопасность персонала.

Keywords: electromagnetic field, microwave heating, energy flow density, personnel safety.

В [1-2] предложен способ СВЧ обработки деформационных швов жестких аэродромных покрытий, который предусматривает ликвидацию мелких трещин, сколов, нарушений адгезионного контакта в слое герметика. Применение этого способа на практике возможно при условии обеспечения технической безопасности работы персонала. Известно, что воздействие электромагнитного излучения в СВЧ диапазоне может вызывать в организме человека изменения, в ряде случаев необратимые, которые ведут к серьезным заболеваниям [3-5].

В данной работе представлены результаты измерений плотности потока энергии электромагнитного поля, выполненные с использованием экспериментальной СВЧ установки, для предварительной оценки уровня технической безопасности разрабатываемой технологии профилактической обработки деформационных швов жестких аэродромных покрытий.

Современные нормы предельно допустимого уровня электромагнитного поля (ЭМП) на территории РФ регламентируются рядом нормативных документов [6-7].

В соответствии [6] оценка и нормирование электромагнитного поля в диапазоне частот $f \geq 30$ *кГц* – 300 *ГГц* осуществляется по величине энергетической экспозиции (ЭЭ). Энергетическая экспозиция – величина, характеризующая степень воздействия электромагнитного поля определенного уровня за конечный промежуток времени. В

частности, энергетическая экспозиция в диапазоне частот $f \geq$ 300 *МГц* - 300 *ГГц* рассчитывается по формуле:

$$ЭЭ_{ППЭ} = ППЭ * Т, \quad (1)$$

где *ППЭ* — плотность потока энергии (*мкВт/см*^{2}); Т - время воздействия за смену в часах, *ч*.

Регламентируется предельно допустимый уровень энергетической экспозиции на рабочих местах за смену. Он не должно превышать 200 *мкВт/см*^{2}*·ч* [6].

Для кратковременного воздействия (≤ 0,2 *ч* за рабочую смену) предельно допустимое значение плотности потока энергии электромагнитного поля не должно превышать 1000 *мкВт/см*^{2} (для условий локального облучения кистей рук 5000 *мкВт/см*^{2}) [6].

Предлагаемый способ СВЧ термообработки деформационных швов не предполагает непрерывного пребывания персонала вблизи излучающей рупорной антенны в течение рабочей смены. В обязанности обслуживающего персонала возможно будут включены действия по изменению положения рупора по отношению к оси шва, а также периодический визуальный контроль правильного положения рабочего органа СВЧ установки над деформационным швом для обеспечения корректного управления данной установкой.

В связи с этим, необходимо определить:

1. Минимальное расстояние от СВЧ установки, на котором уровень плотности потока энергии электромагнитного поля не будет превышать нормы, установленной для кратковременного воздействия на персонал (1000 *мкВт/см*^{2}).

2. Максимальное время обслуживания СВЧ установки техническим персоналом в зависимости от расстояния (измеряется от длинной стенки волновода).

Экспериментальная лабораторная установка для СВЧ нагрева битумнополимерного герметика в деформационном шве [8-9] имеет выходную мощность 1000 *Вт* и рабочую частоту 2,45 *ГГц*.

Измерения проводились без применения защитного экрана из технической алюминиевой фольги, устанавливаемого в нижней части рупора. В соответствии с размерами экспериментальной установки максимальная высота расположения измерителя мощности СВЧ-излучения от поверхности покрытия принималась Z = 30 *см*.

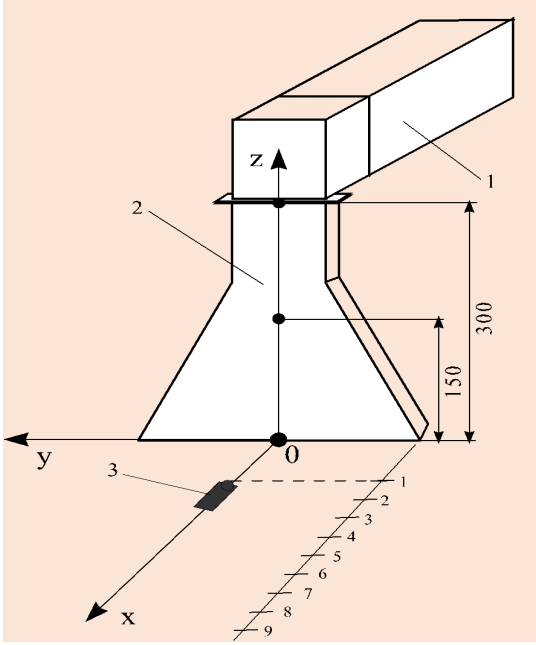
Для проведения измерений величины плотности потока энергии использовался измеритель мощности СВЧ-излучения, технические характеристики которого представлены в таблице 1 по данным паспорта [10].

Таблица 1 – Технические характеристики измерителя мощности СВЧ-излучения

Параметр	Значение
Модель	НТ-М2
Диапазон измерения ППЭ	от 0 до 9,99 *мВт/см*^{2}
Точность	±1 *дБ*
Предельное значение сигнализации	5,0 *мВт/см*^{2}
Частотный диапазон	2,45 *ГГц*
Рабочая температура	от 0 ºС до 50 ºС при относительной влажности воздуха от 10 % до 80 %

Общий вид СВЧ установки с измерителем мощности СВЧ-излучения и схема проведения эксперимента представлены на рисунке 1.

а)



б)

Рисунок 1 — Общий вид СВЧ установки с измерителем мощности СВЧ-излучения – а) и схема проведения эксперимента – б). На схеме : 1 – блок питания с магнетроном; 2 – рупорный волновод; 3 – измеритель плотности потока энергии ЭМП.

Отработана следующая экспериментальная методика оценки электромагнитной безопасности СВЧ установки.

1. Установить измеритель в начальное положение, соответствующее позиции 1 ($X = 30$ *см*, $Z = 0$).

2. Произвести измерение плотности потока энергии в зависимости от расстояния до боковой грани рупора, перемещая стойку с измерителем по координате X в позиции *1-9* с шагом 10 *см* в соответствии со схемой (рис. 1б).

3. Провести аналогичные измерения *ППЭ* при значениях $Z = 15$ *см* и $Z = 30$ *см*.

Измерения для каждой позиции выполнить с трехкратной повторяемостью. В качестве результата использовать среднее значение.

4. Выполнить статистическую обработку эксперимента и найти аппроксимацию полученных значений, получив зависимость плотности потока энергии от координат X, Z. Также можно ограничиться табличными вычислениями.

5. Определить минимально допустимое расстояние от установки до рабочего при проведении кратковременных операций.

6. Вычислить максимально допустимый временной промежуток пребывания рабочего вблизи установки за смену.

Для исследуемой установки диэлектрического нагрева герметизирующего материала средние значения плотности потока энергии в различных точках пространства представлены в таблице 2 и на графиках рисунка 2.

Таблица 2 – Результаты измерения плотности потока энергии в зависимости от расстояния до СВЧ установки, при $Y = 0$ *см*

Показания прибора *ППЭ*, *мкВт/см*^{2}	Координаты датчика X, *см*								
	30	40	50	60	70	80	90	100	110
$Z = 0$ см	4880	3900	2120	1600	540	410	160	140	110
$Z = 15$ см	5150	4940	3390	2500	1730	1300	1180	690	610
Z = 30 см	5510	4980	4260	2950	1710	1320	1080	910	770

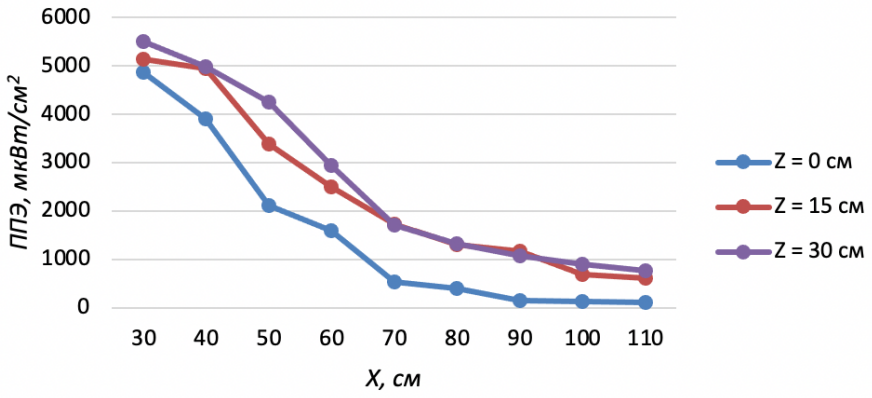


Рисунок 2 — Зависимость величины плотности потока энергии от расстояния до боковой грани рупора при различном положении измерителя плотности потока энергии ЭМП.

Как видно из рисунка 2 безопасное расстояние до боковой грани рупора экспериментальной установки для кратковременного нахождения персонала (≤ 0,2 *ч* за рабочую смену) на котором измеренные предельно допустимые значения плотности потока энергии электромагнитного поля не превышают 1000 *мкВт/см*^{2} при различном положении измерителя ЭМП составляет ~100 *см*.

Полученные значения плотности потока энергии (таблица 2) позволяют по формуле (1) вычислить максимальное время пребывания рабочего вблизи установки *T*. Для предельного значения энергетической экспозиции *ЭЭ*=200 *мкВт/см*^{2} · *ч*. расчетные значения времени *T* представлены в таблице 3.

Таблица 3 Расчетные максимальные значения времени *T* – пребывания рабочего возле СВЧ установки в зависимости от расстояния.

X, см	30	40	50	60	70	80	90	100	110
T, мин	2	2	3	4	7	9	11	13	16

Очевидно, что для СВЧ установок рассматриваемого типа с другой мощностью определение минимального безопасного расстояния и максимального времени пребывания технического персонала должно проводиться по предлагаемой методике отдельно в каждом конкретном случае.

Выводы

1. В результате проведенного исследования разработана методика определения безопасной для технического персонала зоны вблизи СВЧ установки для интенсивного нагрева герметизирующего материала деформационного шва жесткого аэродромного покрытия в соответствии с нормами СанПиН 2.2.4.3359-16 «Санитарно-эпидемиологические требования к физическим факторам на рабочих местах».

2. Для исследуемой экспериментальной установки определены минимальный радиус безопасной зоны для выполнения операций за время, не превышающее 12 *мин* за смену, – 100 *см*, а также максимальный период кратковременного пребывания обслуживающего персонала вблизи установки (на расстоянии 50 *см*) – 3 *мин*.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент № 2783131 Российская Федерация, МПК E 01 C 23/09. Способ обработки и восстановления рабочих свойств швов жестких аэродромных и дорожных покрытий : № 2021134425 : заявл. 24.11.2021 : опубл. 09.11.2022, бюл. № 31 / Недоносков А.Б., Внуков А.Н., Дорняк О.Р., Санникова С.М., Макогон В.К. ; заявитель и патентообладатель ВУНЦ ВВС «ВВА» (г. Воронеж). – 9 с. – Текст : непосредственный.

2. Патент № 208062 Российская Федерация, МПК E 01 C 23/09. Самоходное устройство для обработки швов жестких аэродромных и дорожных покрытий СВЧ-излучением : № 2021123011 : заявл. 29.07.2021 : опубл. 01.12.2021, бюл. № 34 / Недоносков А.Б., Внуков

А.Н., Белых А.Г., Дорняк О.Р., Санникова С.М., Макогон В.К. : заявитель и патентообладатель ВУНЦ ВВС «ВВА» (г. Воронеж). – 6 с. – Текст : непосредственный.

3. Архангельский, Ю. С. Справочная книга по СВЧ электротермии : справочник / Ю. С. Архангельский. – Саратов : Научная книга, 2011. – 560 с. – ISBN 978-5-9758-1360-2 – Текст : непосредственный.

4. Ерофеева К. Р., Морозов Д. В., Злобина И. В., Бекренев Н. В. // Меры безопасности при работе с СВЧ установками рупорного типа // Дальневосточная весна – 2018 : материалы 16-й Междунар. науч.-практ. конф. Безопасности (Комсомольск-на-Амуре, 27 апреля 2018 г.) – Комсомольск-на-Амуре : ФГБОУ ВО «КнАГУ», 2018 – С. 199-202.

5. Электромагнитная безопасность населения. Национальные и международные нормативы электромагнитных полей радиочастотного диапазона / О. А. Григорьев, В. Н. Никитина, В. Н. Носов [и др.] // Здоровье населения и среда обитания. – 2020. – № 10 (331). С. 28–33.

6. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания : издание официальное : утверждены и введены в действие постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 28 января 2021 г. № 2 : дата введения 2021-03-01. – Москва : ЦЕНТРМАГ, 2023. – 736 с.

7. ГОСТ Р 54148 – 2010 (ЕН 50366:2003). Воздействие на человека электромагнитных полей от бытовых и аналогичных электрических приборов. Методы оценки и измерений : издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 21 декабря 2010 г. № 903-ст : дата введения 2011-03-01. – Москва : Стандартинформ, 2019. – 26 с.

8. Недоносков, А. Б. 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.

9. Экспериментальное исследование температурных параметров цементобетонного покрытия при СВЧ-нагреве деформационного шва / О.Р. Дорняк, А.Б. Недоносков // Вестник ПГУ им. Шолом-Алейхема. – 2023. – № 1(50). С. 22-29.

10. Каталог продукции : сайт / S-Line. – Брянск, 2023. – URL: https://s-line.ru/catalog/Priboryspetsialnogonaznacheniya/23204/ (дата обращения: 27.10.2023). – Текст : электронный.

УДК 664.97, 664.959.5 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-84-87

ОСОБЕННОСТИ ИНФРАКРАСНО-КОНВЕКТИВНОЙ СУШКИ ВАРОЧНОГО ОСТАТКА РЫБНОГО ЖЕЛАТИНА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КОРМОВОЙ ПРОДУКЦИИ
FEATURES OF INFRARED-CONVECTION DRYING OF FISH GELATIN COOKING RESIDUE IN THE PRODUCTION OF FEED PRODUCTS

Николай Павлович Дяченко*, Юрий Александрович Максименко, Эдуард Павлович Дяченко***, Олеся Сергеевна Якубова ****
Nikolay P. Dyachenko*, Yuri A. Maksimenko, Eduard P. Dyachenko***, Olesya S. Yakubova****

** Филиал компании «Шлюмберже лоджелко, Инк.», Россия, Усть-Кут*
** Branch of Schlumberger Logelco, Inc., Russia, Ust-Kut*
(e-mail: amed-nauka@yandex.ru)
***Астраханский государственный технический университет, Россия, Астрахань*
Astrakhan state technical university, Russia, Astrakhan
****Институт медицинских материалов, Россия, Москва*
Institute of medical materials, Russia, Moscow

Аннотация: Выбран и обоснован метод инфракрасно-конвективной сушки варочного остатка рыбного желатина при производстве кормовой продукции. Установлено, что сушку продукта целесообразно осуществлять форме слоя, предварительно диспергированного до размера частиц менее 1 мм, при двустороннем инфракрасном энергоподводе с последующим введением в процесс конвективного энергоподвода с целью поддержания температуры продукта в процессе сушки не более 373 К. Выбранный метод сушки при аналогичных условиях проведения процесса в сравнении с конвективной сушкой обеспечивает более чем двукратное (для нативного продукта) и более чем пятикратное (для диспергированного) увеличение производительности процесса при существенном сокращении энергозатрат.

Abstract: The method of infrared-convective drying of the cooking residue of fish gelatin in the production of feed products has been selected and justified. It has been established that it is advisable to dry the product in the form of a layer, pre-dispersed to a particle size of less than 1 mm, with double-sided infrared energy supply, followed by the introduction of convective energy supply into the process in order to maintain the temperature of the product during the drying process no more than 373 K. The selected drying method under similar process conditions in comparison with convective drying provides a more than twofold (for native product) and more than fivefold (for dispersed) increase in process productivity with a significant reduction in energy costs.

Ключевые слова: сушка, варочный остаток, желатин, инфракрасный энергоподвод, интенсивность, отходы рыбопереработки, кормовые продукты.

Keywords: drying, remainder of cooking, gelatin, infrared energy supply, intensity, fish processing waste, feed products.

Устойчивое развитие отечественной рыбоперерабатывающей промышленности нуждается в создании и внедрении современных технологических решений, в том числе направленных на ресурсосбережение и сокращение отходов производства. Современная рыбная промышленность ориентирована на производство продукции из разделанной рыбы. Несъедобная и поступающая в отходы часть от общей массы сырья частиковых и прудовых видов рыб (в том числе кости, кожа, плавательные пузыри и чешуя), в зависимости от вида рыб, составляет порядка от 33,7 до 47,0 % (в зависимости от вида рыбы) [1] и является ценным коллагенсодержащим сырьем – источником получения рыбного желатина.

В настоящее время отечественными исследователями активно разрабатываются и развиваются различные способы получения желатина из отходов переработки рыбы [2, 3].

Вместе с тем для обеспечения безотходного производства необходима реализация процессов, при которых рационально, научно обосновано и полностью используются все полезные компоненты сырья. В частности, анализ варочного остатка рыбного желатина, приготовленного из чешуи промысловых (частиковых) и прудовых рыб [2] показал, что продукт имеет в своем составе большое количество минеральных и белковых веществ, что обусловливает его питательность и обеспечение физиологических потребностей организма животных, и, соответственно, перспективность его использования в качестве кормового продукта для сельскохозяйственных животных.

Основным и наиболее энергоемким технологическим процессом производства указанного продукта является процесс влагоудаления, от способа реализации которого зависит качество кормовой продукции, а также энергоемкость процесса [4, 5].

Целью настоящих исследований являлся выбор и обоснование рационального метода сушки варочного остатка рыбного желатина (далее – продукт, материал) из чешуи рыбы при производстве кормовой продукции.

Для выбора и обоснования метода сушки (формы и консистенции продукта, его подачи в сушильную камеру, энергоподвода и т.д.) автором с использованием литературных данных [4] проведен ряд поисковых экспериментальных исследований процессов сушки осадка желатинового экстракта из отходов рыбопереработки (чешуя промысловых (частиковых) и прудовых рыб: сазан, белый амур, карп, толстолобик) [2] с использованием лабораторного оборудования кафедры «Технологические машины и оборудование» ФГОУ ВПО АГТУ.

Следует отметить, что нативный продукт представляет собой совокупность влажных макроскопических частиц (дисперсную систему) – тонких, деформированных (скрученных, согнутых, загнутых) пластинок размером (условным диаметром) от 3 до 20 мм.

Различная форма и размеры частиц, в том числе широкий диапазон варьирования их размеров, обусловливают необходимость приведения продукта к состоянию наиболее близкому к изотропному, что можно добиться путем дробления (диспергирования) продута. Известно, что диспергирование позволяет увеличить площадь поверхности тепломассообмена и, тем самым интенсифицировать процесс сушки, т.е. чем меньше частицы, тем больше поверхность тепломассообмена, тем интенсивнее процесс сушки [4, 5].

Исходя из результатов анализа влияния размера частиц на значение коэффициента теплоотдачи различных материалов в псевдоожиженном слое, следует что максимальные значения коэффициента теплоотдачи достигаются при размерах частиц от 0,5 до 1 мм.

Нативный продукт с содержанием сухих веществ C=0,5 кг/кг диспергировали в лабораторном блендере типа HM100. В результате измельченный до частиц размером 1 мм и менее материал представляет собой рассыпчатую мелкодисперсную и легко комкующуюся массу, соответственно, не пригодную для распылительной сушки и сушки в псевдоожиженном слое.

При формовании штранг из материала (выдавливанием через фильеры и экструдированием) наблюдалась их нестабильность и интенсивное саморазрушение (вспучивание), что скорее всего обусловливается восстановлением формы деформированных при формовании частиц и слабой их адгезией. Стабильность штрангов достигалась путем увеличения влажности материала, что не целесообразно. При нанесении материала насыпом на ровную рабочую поверхность сушилки возникали сложности с обеспечением равномерного слоя: вследствие комкования материала достижение равномерности слоя являлось трудноосуществимой задачей. Кроме того, при конвективной сушке частицы материала легко уносились с поверхности слоя теплоагентом, при высоких скоростях теплоагента наблюдалось нарушение целостности слоя.

Проведен ряд опытов по инфракрасной сушке материала с использованием сушильной установки «Прогресс». В результате установлена сравнительно высокая удельная интенсивность процесса, вместе с тем при перегреве материала более 373 К наблюдалось изменение его цвета образца (со светло-серого на желтый) и его локальное подгорание. В связи с чем температуру материала в процессе сушки целесообразно поддерживать не более

указанного (порогового) значения, что можно обеспечить: а) уменьшением плотности теплового потока инфракрасного излучения, б) введением в процесс конвективного энергоподвода. При этом эмпирически установлено, что применение осциллирующих режимов сушки посредством периодического отключения излучателей по достижению порогового значения температуры при обезвоживании исследуемого не термолабильного продукта нецелесообразно, поскольку приводит к замедлению интенсивности процесса.

Сократить плотность теплового потока в процессе сушки возможно либо путем снижения подаваемого напряжения на инфракрасный излучатель, либо путем увеличения расстояния между излучателем и продуктом. Однако при снижении подаваемого на инфракрасный излучатель напряжения снижается КПД излучателя [4], а постепенное увеличение расстояния между излучателем и продуктом требует оснащения сушильной установки устройством перемещения излучателей, что существенно усложняет её конструкцию.

Таким образом, учитывая, что введение в процесс инфракрасной сушки конвективного энергоподвода позволяет стабилизировать температуру высушиваемого слоя на уровне, не превышающем температуру его деструкции [6], в качестве рационального метода сушки исследуемого продукта выбран следующий:

- измельчить нативный продукт до получения части размером не более 1 мм;
- уплотнить измельченный продукт до получения слоя определенной плотности и толщины, обеспечивающей максимальную интенсивность процесса;
- осуществить сушку слоя при двустороннем инфракрасном энергоподводе с последующим введением в процесс конвективного энергоподвода с целью поддержания температуры продукта в процессе сушки не более 373 К.

В таблице 1 представлены результаты сравнительного исследования процессов сушки нативного и диспергированного варочного остатка рыбного желатина в слое толщиной h = 0,006 м с использованием выбранного метода, а также при объемном конвективном энергоподводе (нагретым до 403 К воздухом со скоростью V = 3 м/с). В результате установлено, что выбранный метод сушки (при плотности падающего с одной стороны слоя теплового потока порядка E = 3 кВт/м^2) при аналогичных условиях проведения процесса, в том числе температуре продукта, обеспечивает более чем двукратное (для нативного продукта) и более чем пятикратное (для диспергированного) увеличение удельной производительности процесса при существенном сокращении удельных энергозатрат.

Таблица 1 — Результаты сравнительного исследования процессов инфракрасно-конвективной и конвективной сушки нативного и диспергированного варочного остатка рыбного желатина

Метод сушки	Продукт	Удельная производительность процесса, G, кг/(м^2·ч)	Удельные энергозатраты на реализацию процесса в отношении сухого продукта, Q, кВт/(кг^2·ч)
Инфракрасно-конвективная	Нативный	7,20	4,53
	Диспергированный	11,51	3,17
Конвективная	Нативный	2,99	7,52
	Диспергированный	2,01	11,09

Выводы

Выбран и обоснован метод инфракрасно-конвективной сушки варочного остатка рыбного желатина при производстве кормовой продукции, установлены особенности процесса. Вместе с тем, для разработки рационального способа сушки варочного остатка и соответствующего сушильного аппарата необходимо теоретическое и экспериментальное исследование всех классических этапов изучения процесса сушки в отношении указанного продукта. В том числе необходимо изучение комплекса теплофизических, гигроскопических, структурно-механических, дисперсных и терморадиационных характеристик, статики и кинетики процесса сушки, а также моделирование тепломассопереноса при сушке продукта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник по химическому составу и технологическим свойствам рыб внутренних водоемов. Под ред. В. П. Быкова. М.: Изд-во ВНИРО, 1999. 206 с.
2. Пат. 2722210 Рос. Федерация, МПК C09H 1/00. Способ получения рыбного желатина / Якубова О.С., Бекешева А.А.; заявл. 16.12.2019; опубл. 28.05.2020, Бюл. № 16.
3. Пат. 2487152 Рос. Федерация, МПК C09H 1/04, C09H 3/00, A23J 1/10. Способ производства желатина / Као Тхи Хуе, Дяченко Э.П.; заявл. 12.07.2011; опубл. 10.07.2013, Бюл. № 2.
4. Алексанян И.Ю., Буйнов А.А. Высокоинтенсивная сушка пищевых продуктов. Пеносушка. Теория. Практика. Моделирование. Астрахань: Изд-во Астрахан. гос. техн. ун-та, 2004. 380 с.
5. Максименко Ю. А. Развитие научно-практических основ и совершенствование процессов сушки растительного сырья в диспергированном состоянии : автореф. дис. ... докт. техн. наук: 05.18.12. Астрахань: Изд-во АГТУ, 2016. 40 с.
6. Макаров А.В., Максименко Ю.А., Дяченко Э.П. Исследование конвективно-радиационной сушки вспененного желатинового бульона из отходов переработки рыбы // Техника и технология пищевых производств. 2019. Т. 49, № 4. С. 594–603.

УДК 664.97, 664.959.5 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-88-92

RESEARCH ON THE COMPOSITE DEPOSITION PROCESS AND PERFORMANCE OF GCR15 BEARING STEEL
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАНЕСЕНИЯ КОМПОЗИТА И ХАРАКТЕРИСТИК ПОДШИПНИКОВОЙ СТАЛИ GCR15

Shunqi Mei*, Burial Lygdenov*,, Jinyu Yang*, Zekui Hu*, Xuhui Chai*, Alexey Guryev*,***, Vladislav Deev*,******

** Hubei Digital Textile Equipment Key Laboratory, Wuhan Textile University, China, Wuhan,*
*** Department of manufacturing engineering, East-Siberian State University of Technology and Management, Russia, Ulan-Ude,*
**** Department of manufacturing engineering, Polzunov Altai State Technical University, Russia, Barnaul*
***** Vladimir State University named after Alexander and Nikolay Stoletovs, Russia, Vladimir*
(email:1250154567@qq.com)

Abstract: This study addresses the wear, plastic deformation, and cracking that can adversely affect the lifespan of GCr15 bearing steel under high-speed impact and thermal fatigue, by proposing a strengthening treatment using a PTFE microparticle composite co-deposition process based on Ni-P basic plating technology. The design scheme for the PTFE microparticle composite co-deposition process of GCr15 bearing steel was established by analyzing the chemical reaction process of electroless plating, the structure and properties of PTFE, the basic principle of microparticle composite co-deposition, as well as the mechanism of coating formation. The orthogonal experiment optimized the Ni-P basic plating process parameters and determined the best process conditions. Besides, the PTFE microparticle composite co-deposition process was further optimized, and its strengthening effect was verified by electrochemical corrosion resistance and friction-wear property tests. The results show that after PTFE microparticle composite co-deposition treatment, the corrosion resistance of the composite coating is significantly enhanced, and its chemical stability and wear resistance are also markedly improved. This research provides an effective method for the surface strengthening technology of GCr15 bearing steel, and it holds significant implications for the enhancement of yarn quality and business economic efficiency.

Аннотация: В этом исследовании рассматриваются вопросы износа, пластической деформации и растрескивания, которые могут отрицательно повлиять на срок службы подшипниковой стали GCr15 при высокоскоростном ударе и термической усталости, путем предложения упрочняющей обработки с использованием процесса совместного нанесения композита с микрочастицами ПТФЭ на основе базового Ni-P технологии нанесения покрытия. Расчетная схема процесса совместного нанесения композита с микрочастицами ПТФЭ на подшипниковую сталь GCr15 была создана путем анализа процесса химической реакции химического нанесения покрытия, структуры и свойств ПТФЭ, основного принципа совместного нанесения композита с микрочастицами, а также механизма формирования покрытия. Ортогональный эксперимент оптимизировал основные параметры процесса нанесения покрытия Ni-P и определил наилучшие условия процесса. Кроме того, процесс совместного нанесения композита с микрочастицами ПТФЭ был дополнительно оптимизирован, а его упрочняющий эффект был подтвержден испытаниями на электрохимическую коррозионную стойкость и свойства фрикционного износа. Результаты показывают, что после совместной обработки посредством композитного нанесения микрочастиц ПТФЭ коррозионная стойкость композитного покрытия значительно повышается, а также заметно улучшаются его химическая стабильность и износостойкость. Данное исследование описывает эффективный метод технологии поверхностного упрочнения

подшипниковой стали GCr15 и имеет важное значение для повышения качества стали и экономической эффективности бизнеса.

Keywords: GCr15 Bearing Steel, Steel Collar, PTFE Microparticle Composite Co-deposition, Coating, Wear Resistance

Ключевые слова: подшипниковая сталь GCr15, стальная манжета, нанесение композита с микрочастицами ПТФЭ, покрытие, износостойкость.

1 Introduction

The development of China's emerging industries is constrained by high-end equipment, and bearing steel is widely used in key areas such as mechanical engineering, aerospace, and transportation[0]. However, the service life of bearing steel collars is relatively short and issues such as plastic deformation and peeling occur, which impact industries such as the textile industry[0]. Improving the surface hardness and wear resistance of bearing steel collars, and extending their service life, is of significant importance for maintaining and increasing the production efficiency and economic benefits of industries such as textiles[0]. Meanwhile, electroless plating, as an excellent surface treatment method, is expected to combine the special functional properties of the coating with the base material, promoting a broader application of electroless plating technology in the industry[0].

Li Guoming and Liu Hongxi have respectively formed high hardness, wear-resistant surface composite layers on aviation M50NiL bearing steel and AISI 52100 bearing steel through methods such as nitriding and carburizing duplex treatment, and PIIID ion implantation. Niroj Maharjan and others carried out underwater laser hardening experiments, significantly improving the hardness of the base material through underwater laser quenching, although the water layer increased surface hardness, it reduced the area of the hardened zone[0]. Jiang Menghan and others carried out Ni-P-Al_2O_3 composite treatment on No. 20 steel[0], preparing a coating with a smooth surface and a relatively dense structure.

This study uses Ni-P-PTFE composite co-deposition technology for the surface strengthening treatment of GC15 bearing steel. Compared to previous research that mainly focused on the wear resistance and friction reduction properties of this technology in coatings[0], this study emphasizes exploring the impact of different amounts of surfactant on the properties of the coating.

2 Ni-P-PTFE Composite Coating Preparation Process

In this study, Compared the selection of PTFE powders and emulsions of different particle sizes. The results showed that introducing PTFE powder into the plating solution would lead to a large number of PTFE microparticles suspended on the surface of the plating solution, making it difficult to form a uniform suspension[0]. Therefore, we chose to use a solid particle size of 200nm and a solid content of 60%. Compared to micron-sized PTFE microparticles, nano-sized PTFE microparticles can be deposited into the coating more effectively through electrostatic action, thus giving the composite coating more excellent comprehensive properties. In the experimental operation, we used a combination of magnetic force, ultrasonic waves, and surfactants for dispersion. Specific steps include introducing surfactants into the PTFE emulsion, followed by 30 minutes of ultrasonic dispersion. At the same time, during the plating process, the speed of magnetic stirring is set reasonably to ensure that the nanoparticles are always suspended in the plating solution[0]. This integrated dispersion method effectively improves the uniform dispersion of PTFE microparticles, providing a reliable technical basis for the preparation of Ni-P-PTFE composite coatings.

3 Analysis of Ni-P-PTFE Surface Morphology and Microstructure

3.1 Surface Morphology of Ni-P-PTFE Composite Coating

Figures 1 show the morphology of Ni-P-PTFE composite coatings on the surface of GCr15 bearing steel at different PTFE emulsion concentrations. As can be seen from, while the content of the surface-active agent remains constant, at a PTFE emulsion concentration of 4ml/L, the amount of PTFE micro-particles deposited on the surface of the composite coating is significantly less, with some of the deposited PTFE micro-particles distributed in a clustered manner.

Beginning with it is observed that when the concentration of PTFE emulsion in the plating solution is 8ml/L, compared to 4ml/L, the amount of PTFE micro-particle deposition on the surface of the composite coating significantly increases. The particles still partly cluster on the surface, with

a denser degree of aggregation under this condition. In this case, the increased deposition of PTFE micro-particles on the coating surface leads to a reduction in the number of micropores, forming a dense structure with fine grains as they accumulate together.

When the concentration of PTFE emulsion in the plating solution is 12ml/L, as can be seen from, the amount of PTFE micro-particle deposition on the surface of the composite coating decreases. This is because, when the content of the surfactant is constant and the concentration of PTFE emulsion exceeds a certain range, direct aggregation of PTFE micro-particles occurs.

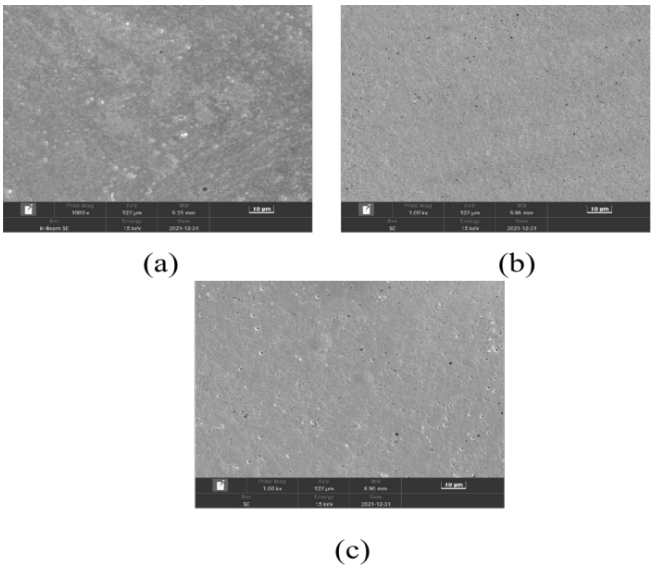


Figure 1 — Different Concentrations of PTFE

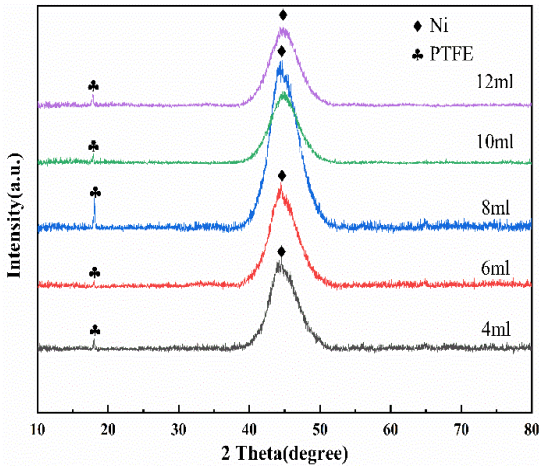


Figure 2 — XRD Spectra of Ni-P-PTFE Composite Coating

3.2 Microstructure of Ni-P-PTFE Composite Coating

shows the XRD spectra of Ni-P-PTFE composite coatings at different PTFE emulsion concentrations. It can be observed from the figure that both the diffuse scattering peak of Ni and the crystal peak of PTFE are present. As the concentration of PTFE emulsion increases, the diffraction intensity of PTFE on the surface of the composite coating also increases[0]. At a PTFE emulsion concentration of 8ml/L, the diffraction peak of PTFE micro-particles is the highest, indicating a greater deposition of PTFE micro-particles on the surface of the composite coating.

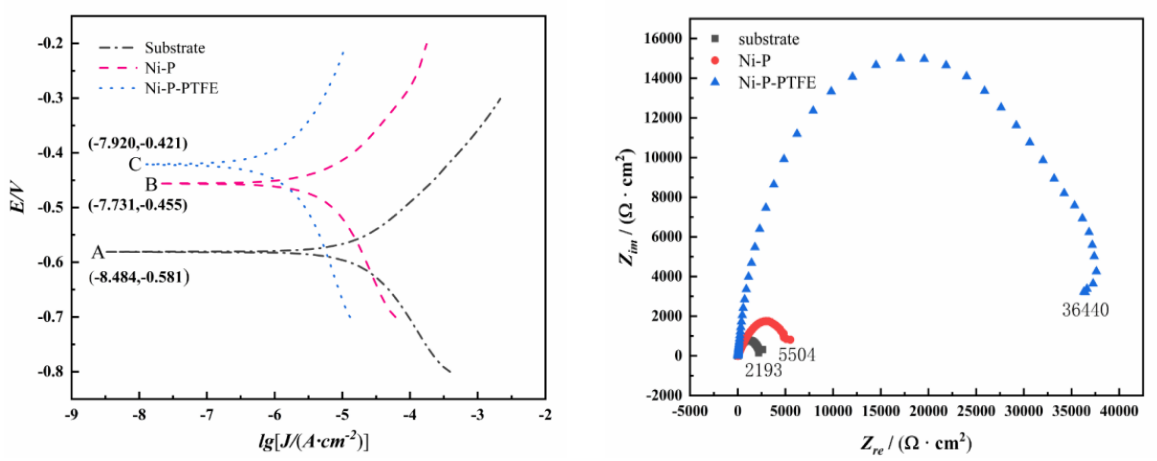
4 Performance Analysis of Ni-P-PTFE Composite Coating

4.1 Electrochemical Performance Testing of Ni-P-PTFE Composite Coating

In this experiment, an electrochemical workstation was used to test the corrosion resistance of the coatings, and to study their Tafel polarization curves and electrochemical impedance spectra. The experimental procedure is as follows: a 3.5% NaCl solution was used as the corrosive medium, and corrosion resistance tests were then conducted separately on the substrate sample, Ni-P coating sample, and Ni-P-PTFE composite coating sample, with the test sample area being 1×1 cm.

Fig 3(a) displays the Tafel polarization curves for three different samples (substrate, Ni-P coating, and Ni-P-PTFE composite coating).

Fig 3(b) shows the results of the electrochemical impedance tests conducted on different samples. Compared to the substrate, both the Ni-P coating and Ni-P-PTFE composite coating exhibit an increased capacitive reactance arc radius, with the Ni-P-PTFE composite coating having the largest radius.



(a) Tafel Polarization Curves (b)Electrochemical Impedance Spectra

Figure 3— Performance testing curve of Different Coatings

4.2 Friction and Wear Performance Analysis of Ni-P-PTFE Composite Coating

This experiment simulated the working environment of the steel collar, and friction and wear tests were conducted separately on the GCr15 bearing steel substrate sample, Ni-P coating sample, Ni-P-PTFE composite coating sample, and a GCr15 standard steel ball with a diameter of 10mm^0.The experimental results show that under different optimized process conditions, the wear resistance of GCr15 bearing steel is ranked as follows: Ni-P-PTFE composite coating, Ni-P coating, no treatment. Through energy spectrum experiments, electrochemical experiments, and friction and wear experiments, we found that the PTFE microparticle composite co-deposition process can significantly improve the surface properties of GCr15 bearing steel, providing a reference for enterprises to enhance the surface properties of steel collar.

5 Conclusion

This article mainly studies the common problems of fatigue wear, cracks, and corrosion encountered in the use of steel collars, as well as the inadequacies of surface strengthening treatments. Through the research on the PTFE composite co-deposition process and performance of GCr15 bearing steel, the development of chemical plating technology is explored, and the Ni-P-PTFE composite co-deposition strengthening method is proposed. Friction and wear performance tests were conducted on GCr15 bearing steel samples with different treatments. The results show that the performance of PTFE microparticle composite co-deposition samples is superior to that of Ni-P coating samples and untreated samples. The average friction coefficient of the Ni-P-PTFE composite coating fluctuates around 0.3. The surface wear scar width is 794μm, and the depth is 1.58μm.

Finally, the performance of GCr15 samples, Ni-P base coating, and PTFE microparticle composite co-deposition treatments are analyzed. The study finds that the PTFE microparticle composite co-deposition process can significantly improve the structure of the Ni-P base coating, enhance the chemical stability, corrosion resistance, and wear resistance of the coating while reducing the friction coefficient.

REFERENCES

1. Zhang Chaolei, Zhu Yucheng, Jiang Bo. Research Status and Development Trend of Dual Refinement of High Carbon Chromium Bearing Steel Organization [J]. Materials Guide, 2023, 37(6): 21090266-6.

2. Wang Kun, Hu Feng, Zhou Wen, et al. Research Status and Development Trend of Bearing Steel[J]. China Metallurgy, 2020, 30(9): 119-128.

3. Qiu Z, Wang F, Li Q, et al. Corrosion and mechanical properties for Cr-coated CSS-42L bearing steel after Ti and C ions co-implantation[J]. Applied Surface Science, 2020, 509: 145293.

4. Hu R, Su Y, Liu Y, et al. Deposition process and properties of electroless Ni-P-Al_2O_3 composite coatings on magnesium alloy[J]. Nanoscale research letters, 2018, 13: 1-8.

5. Zhan X, Daniil M, Liu X, et al. Effect of tungsten alloying on magnetic properties of amorphous Ni-P[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 786: 742-749.

6. Gholizadeh-Gheshlaghi M, Seifzadeh D, Shoghi P, et al. Electroless Ni-P/nano-WO_3 coating and its mechanical and corrosion protection properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 769: 149-160.

7. Rana A R K, Farhat Z. Preparation and tribological characterization of graphene incorporated electroless Ni-P composite coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 369: 334-346.

8. Li G, Liang Y, Yin C, et al. Study of M50NiL steel under carburizing and nitriding duplex treatment[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 375: 132-142.

9. Vitry V, Hastir J, Mégret A, et al. Recent advances in electroless nickel-boron coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 429: 127937.

10. Algul H, Uysal M, Alp A. A comparative study on morphological, mechanical and tribological properties of electroless NiP, NiB and NiBP coatings[J]. Applied Surface Science Advances, 2021, 4: 100089.

11. Bonin L, Bains N, Vitry V, et al. Electroless deposition of nickel-boron coatings using low frequency ultrasonic agitation: Effect of ultrasonic frequency on the coatings[J]. Ultrasonics, 2017, 77: 61-68.

УДК 677.02 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-93-98

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАПИЛЛЯРНЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОРИСТЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ
REGULARITIES OF CAPILLARY PROCESSES IN POROUS FIBER MATERIALS

Леонид Иванович Жмакин, Николай Михайлович Шарпар
Leonid I. Zhmakin, Nikolai M. Sharpar

Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Россия, Москва
The Kosygin State University of Russia, Russia, Moscow
(e-mail: li_zhmakin@mail.ru, sharpar753@mail.ru)

Аннотация: Данная статья представляет результаты исследования капиллярных процессов в пористых материалах, включая текстиль, нити и волокна. Эксперименты охватывают весь процесс пропитки, начиная с начальной стадии и заканчивая установлением равновесия, что представляет собой значительное дополнение к существующим опытам. В статье также рассмотрены понятия среднего радиуса кривизны мениска и гидравлического радиуса канала, которые позволяют более точно анализировать капиллярные процессы.

Abstract: This paper presents the results of a study of capillary processes in porous materials including textiles, yarns and fibers. The experiments cover the entire impregnation process from the initial stage to the establishment of equilibrium, which represents a significant addition to existing research. The paper also introduces concepts such as the mean radius of curvature of the meniscus and the hydraulic radius of the channel, which allow for a more accurate analysis of capillary processes.

Ключевые слова: нити и волокна, текстиль, пропитка, средний радиус кривизны, гидравлический радиус.

Keywords: yarns and fibers, textiles, impregnation, mean radius of curvature, hydraulic radius.

Исследование капиллярных явлений и процессов пропитки в пористых материалах имеет большое техническое и научное значение в различных областях, включая текстильную промышленность и материаловедение. Понимание того, как жидкость взаимодействует с пористыми структурами, играет ключевую роль в проектировании и оптимизации материалов и процессов.

В данной статье представлены результаты экспериментов, направленных на изучение капиллярных процессов в нитях и пористых материалах. Рассматривается движение жидкости внутри волокнистых материалов, таких как ткани и нити, и исследовано влияние капиллярных сил на этот процесс.

Методика, описанная в статье, позволяет анализировать процесс пропитки от начала и до установления равновесия, что является важным отличием от предыдущих исследований, ограничивавшихся лишь начальной стадией пропитки. Также в работе проведен сравнительный анализ между нераскрученными и раскрученными образцами пряжи, что позволяет выявить значительные различия в максимальной высоте подъема и скорости движения воды.

Дополнительно, в статье представлены новые понятия среднего радиуса кривизны мениска и гидравлического радиуса канала, которые играют важную роль в анализе капиллярных процессов в пористых материалах. Также объяснено, как эти величины могут быть использованы для более точного понимания взаимодействия жидкости с пористыми структурами.

В целом, результаты исследований предоставляют ценные практические и теоретические сведения о капиллярных процессах в пористых материалах и могут быть

полезными для инженеров, работающих в области материаловедения и текстильной промышленности.

Исследование процессов перемещения жидкости внутри волокнистых материалов, таких как ткани, нити и волокна, оказывает значительное влияние на различные технические области. Эти явления, связанные с капиллярными силами, представляют большой интерес для многих практических приложений. В частности, особенности переноса влаги внутри этих объектов, такие как капиллярный подъем жидкости или её впитывание, часто исследуются с использованием упрощенной модели, которая включает в себя вертикальный круговой цилиндрический капилляр. Уравнение, описывающее движение жидкости внутри этого капилляра, имеет следующий вид [1-3]:

$$\frac{2\sigma\cos\theta}{r}-\frac{8\eta x}{r^2}\frac{dx}{d\tau}-\rho g x=0, \tag{1}$$

где σ - коэффициент поверхностного натяжения, r - радиус капилляра, θ - краевой угол, η - динамическая вязкость, ρ - плотность жидкости, x - координата её мениска, τ - время.

Первое слагаемое в уравнении (1) отражает вклад капиллярного давления, второе слагаемое учитывает потери давления вследствие вязкого трения, которые рассчитываются с использованием формулы Пуазейля [4], а третье слагаемое представляет гидростатическое давление. Решение уравнения (1) можно представить в следующей форме:

$$\tau=\frac{8\eta}{r^2\rho g}\left(h\ln\frac{h}{h-x}-x\right), \tag{2}$$

$$h=\frac{2\sigma\cos\theta}{r\rho g}, \tag{3}$$

где h - максимальная высота подъема жидкости.

Когда отношение x/h << 1, гидростатическое давление оказывает минимальное воздействие на скорость жидкости, и поэтому можно проигнорировать его влияние. В таком случае, формула (2) может быть упрощена следующим образом:

$$x=c\sqrt{\tau} \tag{4}$$

где $c=\sqrt{r\sigma\cos\theta/(2\eta)}$ (5)

В ходе экспериментов, связанных с капиллярным подъемом, наблюдается изменение уровня жидкости внутри пряжи или ткани, один конец которых погружен в жидкость. В конкретных исследованиях, проведенных в работе [5] и посвященных впитыванию органических жидкостей пряжей, экспериментальная зависимость в начальной стадии эксперимента была линеаризована на графике, используя координаты $x\left(\sqrt{\tau}\right)$, описанные в уравнении (4). Затем, путем анализа наклона этой линейной зависимости, определялся коэффициент c. При известных физических характеристиках жидкости и значении краевого угла θ, с использованием уравнения (5), можно вычислить радиус капилляра r.

Тем не менее, следует отметить, что при использовании модели капилляра в форме кругового цилиндра полученное значение радиуса может рассматриваться скорее как оценка порядка величины. Физически более обоснованным подходом к описанию капиллярной пропитки, как представлено в работе [6], является использование энергетических соображений. Согласно этой теории, работа, совершаемая капиллярными силами, направлена на преодоление сил вязкого трения

$$\sigma\cos\theta dF=\Delta p_{\mathrm{T}}dV, \tag{6}$$

где F, V - поверхность и объем капилляров, Δp_{T} - потери давления из-за трения. Потери, обусловленные трением, вычисляются с использованием закона Дарси [7, 8], и для данного объекта исследования коэффициент фильтрации определяется на основе предварительных

экспериментов. Производная dF/dV в данном контексте предоставляет информацию об удельной площади пор γ (поверхности, занимаемой порами) и, при известной пористости ε, позволяет вычислить удельную площадь поверхности пористого объекта γ_T

$$\gamma = \frac{dF}{dV}; \quad \gamma_T = \gamma\varepsilon, \tag{7}$$

Уравнение (6), учитывая (7), может быть переписано в следующем виде

$$\gamma\sigma\cos\theta = \Delta p_{\text{T}}, \tag{8}$$

Решение данного уравнения с учетом закона Дарси [7 - 10] приводит к появлению соотношения, подобного тому, что описано в уравнении (4). С помощью этого соотношения, на основе экспериментальных данных, можно определить величину γ.

При рассмотрении нитей и пряжи, где поры представляют собой непрерывные каналы, необходимо внести модификации в определение Δp_{T}, чтобы учесть особенности такой структуры. Кроме того, уравнения движения, как описано в (4) или (8), не учитывают сил инерции. Таким образом, важно проанализировать величину этих инерционных сил и определить границы, в пределах которых можно игнорировать их воздействие на процессы в системе.

Результаты экспериментов, проведенных по исследованию капиллярного подъема масел в фитилях [8], показали, что в большинстве случаев опытные данные могут быть описаны с использованием зависимости $x = c\tau^n$, принадлежащей к типу степенной функции. Показатель степени *n* и коэффициент пропорциональности *c* были определены путем линейного представления этой зависимости в логарифмической системе координат. В большинстве случаев наклон линейного графика *n* после такой линеаризации находился в пределах значений от 0,41 до 0,50.

Для изучения движения воды внутри хлопчатобумажных нитей, нами была использована установка, изображенная на рисунке 1. В данной установке нить 8 установлена вертикально в стеклянной трубке диаметром 10 мм вдоль ее оси. Верхний конец нити надежно закреплен в верхней заглушке 9. Нижний конец нити проходит свободно через отверстие в заглушке 6 и опускается в воду 1, находящуюся в сосуде 4, который герметично соединен с трубкой 7. Для предотвращения вращения нити на ее нижнем конце установлены распорки 3, изготовленные из упругой стальной проволоки, которые примыкают к стенкам сосуда 5, через специальное кольцо 4, удерживая их на некотором расстоянии. В нижней части трубки 7 подключена емкость 2 с водой.

Для наблюдения за положением уровня воды в сосуде, был применен слабый раствор хромовокислого калия в качестве красителя. Выбор этого типа красителя был обусловлен тем, что при его использовании фронты движения воды и окраски практически совпадают при капиллярном впитывании. В отличие от других красителей, где наблюдается заметное отставание фронта окраски от фронта жидкости, этот хромовокислый калий позволяет точнее определять положение уровня воды.

Для регистрации положения фронта жидкости внутри нити была использована миллиметровая шкала 10. На начальном этапе эксперимента время измерялось с помощью секундомера, а затем перешло к использованию часов. Перед началом опыта хлопчатобумажная нить (пряжа) была аккуратно размещена в установке так, чтобы её нижний конец не соприкасался с уровнем воды в сосуде 5. Примерно в течение суток рабочее пространство насыщалось влажными парами благодаря испарению жидкости из сосуда 5 и емкости 2. Это мероприятие проводилось с целью предотвратить испарение влаги из нити во время проведения эксперимента. Опыт начинался с момента погружения нижнего конца нити в воду.

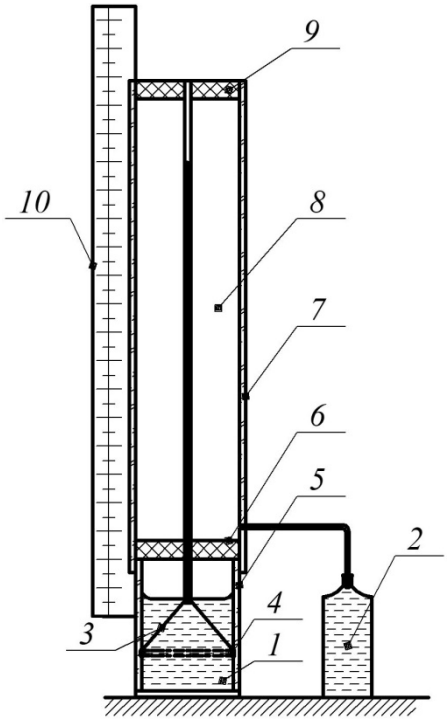


Рисунок 1 — Схема установки для исследования капиллярного подъема влаги в нитях

Эксперимент считался завершенным в случае, если положение фронта жидкости оставалось неизменным в течение суток. Один из проведенных опытов включал предварительное раскручивание нити. Для этой цели, к концу нити был подвешен небольшой груз, примерно около 2 граммов. Раскручивание нити продолжалось до момента, когда крутильные колебания полностью утихли.

В экспериментах был осуществлен полный анализ процесса пропитки - начиная с момента инициации и до установления равновесия. Это отличает проведенные исследования от рассмотренных в предшествующих работах, где акцент делался только на начальной стадии процесса пропитки. Результаты таких более всесторонних экспериментов представлены на рисунке 2 в координатах, где *x* обозначает текущее значение высоты фронта жидкости.

На этом и последующих графиках точки, обозначенные как 1 и 2, представляют данные, относящиеся к образцам не подвергнутой раскрутке пряжи, в то время как точки, обозначенные как 3, соответствуют образцу, подвергшемуся предварительной раскрутке. Максимальная высота подъема жидкости *h* и скорость движения влаги для этих образцов различаются.

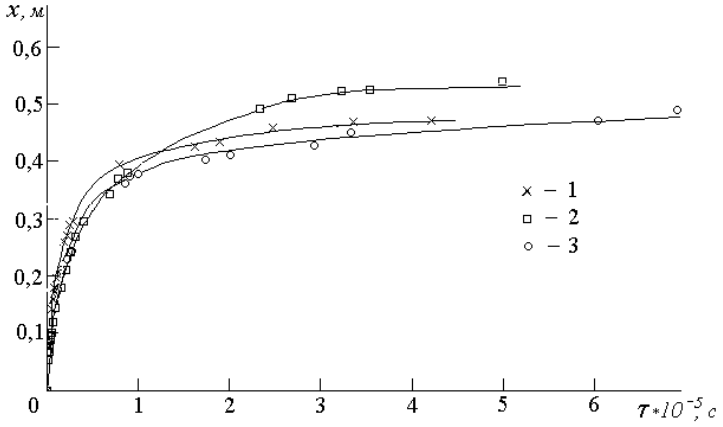


Рисунок 2 — Движение фронта жидкости в хлопчатобумажной пряже

На рисунке 3 эти экспериментальные данные представлены в виде зависимости $x\left(\sqrt{\tau}\right)$, как описано выше. Это преобразование координат было использовано для линеаризации кривой на начальном участке. У нераскрученных образцов пряжи наблюдался довольно длинный линейный участок на графике, в то время как у раскрученного образца кривую можно считать линеаризованной лишь в ограниченной окрестности начала координат.

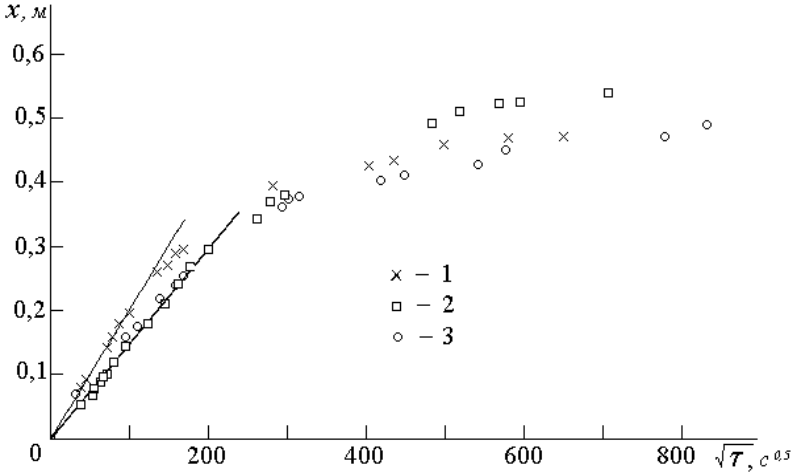


Рисунок 3 — Кинетика пропитки хлопчатобумажной пряжи водой

Экспериментальные данные, полученные в наших исследованиях, предоставляют возможность провести анализ возможности применения модели кругового цилиндрического капилляра для описания процессов пропитки в реальных пористых материалах [10]. Для проведения такого анализа мы сравнили радиусы капилляров, вычисленные на основе максимальной высоты подъема, используя уравнение (3), и те, которые были получены на основе наклона начального линейного участка кривой в координатах $x\left(\sqrt{\tau}\right)$ по (5). Краевой угол θ для системы «вода – целлюлоза» составляет ноль, и расчет на основе максимальной высоты подъема дал значения радиусов капилляров в пределах $(2{,}68...3{,}19)\cdot 10^{-5}$ *м*, тогда как расчет на основе наклона начального участка дал значения радиусов $(0{,}57...1{,}06)\cdot 10^{-7}$ *м*. Это значительное различие подсказывает о том, что модель кругового цилиндра, скорее всего, не применима для описания капиллярного движения в реальных пористых материалах.

Установив значение величины θ равной нулю, мы можем переписать уравнение движения (1) в следующей форме:

$$\frac{2\sigma}{r_{\text{м}}} - \frac{8\eta x}{r_{\text{г}}^2}\frac{dx}{d\tau} - \rho g x = 0 \qquad (9)$$

Здесь вводятся два важных понятия для канала произвольной формы сечения: средний радиус кривизны мениска $r_{\text{М}}$ и гидравлический радиус канала $r_{\text{Г}}$. Сначала, средний радиус кривизны мениска определяется как средний радиус кривизны при равновесии, что означает, что это значение характеризует равновесие внутри капилляра в поле сил тяжести. Он рассчитывается на основе высоты максимального подъема жидкости. Второе понятие, гидравлический радиус канала, представляет собой формальное представление потерь на трение через гидравлический радиус канала.

Путем преобразования решения уравнения (9) в форму (5), можно заметить, что полученное значение радиуса представляет собой отношение между средним радиусом кривизны мениска и гидравлическим радиусом канала $r = r_{\text{г}}^2 / r_{\text{м}}$ (см. рисунок 3). Используя среднее арифметическое значение $r_{\text{м}} = 2{,}93\cdot 10^{-5}$ *м* и $r = 0{,}83\cdot 10^{-7}$ *м*, можно легко вычислить гидравлический радиус $r_{\text{г}} = 1{,}56\cdot 10^{-6}$ *м* [11].

Выводы

1. Исследование капиллярных процессов в пористых материалах, таких как текстиль, нити и волокна, имеет важное техническое и научное значение. Эксперименты позволили более глубоко понять взаимодействие жидкости с пористыми структурами и рассмотреть эти процессы от начальной стадии до установления равновесия, что расширяет представление о капиллярных явлениях.

2. Сравнительный анализ между нераскрученными и раскрученными образцами пряжи выявил значительные различия в максимальной высоте подъема жидкости и скорости движения воды. Эти результаты подчеркивают важность учета структурных особенностей материалов при анализе капиллярных процессов.

3. Введение понятий среднего радиуса кривизны мениска и гидравлического радиуса канала предоставило инструменты для более точной характеристики взаимодействия жидкости с пористыми структурами. Эти величины могут быть полезны при проектировании и оптимизации материалов и процессов.

4. Результаты исследований предоставляют ценные практические и теоретические сведения о капиллярных процессах в пористых материалах. Эти выводы могут быть применены в различных областях, включая текстильную промышленность, материаловедение, и способствовать дальнейшим исследованиям в данной области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лыков А.В. Теория сушки: учеб. пособие для втузов. - 2-е изд., перераб. и доп. - Москва: Энергия, 1968. - 471 с.

2. Аксельруд Г.А., Альтшулер М.А. Введение в капиллярно-химическую технологию. - М.: Химия, 1983. - 263 с.

3. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии: поверхност. явления и дисперс. системы. М.: Химия, 1982. - 400 с.

4. Лойцянский Л.Г., Механика жидкости и газа: учебник для вузов по специальности «Механика». М.: Наука, 1973. - 847 с.

5. Minor F.W., Schwartz A.M. The Migration of Liquids in Textile Assemblies, Part II: The Wicking of Liquids in Yarns // Textile research journal, 1959, v. 29, N 12, pp. 931-939. doi.org/10.1177/004051755902901201

6. Дерягин Б.А. Определение удельной поверхности пористых тел по скорости капиллярной пропитки // Коллоидный журнал, 1946, т.8, №1-2, С. 27-30.

7. Полубаринова-Кочина П.Я. Теория движения грунтовых вод. М.: Наука, 1977. - 664 с.

8. Коленкина Е. И., Никитин В. Ф., Логвинов О. А., Смирнов Н. Н. . Монография. – М.: Изд-во ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН, 2020. - 73 с.

9. Laughlin R.D., Davies J.E. Some aspects of capillary absorption in fibrous textile wicking // Textile research journal, 1962, v. 31, N 10, pp. 904-910.

10. Dasarathan K.R., Venkatraman S. Validity of Washburn's equation in sericin treated polyester fabric // Industria textila journal, 2019, v. 70, N 1, pp. 94-97. doi.org/10.35530/IT.070.01.1537

11. Жмакин Л.И. Тепломассообменные процессы в текстильных материалах. М.: РИО РГУ им. А.Н.Косыгина, 2017. - 238 с.

УДК 561.42 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-99-101

ЭКСТРАКЦИЯ FE(III) ГИДРОФОБНЫМ ЭВТЕКТИЧЕСКИМ РАСТВОРИТЕЛЕМ ДТМПФК–МЕНТОЛ
EXTRACTION OF FE(III) BY BTMPPA–MENTHOL HYDROPHOBIC EUTECTIC SOLVENT

Инна Владимировна Зиновьева, Юлия Алексеевна Заходяева, Андрей Алексеевич Вошкин
Inna V. Zinov'eva, Yulia A. Zakhodyaeva, Andrey A. Voshkin

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, Москва
Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Russia, Moscow
(e-mail: iz@igic.ras.ru; yz@igic.ras.ru; voshkin@igic.ras.ru)

Аннотация: Впервые изучена экстракция ионов железа(III) из разбавленных хлоридных растворов гидрофобным эвтектическим растворителем ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота–ментол. Определено время установления термодинамического равновесия, получены количественные характеристики экстракции. Установлена зависимости степени извлечения Fe(III) от значений pH водной фазы и соотношения объемов фаз системы. Показана потенциальная возможность использования предложенной системы для эффективного извлечения ионов Fe(III) из хлоридных растворов.

Abstract: The extraction of iron(III) ions from dilute chloride solutions by the hydrophobic eutectic solvent di(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid-menthol has been studied for the first time. The time of thermodynamic equilibrium establishment was determined and quantitative characteristics of extraction were obtained. The dependence of Fe(III) extraction degree on pH values of the aqueous phase and volume ratio of the system phases has been established. The potential possibility of using the proposed system for effective extraction of Fe(III) ions from chloride solutions is shown.

Ключевые слова: глубокий эвтектический растворитель, диалкилфосфиновая кислота, ментол, равновесие, экстракция, железо

Keywords: deep eutectic solvent, dialkylphosphinic acid, menthol, equilibrium, extraction, iron

За последнее время в научном мире были достигнуты значительные успехи в разработке новых экстракционных систем, исключающих использование токсичных и пожароопасных органических веществ, включая системы со сверхкритическими флюидами, водорастворимыми полимерами, ионными жидкостями и глубокими эвтектическими растворителями [1,2]. Сегодня внимание исследователей приковано к новому поколению растворителей – гидрофобным эвтектическим растворителям, которые уже зарекомендовали себя как эффективные экстрагенты для выделения ионов металлов из водных сред [3-6]. В частности, актуальным применением эвтектических растворителей является их использование в гидрометаллургическом процесс переработки отработанных литий-ионных аккумуляторов [2, 7–9].

Ранее в нашей работе [10] была проведена оценка возможности использования гидрофобного эвтектического растворителя на основе ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты (ДТМПФК) и ментола в мольном соотношении 1:1 для экстракции ряда переходных металлов, который зарекомендовал себя как эффективный экстрагент для селективного выделения Fe(III) из хлоридного раствора. Целью настоящего исследования является комплексное изучение межфазного распределения ионов железа(III) в экстракционной системе с гидрофобным эвтектическим растворителем на основе ДТМПФК и ментола при различных условиях проведения процесса.

Все эксперименты по изучению экстракции металла проводили при температуре 25°C и атмосферном давлении 100 кПа в градуированных центрифужных пробирках с

использованием термостатированного шейкера. Объемное соотношение водной и органической фаз составило 2:1. Исходная концентрация ионов Fe(III) составляла 0.01 моль/л. Пробирки помещали в шейкер и перемешивали при постоянной температуре в течение всего процесса. После перемешивания образцы центрифугировали в течение 5 мин до полного расслаивания фаз. Затем фазы разделяли в делительных воронках. Концентрацию Fe(III) в водной фазе после экстракции определяли спектрофотометрически в видимой области спектра при длине волны 420 нм с использованием сульфосалициловой кислоты в качестве индикатора по отношению к холостому раствору. Концентрацию металла в органической фазе определяли по материальному балансу. Погрешность определения концентраций составляла <5%.

Одним из ключевых параметров экстракционного процесса является время достижения термодинамического равновесия. На рисунке 1 представлены результаты эксперимента зависимости степени извлечения Fe(III) от времени контакта фаз в диапазоне от 0 до 90 минут. При увеличении времени контакта фаз до 60 минут степень извлечения железа(III) возрастает с 3.5 до 76.0%. Дальнейшее увеличения времени проведения эксперимента до 90 минут не приводит к изменению степени извлечения. Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод о том, что экстракционное равновесие достигается при 60 мин. Все дальнейшие исследования были проведены при установленном времени контакта фаз.

На рисунке 2 приведена зависимость влияния кислотности водной фазы на степень извлечения Fe(III) с помощью ГЭР ДТМПФК–ментол в диапазоне значений pH от 0.5 до 1.6. Дальнейшее увеличение pH водной фазы приводит к образованию нерастворимых соединений железа. Согласно полученным данным, видно, что с увеличением pH степень извлечения Fe(III) возрастает, что подтверждает катионообменный механизм экстракции ионов Fe(III) в предложенной системе.

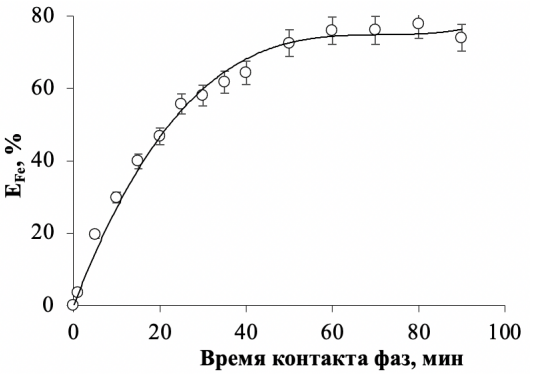


Рисунок 1 — Зависимость степени извлечения Fe(III) от времени контакт фаз.

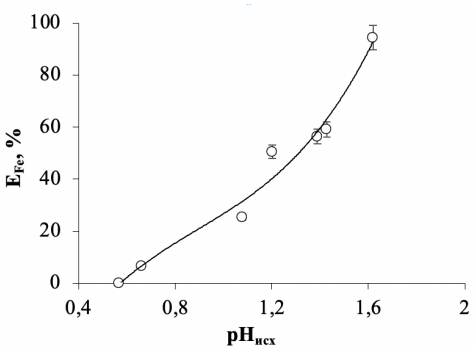


Рисунок 2 — Зависимость степени извлечения Fe(III) от кислотности водной фазы.

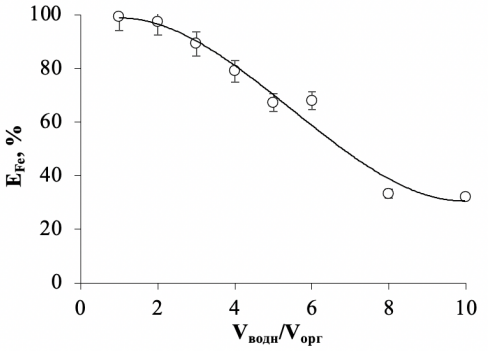


Рисунок 3 — Зависимость степени извлечения Fe(III) от соотношения объемов фаз.

Установлена зависимость степени извлечения Fe(III) от объемного соотношения фаз экстракционной системы (рисунок 3). С увеличением объема водной фазы в 10 раз степень извлечения железа снижалась с 99 до 32%. Таким образом, предложенная экстракционная система при соотношении объёмов фаз 1:1 позволяет обеспечить количественное извлечение ионов Fe(III) из хлоридных растворов.

Выводы

Проведено экспериментальное исследование экстракции ионов железа(III) из хлоридного раствора гидрофобным эвтектическим растворителем на основе ДТМПФК и ментола. Получены количественные характеристики экстракции ионов железа(III) в предложенной системе. Установлено, что изменение кислотности водной фазы позволяет управлять процессом экстракции/реэкстракции железа(III). Показана перспективность использования ГЭР ДТМПФК–ментол в процессе выделения Fe(III) из хлоридных растворов выщелачивания отработанных литий-железо-фосфатных аккумуляторов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-10275, https://rscf.ru/project/23-79-10275/.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Janicka, P.; Płotka-Wasylka, J.; Jatkowska, N.; Chabowska, A.; Fares, M.Y.; Andruch, V.; Kaykhaii, M.; Gębicki, J.* Trends in the New Generation of Green Solvents in Extraction Processes // Curr. Opin. Green Sustain. Chem. 2022. V. 37. Article 100670, doi:10.1016/j.cogsc.2022.100670.

2. *Milevskii, N.A.; Zinov'eva, I.V.; Zakhodyaeva, Yu.A.; Voshkin, A.A.* Separation of Li(I), Co(II), Ni(II), Mn(II), and Fe(III) from Hydrochloric Acid Solution Using a Menthol-Based Hydrophobic Deep Eutectic Solvent // Hydrometallurgy. 2022. V. 207. Article 105777, doi:10.1016/j.hydromet.2021.105777.

3. *Schaeffer, N.; Martins, M.A.R.; Neves, C.M.S.S.; Pinho, S.P.; Coutinho, J.A.P.* Sustainable Hydrophobic Terpene-Based Eutectic Solvents for the Extraction and Separation of Metals // Chem. Comm. 2018. V. 54. P. 8104–8107, doi:10.1039/C8CC04152K.

4. *Hanada, T.; Goto, M.* Synergistic Deep Eutectic Solvents for Lithium Extraction // ACS Sustain. Chem. Eng. 2021. V. 9. P. 2152–2160, doi:10.1021/acssuschemeng.0c07606.

5. *Yu, L.-Y.; Wu, K.-J.; He, C.-H.* Tailoring Hydrophobic Deep Eutectic Solvent for Selective Lithium Recovery from Dilute Aqueous Solutions // Sep. Purif. Technol. 2022. V. 281. Article 119928, doi:10.1016/j.seppur.2021.119928.

6. *Milevsky, N.A.; Zinovieva, I. V.; Zakhodyaeva, Yu.A.; Voshkin, A.A.* Extractive Separation of Co/Ni Pair With the Deep Eutectic Solvent Aliquat 336/Timol // Theor. Found. Chem. Eng. 2022. V. 56. P. 45–52, doi:10.1134/S0040579522010080.

7. *Wang, S.; Zhang, Z.; Lu, Z.; Xu, Z.* A Novel Method for Screening Deep Eutectic Solvent to Recycle the Cathode of Li-Ion Batteries // Green Chem. 2020. V. 22. P. 4473–4482, doi:10.1039/D0GC00701C.

8. *Peeters, N.; Binnemans, K.; Riaño, S.* Solvometallurgical Recovery of Cobalt from Lithium-Ion Battery Cathode Materials Using Deep-Eutectic Solvents // Green Chem. 2020. V. 22. P. 4210–4221, doi:10.1039/D0GC00940G.

9. *Kozhevnikova, A. V.; Zinov'eva, I. V.; Zakhodyaeva, Y.A.; Baranovskaya, V.B.; Voshkin, A.A.* Application of Hydrophobic Deep Eutectic Solvents in Extraction of Metals from Real Solutions Obtained by Leaching Cathodes from End-of-Life Li-Ion Batteries // Processes. 2022. V. 10. Article 2671, doi:10.3390/pr10122671.

10. *Zinov'eva, I. V.; Kozhevnikova, A. V.; Milevskii, N.A.; Zakhodyaeva, Y.A.; Voshkin, A.A.* New Hydrophobic Eutectic Solvent Based on Bis(2,4,4-Trimethylpentyl)Phosphinic Acid and Menthol: Properties and Application // In Proceedings of the ECP 2023; MDPI: Basel Switzerland. 2023. P. 68.

УДК 628.316:66.097: 542.943 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-102-106

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ КВАРЦ-ЛЕЙКОКСЕНА В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ КИСЛОТНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ
EVALUATION OF THE EFFECTIVENESS OF QUARTZ-LEUCOXENE-BASED CATALYSTS IN ACID DYE OXIDATION REACTIONS

Наталья Андреевна Иванцова, Евгений Николаевич Кузин
Natalya A. Ivantsova, Evgeniy N. Kuzin

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Россия, Москва
Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Russia, Moscow
(e-mail: ivantsova.n.a@muctr.ru, kuzin.e.n@muctr.ru)

Аннотация: Изложены результаты лабораторных исследований по обесцвечиванию кислотных красителей с помощью гетерогенного окисления в присутствии образцов катализаторов, полученных из кварц-лейкоксеновых концентратов. Установлено, что комбинированное воздействие пероксида водорода и кварц-лейкоксенового концентрата, термообработанного при различных условиях позволяет достигать эффективность обесцвечивания до 99 %.

Abstract: The results of laboratory studies on the discoloration of acid dyes by heterogeneous oxidation in the presence of catalyst samples obtained from quartz-leucoxene concentrates are presented. It was found that the combined effect of hydrogen peroxide and quartz-leucoxene concentrate, heat-treated under various conditions, allows to achieve the efficiency of discoloration up to 99%.

Ключевые слова: окисление, очистка, красители, катализаторы, реактив Фентона.
Keywords: oxidation, purification, dyes, catalysts, Fenton reagent.

Рост уровня антропогенной нагрузки диктует спрос на разработку современных инновационных методов защиты окружающей среды. Наиболее подверженной негативному антропогенному воздействию является гидросфера. Возрастающий спрос со стороны технологических процессов на чистую пресную воду приводит к росту объемов сточных вод, поступающих как на городские системы водоочистки, так и в поверхностные водные объекты. Жидкие отходы от окрашивания волокна являются одними из составляющих текстильной промышленности. Такие сточные воды вызывают изменения важнейших физико-химических и биологических параметров воды, которые, в свою очередь, оказывают значительное пагубное влияние на водные организмы [1].

Традиционные методы очистки, такие как коагуляция или флотация не подходят для удаления растворенных соединений, а применение методов адсорбции или обратного осмоса зачастую бывает не целесообразно с экономической точки зрения. В качестве наиболее перспективного направления очистки сточных вод от органических красителей все чаще упоминают методы окислительной деструкции. Одним из наиболее развитых направлений высокоинтенсивного окисления (Advanced Oxygen Processes - AOPs) в деструкции органических соединений выступает технология Фентон-процесса (в классическом понимании - сочетание ионов железа (II) и пероксида водорода в кислой среде) в гомогенном или гетерогенном варианте [2]. Гомогенный Фентон-процесс имеет ряд существенных недостатков: сильная кислотная среда, затраты на расход реагентов и большое количество образующегося абразивно-активного железосодержащего осадка. Практическое применение процесса Фентона ограничено, главным образом из-за необходимости последующей нейтрализации стоков после окисления. Применение модифицированных форм железа в качестве гетерогенных катализаторов, для устранения недостатков гомогенного катализа, широко изучалось различными авторскими коллективами [3-6]. В качестве гетерогенных

катализаторов в окислительных процессах используют материалы, обогащенные железом, титаном, кремнием и т.д. когда элемент загружается или наносится на пористые поверхности.

Накопление крупнотоннажных отходов является одной из серьезных экологических проблем в РФ [7]. Кварц-лейкоксен выступает ярким примером таких отходов, представляющий собой побочный продукт флотационного обогащения кварц-лейкоксеновых песчаников попутно извлекаемых при добыче сланцевой нефти (битумозные песчанники) на Ярегском нефтетитановом месторождении. По структуре это смеси диоксида титана и кремния (26 и 23 %) во взаимном прорастании, что обуславливает высокую химическую стойкость. Кварц-лейкоксеновый концентрат (КЛК) имеет в своем составе железо (до 3%), и правильно термически обработанный, он может являться недорогими и экологически чистым катализатором для детоксикации сточных вод. Разработка и внедрение методов вовлечения таких техногенных отходов в водоочистку имеет важную задачу в современном мире и требует дополнительных исследований [8]. Поэтому оценка возможности использования отходов добычи нефти и продуктов их модификации в качестве катализаторов окисления по типу Фентон-процессов является актуальной.

В качестве катализаторов в гетерогенных реакциях Фентон-процесса были исследованы три образца представительной пробы кварц-лейкоксенового концентрата (КЛК), полученные в результате обогащения или пирометаллургической переработки кварц-лейкоксеновых песчаников Ярегского нефтетитанового месторождения: 1) КЛК-900 (КЛК, прошедший стадию обжига нефтепродуктов при температуре 900 ˚С); 2) КЛК-1450 (КЛК, обожжённый при 1450 ˚С в течение 1 ч); 3) Fe-КЛК-1450 (КЛК, термообработанный в присутствии железосодержащей добавки оксида железа (III) при 1450 ˚С в течение 1 ч [9].

Эффективность работы полученных материалов в реакциях Фентон-процесса оценивали по окислительной деструкции кислотных органических красителей, перечень которых представлен в табл. 1. Концентрации красителей определяли спектрофотометрическим методом путем сравнения проб испытуемой жидкости с дистиллированной водой и измерением оптической плотности с соответствующими светофильтрами (в зависимости от типа красителя). Исходная концентрация красителей (С, мг/л) была постоянна – 15 мг/л.

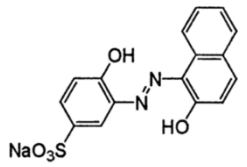
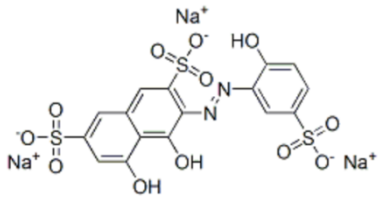
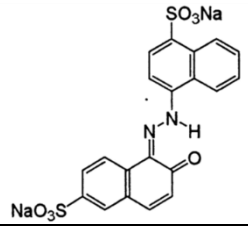
Гетерогенное окисление красителей осуществляли при 23 ºС в водных растворах объёмом 170 мл при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Массу катализаторов варьировали в диапазоне от 0 до 0,2 г. Концентрация пероксида водорода во всех случаях в пробе составляла 0,1 г/л (0,6 мл 3% H_2O_2 на 170 мл пробы). Мольное соотношение [H_2O_2]:[краситель] составляло в среднем (в зависимости от типа красителя) 0,5-1:1. Время обработки (t, мин) варьировали от 0 до 60 мин. Активная реакция раствора (pH) во всех опытах составляла 2,5 – 3 путём добавления серной кислоты. Измерения pH проводили с помощью мультитестора ИПЛ-311.

Фазовый состав образцов состава КЛК подробно описан в работе [9]. Необходимо отметить, что увеличение температуры термообработки с 900 ºС до 1450 ºС не привело к изменению фазового состава образца и он представлен в основе смесью оксидов титана и кремния. При этом введение оксидной добавки и увеличение температуры термообработки привело к образованию фазы псевдобрукита по реакции:

$$Fe_2O_3 + TiO_2 \rightarrow Fe_2TiO_5$$

На рис. 1 (А, Б, В) представлены кинетические зависимости окисления красителей. Установлено, что, во-первых, независимо от типа красителя и образца катализатора кривые имеют экспоненциальный характер. Во-вторых, во всех случаях КЛК-1450 показал наилучшие результаты в окислении красителей.

Таблица 1 – Перечень используемых органических красителей.

№	Краситель	Молекулярная брутто-формула	Структурная формула
1	Кислотный хром фиолетовый К (MordantViolet 5)	$C_{16}H_{11}N_2NaO_5S$	
2	Кислотный хром синий К (Acid Chrome Blue K, Mordant Blue 31)	$C_{16}H_9N_2Na_3O_{12}S_3$	
3	Кислотный хром красный К (Acid Red 13, Fast Red E)	$C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$	

Согласно полученным экспериментальным данным, условия термообработки КЛК оказали существенное влияние на эффективность обесцвечивания растворов красителей. Активность полученных образцов катализаторов зависит от температуры их прокаливания в интервале от 900 до 1450 ºС, вероятно, за счет активации соединений железа. Следует отметить, что для Fe-КЛК-1450 имело место химическое связывание железа в структуры типа псевдобрукит, предотвращающее его вымывание и, как следствие, в отдельных случаях снижение эффективности обесцвечивания. Исследуемые красители имеют разную окраску (фиолетовый, красный и синий), что обусловлено различиями в строении их молекул. В соответствии с этим (рис. 1) наблюдаются различия в скорости и глубине процессов обесцвечивания в реакциях гетерогенного Фентон-процесса вне зависимости от типа образца. Также следует отметить, что эффективность обесцвечивания рассматриваемых красителей в присутствии только пероксида водорода в заданных соотношениях не превышала величину 30 %.

Были получены данные по эффективности обесцвечивания красителей от массы катализатора. Обнаружено, что с увеличением массы катализатора возрастает эффективность обесцвечивания. Красители хром-красный и хром-синий оказались более устойчивыми к воздействию реагента Фентона, эффективность их обесцвечивания в максимуме достигала лишь 60 %, по сравнению с красителем хром-фиолетовым – эффективность достигала 99 %.

Расчет констант скоростей окислительной деструкции красителей представлены в табл. 2. Константу скорости окисления красителей (k, мин$^{-1}$) определяли графическим методом на основании экспериментальных результатов (рис. 1) с помощью программного обеспечения Excel. Сопоставление результатов в табл. 2 и рис. 1 показывает, что скорость окисления хром-фиолетового красителя наибольшая. Образец катализатора КЛК-1450 независимо от типа красителя, облает наилучшими окислительными свойствами, а именно проявил высокую активность и устойчивость к вымыванию активных компонентов в раствор, что значительно облегчается процесс выделения катализатора из реакционной среды.

В ряду устойчивости к гетерогенному окислению в рассмотренных реакциях Фентон-процесса с использованием обожженных КЛК красители можно расположить: хром-фиолетовый < хром-красный < хром-синий.

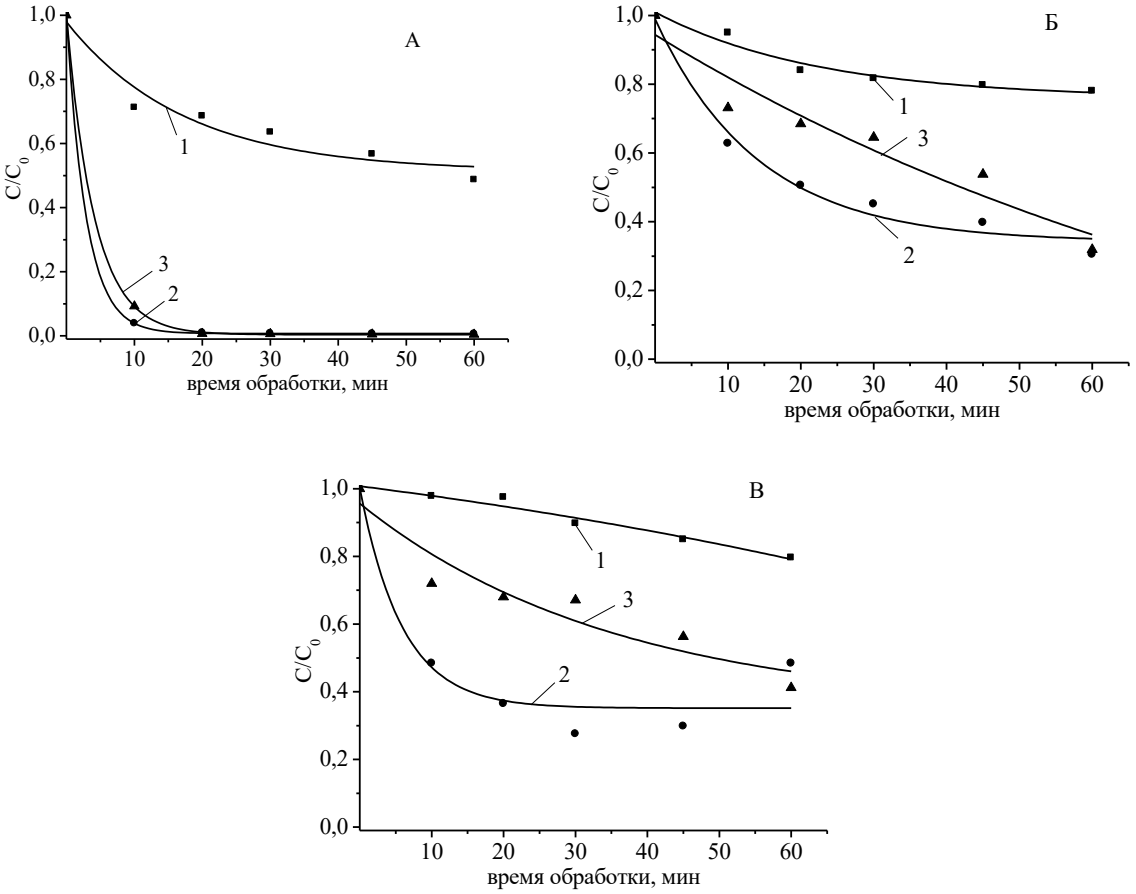


Рисунок 1 — Кинетика окисления пероксидом водорода красителей хром-фиолетового (А), хром-красного (Б) и хром-синего (В) в присутствии катализаторов 1 – КЛК-900, 2 – КЛК-1450 и 3 – Fe-КЛК-1450 (масса образцов – 0,6 г/л).

Таблица 2 – Константы скорости окисления красителей (k, мин$^{-1}$).

Краситель	Образец катализатора		
	КЛК-900	КЛК-1450	Fe-КЛК-1450
Хром-фиолетовый	0,03	0,34	0,25
Хром-красный	0,02	0,05	0,02
Хром-синий	0,01	0,11	0,02

Выводы

В рамках проделанной работы из крупнотоннажных минеральных «отходов» процесса добычи сланцевой нефти на Ярегском нефтетитановом месторождении были получены образцы катализаторов для реализации Фентон-процессов очистки воды от органических экотоксикантов, на примере кислотных красителей. Доказано, что повышение термообработки кварц-лейкоксенового концентрата приводит к увеличению каталитической способности, при этом увеличение доли химически связанной в фазу псевдобрукита железосодержащей добавки в отдельных случаях существенно снижает эффективность обесцвечивания. Хром-красный и хром-синий красители оказались труднодеструктируемыми красителями в рассматриваемых гетерогенных процессах окисления.

Полученные экспериментальные данные подтверждают возможность применения гетерогенного Фентон-процесса для очистки окрашенных сточных вод. Однако, для демонстрации экономической и коммерческой осуществимости подобных процессов необходимы детальные исследования по усовершенствованию процесса Фентона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sandhya S. Biodegradation of azo dyes under anaerobic condition: role of azoreductase // Biodegradation of azo dyes. 2010. P. 39–57.
2. Bustillo-Lecompte C. Advanced Oxidation Processes - Applications, Trends, and Prospects. IntechOpen, 2020.
3. Mylon S. E., Sun Q. A., Waite T. D. Process optimization in use of zero valent iron nanoparticles for oxidative transformations // Chemosphere. 2010. № 81. P. 127–131.
4. Chen Q, Wu P, Dang Z, Zhu N, Li P, Wu J. Iron pillared vermiculite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for photocatalytic degradation of azo dye reactive brilliant orange X-GN // Separation and Purification Technology. 2010. V. 71. P. 315–323.
5. Lan Q, Li F, Sun C. X, Liu C. S, Li X. Z. Heterogeneous photodegradation of pentachlorophenol and iron cycling with goethite, hematite and oxalate under UVA illumination // Journal of Hazardous Materials. 2010. V. 174. P. 64–70.
6. Конькова Т. В., Иванцова Н. А., Алехина М. Б., Канделаки Н. И. Каталитическое окисление азокрасителя кармуазина в сточных водах // Вода. Химия и экология. 2014. № 10. С. 38–43.
7. Садыхов Г. Б. Фундаментальные проблемы и перспективы использования титанового сырья в России // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2020. Т. 63. №. 3-4. С. 178–194.
8. Zanaveskin K. L., Zanaveskina S. M., Maslennikov A. N., Politova E. D., Vlasenko V. I., Zanaveskin L. N. Activation of quartz-leucoxene concentrate for processing into titanium tetrachloride // Russian Journal of Applied Chemistry. 2016. V. 89. № 11. P. 1733–1739.
9. Kuzin Y. N., Kruchinina N. Y., Fadeyev A. B., Nosova T. I. Principles of pyro-hydrometallurgical processing of quartz-leucoxene concentrate with the formation of a pseudobrukite phase // Obogashcheniye Rud. 2021. № 3. P. 33–38.

УДК 677.074 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-106-109

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРЕТНОГО ЭФФЕКТА ДЛЯ СОЗДАНИЯ УДАРНО-ВОЛНОВОЙ ТРУБКИ
USING THE ELECTRET EFFECT TO CREATE A SHOCKWAVE TUBE

Никита Андреевич Ионов, Ирина Анатольевна Кузнецова
Nikita A. Ionov, Irina A. Kuznetsova

Московский политехнический университет, Россия, Москва
Moscow Polytechnic University, Russia, Moscow
(e-mail: ionchik097@mail.ru, rabota731@yandex.ru)

Аннотация. Работа направлена на исследование технологии создания ударно-волновой трубки с применением электретного эффекта, на основе анализа существующих технологий и конструкций соответствующих продуктов.

Abstract. The work aims to investigate the technology for creating a shockwave tube using the electret effect, based on an analysis of existing technologies and designs for related products.

Ключевые слова: Ударно-волновая трубка, полимер, электрет, электретные свойства, коронатор.

Keywords: Shockwave tube, polymer, electret, electret properties, coronator.

Введение

Актуальным направлением в области создания средств инициирования является использование электретного эффекта в конструкциях ударно-волновых трубок. Данная проблема может быть решена после проведения анализа существующих технологий и конструкций

оборудования, позволяющих использовать электретный эффект в момент проведения рабочих операций в экструзионных машинах.

Основная часть

Неэлектрические системы инициирования основаны на передаче ударной волны по трубчатому пластиковому высокопрочному волноводу с напылением на внутренней его поверхности тончайшего слоя реагирующего материала с добавками тонкодисперсного алюминия.

Система СИНВ - это отечественная неэлектрическая система инициирования повышенной безопасности на основе ударно-волновой трубки (УВТ), не содержащей инициирующих взрывчатых веществ [1].

В состав такой системы также входит и капсюль-детонатор (КД) с замедлением, который не содержит инициирующих взрывчатых веществ, что обеспечивает высокую устойчивость устройств к механическим воздействиям, воздействию постоянного и переменного тока, а также статического электричества.

Ударно-волновые трубки изготавливаются методом экструзии и конструктивно представляют собой гибкие пластиковые трубки из нескольких слоев пластмасс.

Основными этапами получения таких изделий являются: подготовка сырья, плавление и гомогенизация расплава в экструдере, формование исходной заготовки методом экструзии расплава через головку соответствующего профиля, нанесение реагирующего материала на внутреннюю поверхность трубки, а также калибровка, охлаждение готового изделия, соответствующее профилю изделия тянущее устройство и в конечном итоге - намотка в бухты.

Следует отметить, что пластмассы для УВТ изготавливаются из специальных сортов, выдерживающих высокие механические и тепловые нагрузки, устойчивых к воздействию агрессивных сред и обладающих хорошими адгезионными свойствами относительно реактивных материалов, применяемых в УВТ [6].

Особое внимание в данной технологии уделяется первому слою УВТ, поскольку на внутреннюю поверхность трубки наносится высокоэнергетический состав, зажигание которого инициирующим импульсом приводит к образованию устойчивого процесса.

Технологическая схема экструзионной линии для производства полимерных труб из термопластов представлена на рис. 1.

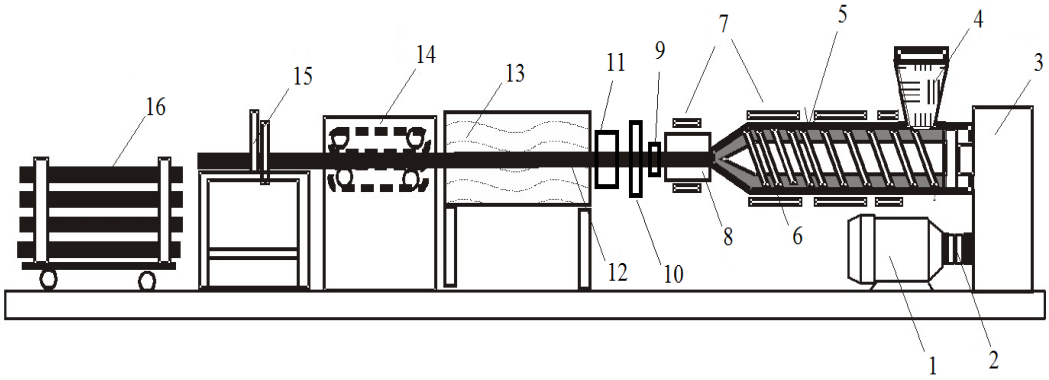


Рисунок 1 — Технологическая схема экструзионной линии для производства полимерных труб из термопластов.
1 – электродвигатель; 2 – соединительная муфта; 3 – редуктор; 4 – бункер с гранулами термопласта; 5 – корпус экструдера; 6 – шнек; 7 – нагревательные элементы; 8 – экструзионная (формующая) головка; 9 – коронатор; 10 – дозатор взрывчатого материала (центробежного типа); 11 – калибратор; 12 – трубное изделие; 13 – охлаждающая ванна; 14 – тянущее устройство; 15 – намотка в бухты; 16 – штабелер.

Необходимо отметить, что обычно энергетические составы имеют высокую температуру термического разложения (более 190 °С) и данный параметр также должен быть учтен, поскольку

энергетический состав наносится на расплавленный полимер с высокой температурой (порядка 160 °С).

Затем на первую оболочку наносят вторую и третью из полиэтиленов различной плотности, обеспечивая таким образом достаточную механическую прочность и герметичность трубки [6].

Современная УВТ имеет разрывную прочность порядка 30 кг при внешнем диаметре от 3 до 3,6 мм и внутреннем около 1,0 мм. С целью оптического контроля навески в состав энергетического компонента может быть добавлено от 1 до 7 % алюминиевой пудры. Количество реагирующего компонента состава на погонный метр трубки при этом составляет 20 ± 6 мг. Температурный диапазон работоспособности УВТ зависит от применяемых полимеров с предельными значениями от -50 до +85 °С. Скорость распространения детонации по УВТ составляет приблизительно 2 км/с. Детонационный процесс в УВТ представляет собой инициируемое ударной волной, распространяющейся по внутреннему каналу трубки, «взрывное горение» сорванных с поверхности частиц реагирующего компонента, сгорание которых обеспечивает подпитку ударной волны и стационарность распространения процесса [6].

Следует отметить, что среди различных пластиков самую низкую поверхностную энергию имеют полиэтилен и полипропилен, и именно эти два материала чаще всего подвергаются обработке для улучшения их адгезионных свойств. Поэтому данным материалам необходимо придать электретные свойства, что является второй задачей [4].

Электрет — диэлектрик, длительное время сохраняющий поляризованное состояние после снятия внешнего воздействия, которое привело к поляризации (или заряжению) этого диэлектрика, и создающий в окружающем пространстве квазипостоянное электрическое поле [3].

В настоящее время существует несколько способов изготовления электретов, большинство из которых основано на том, что диэлектрик помещают в электрическое поле и подвергают дополнительному физическому воздействию, которое уменьшает время релаксации диполей либо ускоряет процесс миграции заряженных частиц [5].

В зависимости от вида физического воздействия существуют различные способы изготовления электретов, а электрический коронный разряд – один из наиболее рациональных методов активации поверхности пластмассовых плёнок, кабелей, труб, упаковочных ёмкостей и разной полимерной продукции. Для активации поверхности коронным разрядом предлагается использовать систему коронной обработки – коронатор.

Коронатор (коротрон) - устройство активации поверхности, обработки материала коронным зарядом. После активации, поверхностное натяжение материала поверхности увеличивается, тем самым обеспечивая лучшее сцепление краски, покрытия, клея и др. материалов с поверхностью полимера. Схема работы которонатора представлена на рис.2.

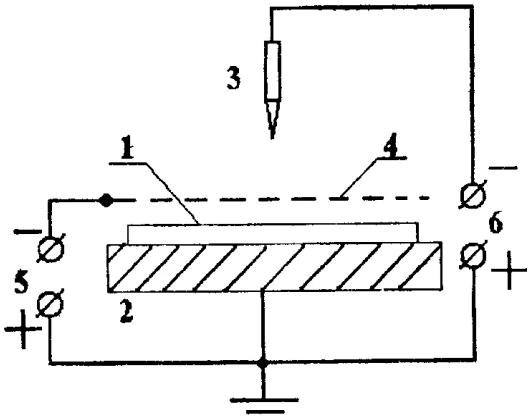


Рисунок 2 — Устройство коротрона

1 - электризуемый диэлектрик, 2 - нижний электрод. 3 - игла, 4 - сетка, 5 - источник постоянного напряжения сетки, 6 - источник высокого напряжения.

Принцип работы заключается в слеюущем. Металлизированная с одной стороны пленка (1) помещается металлизированной стороной на заземленный электрод-подставку (2). Игла располагается на расстоянии нескольких миллиметров над свободной поверхностью диэлектрика и соединена с источником высокого напряжения. Полярность на игле зависит от необходимого знака заряда электрета. Между иглой (3) и образцом располагается металлическая сетка (4). От вспомогательного источника постоянного тока (5) на сетку относительно «земли» подают потенциал, равный необходимому поверхностному потенциалу электрета и совпадающий по знаку с полярностью иглы. Затем включается источник высокого напряжения (6).

Поток ионов коронного разряда устремляется сквозь сетку к образцу. По мере зарядки, потенциал поверхности электрета относительно «земли» повышается. Пока он ниже потенциала сетки, ионы продолжают достигать поверхности диэлектрика, обеспечивая дальнейший его рост. Но как только потенциалы поверхности и сетки сравняются, электрическое поле между сеткой и электретом исчезнет. Ионы не будут двигаться к поверхности диэлектрика, а все будут разряжаться на сетке прибора.

Таким образом, применение сетки позволяет зарядить электрет до нужного значения поверхностного потенциала. Чтобы зарядить пленку зарядом другого знака, достаточно поменять местами полюса источников тока [2].

Заключение

Таким образом, применение технологии коронирования на поверхностях УВТ и включение коронатора в технологическую линию изготовления УВТ в перспективе даст возможность увеличить сроки хранения таких изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бибик И.П. Опыт применения неэлектрических систем инициирования зарядов ВВ // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2005. - № 4. – с. 231-234.

2. Гавренков А.А. Полимерные электреты, их свойства и применение: курсовая работа/ГавренковА.А.//Оренбургский государственный педагогический университет. – Оренбург, 2001. – 35 с.

3. Галиханов М. Ф. Полимерные короноэлектреты: традиционные и новые технологии и области применения / Галиханов М. Ф., Дебердеев Р. Я. // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. - № 4. – с. 45-57.

4. Ефремова А. А. Влияние коронной обработки на поверхностные свойства многослойных термоусадочных пленок / Ефремова А. А., Гарипова Л. Р., Григорьев А. Ю., Храмов Д. Д. // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. Т. 18. - № 7. – с. 162-165.

5. Кондратюк А. Д. Электретные свойства диэлектриков. https://cyberleninka.ru/article/n/elektretnye-svoystva-dielektrikov (Дата обращения: 26.06.2022).

6. Неэлектрическая система взрывания на основе ударно-волновой трубки. https://studme.org/169992/tehnika/neelektricheskaya_sistema_vzryvaniya_osnove_udarno_volnovoy_trubki (Дата обращения: 26.06.2022).

УДК 631.362:542.47:620.9.004.18(082) DOI: 10.37816/eeste-2024-2-110-112

АПРОБАЦИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ТЕПЛОПОДВОДА ДЛЯ КОНВЕКТИВНОЙ СУШКИ ДИСПЕРСНЫХ И ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ
APPROBATION OF PERIODIC HEAT SUPPLY FOR CONVECTION DRYINGOF DISPERSE AND FIBROUS MATERIALS

Геннадий Владиславович Калашников
Gennady V. Kalashnikov

Воронежский государственный университет инженерных технологий, Россия, Воронеж
The Voronezh State University of Engineering Technologies, Russia, Voronezh
(e-mail: kagen5@yandex.ru)

Аннотация: Предложены теоретические зависимости для потока теплоносителя при конвективной сушке материалов с периодическим теплоподводом. Разработана конструкция роторной сушилки с использованием периодического теплоподвода с учетом степени использования энергетического потенциала теплоносителя на основе энергетического и эксергетического методов термодинамического анализа.

Abstract: Theoretical dependencies for the coolant flow during convective drying of materials with periodic heat supply are proposed. The design of a rotary dryer using periodic heat supply has been developed, taking into account the degree of utilization of the energy potential of the coolant based on energy and exergy methods of thermodynamic analysis

Ключевые слова: конвективная сушка; сушилки; энергоэффективность; периодический теплоподвод; дисперсный и волокнистый материалы.

*Keywords:*convective drying; dryers; energy efficiency; periodic heat supply; dispersed and fibrous materials

Одним из направлений интенсификации процесса влагоудаления при сушке различных материалов в химической, пищевой, фармацевтической и смежных с ними отраслях промышленности является использование периодического теплоподвода, обеспечивающего получение готового изделия высокого качества [1-3]. Влияние периодического теплоподвода на процесс сушки сырья обуславливается интенсивностью переменного теплового воздействия и взаимодействием с частицами сыпучего материала, что определяет степень энерго- и ресурсосбережения оборудования [3-7].

Целью данной работы является апробация периодического теплоподвода для конвективной сушки дисперсных и волокнистых материалов и разработка сушильного оборудования непрерывного действия для энергоэффективной сушки с периодическим теплоподводом.

Достижение цели обеспечивается результатами исследований кинетических закономерностей сушки, теплового и эксергетического анализа определения степени термодинамической эффективности контрольных поверхностей технологических процессовна основе второго закона термодинамики [3, 5-10].

Теоретические предпосылки и обоснование

В процессе сушки дисперсных и волокнистых материалов используется принцип по-стадийной обработки сырья и периодический теплоподвод.

Массовая доля теплоты

$$Q = G \cdot c \cdot \Delta t, \quad (1)$$

где G – расход теплоносителя за время τ_0 сушки, кг/с; c – удельная теплоемкость, Дж/(кг·К); Δt – разница температур, К.

Величину орошения потоком теплоносителя единицы площади газораспределительной

решетки за время подачи теплоносителя обозначим

$$j = \frac{G}{V_{сл}} \cdot h_{сл}, \qquad (2)$$

Тогда для интенсивности теплового воздействия справедливо соотношение

$$i = \frac{f}{s} \cdot j \cdot c \cdot \Delta t = \frac{f}{s} \cdot \frac{Q}{S}, \qquad (3)$$

где f – частота пульсаций, Гц; s – скважность теплоносителя, $s = \tau_0'' / (\tau_0' + \tau_0'')$; τ_0', τ_0'' – продолжительности, соответственно, подачи теплоносителя и его отсутствия в течение периода $(\tau_0' + \tau_0'')$, с; S – площадь поверхности газораспределительной решетки, м^2.

Следовательно, при постоянном количестве теплоты, воздействующем на частицы материала, значение i зависит от $(1/\tau_0'')$ или (f/s). Данная зависимость (3) позволяет обеспечивать рациональный режим для системы периодического подвода теплоносителя при конвективной сушке и проектирование сушилки, например, роторного типа.

Практическое применение

На основе экспериментальных исследований разработаны способы сушки с периодическим теплоподводом в зависимости от объекта сушки и предложена конструкции сушилки роторного типа [10, 11]

Данная сушилка может использоваться для сушки дисперсных и волокнистых материалов, термолабильных изделий в химической, пищевой, биотехнологической, фармацевтической и других отраслях промышленности.

Роторная сушилка включает в себя корпус 1 рабочей камеры, трубопровод 2 контура рециркуляции теплоносителя, секции 3, цепь 4, приводную звездочку 5, загрузочный патрубок 6, внутреннюю 7 и внешнюю 8 направляющие, патрубки 9 для подвода теплоносителя, вытяжной зонт 10 для отвода отработанного теплоносителя, внутренний цилиндр 11, разгрузочный бункер 12, вентилятор 13 и калорифер 14 (рис. 1).

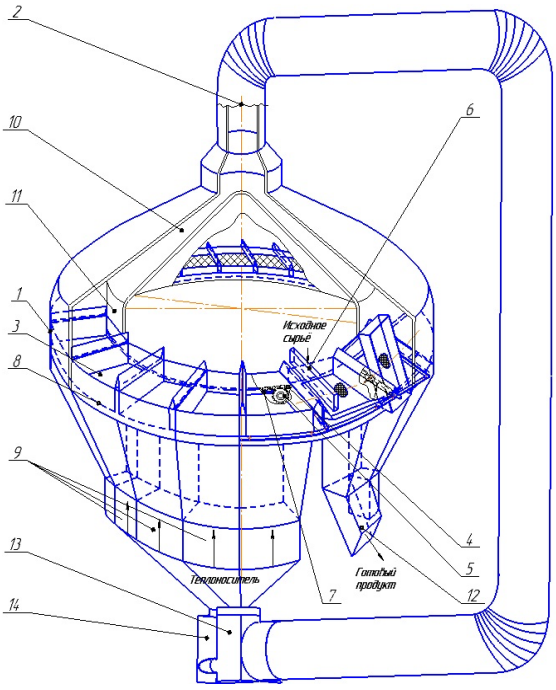


Рисунок 1 — Роторная сушилка непрерывного действия для дисперсных материалов

Конвективная сушка осуществляется восходящим потоком теплоносителя, направляемого через трубопровод со скоростью, обеспечивающей активный гидродинамический режим слоя (кипящий, импульсный псевдоожиженный и т. д.) в зависимости от вида сырья.

Отработанный теплоноситель отводится из зоны конвективной сушки и поступает через вытяжной зонт 10 в трубопровод 2 контура рециркуляции сушилки. Далее теплоноситель подогревается в калорифере 14 и вентилятором вновь подаётся в зону конвективной сушки, что обеспечивает возрастание теплового и эксергетического КПД сушки.

Отличительной особенностью сушилки является по-стадийная обработка сырья в зонах сушки при периодическом теплоподводе с различной температурой и расходом теплоносителя контура рециркуляции, что способствует достижению высокого качества готового изделия.

Основные преимущества по сравнению с отечественными и зарубежными аналогами состоят в снижении потери теплоты и удельных энергозатрат за счет замкнутого цикла использования теплоносителя (эксергетический КПД составляет до 0,75) при наиболее полной полезной утилизации его тепла на различных технологических стадиях производства.

Выводы

Определены теоретические зависимости для потока теплоносителя при конвективной сушке дисперсных и волокнистых материалов с использованием периодического теплоподвода.

На основе экспериментальных исследований предложены способ сушки и конструкция роторной сушилки непрерывного действия с учетом теплового и эксергетического методов термодинамического анализа, которые позволяют повысить степень использования энергетического потенциала теплоносителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. MetzgerT.et al. Modern modelling methods in drying //Transport in porous media.2007. V. 66. №. 1. pp. 103-120

2. Антипов С.Т. и др. Оборудование для ведения тепломассообменных процессов пищевых технологий. Санкт-Петербург: Лань, 2020. 460 с.

3 Kalashnikov G.V et al. Substantiation for variables technological modes convective and microwave drying of apples / G.V.Kalashnikov, E.V Litvinov, E.S. Bunin, S.V. Makeev // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2022. Volume 1052. 012147

4. Pakowski Z., Mujumdar A. S. Basic process calculations in drying //Handbook of industrial drying. CRCPress, 2020.pp. 71-111

5. Калашников Г.В., Черняев О.В. Энергоэффективная комбинированная конвективная сушка дисперсных материалов // Химические волокна. 2019. № 4 (51). С. 70-73

6. Bunin E.S. et al. Thermodynamic assessment of the phenomena of heat and mass transfer for energy-technological systems production of groats concentrates // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2021. V. 640. № 2.p. 022063

7. Kalashnikov G.V Simulation of heat transfer for contact drying of fibrous and high-moisture materials with variable heat supply // Fibre Chemistry, 2023. Vol. 55, No. 1, pp. 1-5

8. Калашников Г.В. Эксергетическая оценка явлений тепло и массопереноса при влаготепловой обработке пищевого сырья// МатериалыII Международной научно-практ. конф. «Явления переноса в процессах и аппаратах химических и пищевых производств».Воронеж:«ВГУИТ», 2016. С. 317-321

9. Шаргут Я., Петела Р. Эксергия. М.: Энергия, 1968. 278 с.

10. Калашников Г.В., Черняев О.В. Энергоэффективное технологическое оборудование для сушки растительного сырья// Материалы международной научно-практ. конф. «Энергоэффективность и энергосбережение в современном производстве и обществе». Воронеж: «ВГАУ им. императора Петра I», 2018. С. 85-89

11. Калашников Г.В., Черняев О.В. Роторная сушилка. Патент РФ №2647557,МПК-7:F26B 15/04; опубл.19.03.2018

УДК 685.34.07 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-113-115

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ФОРМОВАНИЯ НА РАЗМЕРЫ ПОР В ОБУВНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ЭВА
EFFECTS OF MOLDING MODES ON PORE SIZES IN EVA-BASED SHOE MATERIALS

Петр Степанович Карабанов, Ольга Дмитриевна Мещерякова
Peter S. Karabanov, Olga D. Meshcheriakova

Новосибирский технологический институт (филиал)
РГУ им. А.Н.Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Россия, Новосибирск
Novosibirsk Technology Institute (branch) of the Kosygin State University of Russian, Russia, Novosibirsk
(e-mail: p.s.karabanov@mail.ru, olga.meshcheriakova.com@gmail.com)

Аннотация: Представлена модель влияния режимов литьевого формования деталей обуви из материалов на основе ЭВА на размеры пор в массиве изделий. Показано, что полученные закономерности тесно коррелируют с зависимостью коэффициента расширения материалов ЭВА от режимов формования.

Abstract: A model of the influence of injection molding modes of shoe parts made of EVA-based materials on the pore sizes in the array of products is presented. It is shown that the obtained patterns closely correlate with the dependence of the expansion coefficient of EVA materials on the molding modes.

Ключевые слова: размеры пор, режимы формования, коэффициент расширения, модель, вулканизация, деструкция.

Keywords: pore sizes, molding modes, expansion coefficient, model, vulcanization, destruction.

Пористые полимерные материалы на основе ЭВА широко применяются в производстве обуви благодаря ряду их существенных преимуществ (легкость обуви, малый расход материала на изделия, высокие гигиенические и теплозащитные свойства и др.). Однако их более широкое применение сдерживается нестабильностью размеров отформованных изделий, которая оценивается коэффициентом расширения материала.

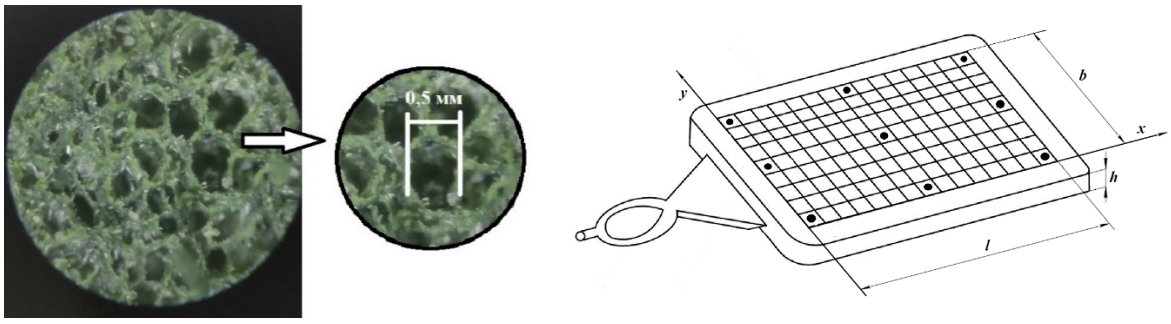
В работе [1] рассмотрена математическая модель влияния технологических режимов на коэффициент расширения изделий, которая предсказывает возможности регулирования показателя расширения за счет варьирования режимов формования изделий и введением в композицию корректирующих добавок. В этой связи представляет интерес моделирования процесса порообразования с целью выявления влияния размеров пор на коэффициент расширения.

Решение поставленной задачи проводили с применением математических методов планирования и анализа эксперимента [2]. Исследуемым параметром являлся размер пор d тестовых пластин, наряду с этим воздействующими на этот параметр факторами были температура литьевой формы T и продолжительность вулканизации t.

Для определения исследуемых показателей на литьевой машине Evolution 5000 фирмы KingSteel (КНР) при температуре инжектора 85ºС отливали тестовые пластины из ЭВА марки EcoLine, размер которых равен 270×105×16 мм. Тестовые пластины формовали при температуре литьевой формы от 170ºС до 200ºС и времени вулканизации 260 с до 450 с с последующей их термостабилизацией в течение 17 минут в установке проходного типа.

Готовые тестовые пластины разрезали в 3-х местах на одинаковом расстоянии друг от друга – по сторонам и середине тестовой платины. Далее, по аналогии, на полученных срезах определяли точки, в которых, при помощи микроскопа МБС – 1, анализировали пористую структуру материала. Для количественной оценки этого различия проводили измерения размеров закрытых пор с помощью размерной сетки микроскопа. На рис. 1 представлена

характерная микрофотография среза отформованной тестовой пластины при увеличении в 12 раз и схема тестовой пластины с отмеченными точками, в местах которых производилось наблюдение за порами.



а) б)

Рисунок 1 — Микрофотография поперечного среза тестовой пластины (*а*) и схема тестовой пластины, с отмеченными с точками в местах измерений (*б*)

Линейная модель исследуемых зависимостей оказалась неадекватна, поэтому при дальнейшем изучении процессов применено ротатабельное планирование второго порядка.

После проведения экспериментов, в соответствии с матрицей планирования второго порядка, обработки экспериментальных данных и необходимых критериальных расчетов, получено уравнении регрессии вида d = f (T,t).

Качественная картина исследуемых закономерностей представлена в виде геометрических образов зависимостей, которые получены с помощью прикладного пакета программ Maple – 2017 и приведены на рисунке 2.

Обращаясь к работе [1], видно, что геометрические образы влияния факторов T и t на диаметр пор d и коэффициент расширения k получились практически идентичные, из этого следует тесная зависимость коэффициента расширения материала от размера диаметров пор.

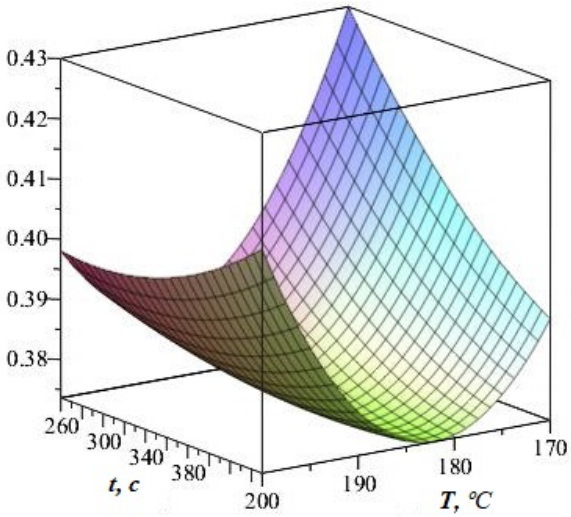


Рисунок 2 — Геометрические образы влияния факторов T и t на диаметр пор d

Характер модели свойств на рис. 2 можно объяснить, обращаясь к технологическому процессу вулканизации полимерных изделий [3]. В начале процесса вулканизации происходит структурирование композита одновременно с возникновением и ростом пор, что вызывает неоднородность материала. При этом стоит акцентировать внимание на то, что приповерхностные слои материала, которые контактируют непосредственно с горячей

оформляющей поверхностью литьевой формы, структурируются в большей степени, чем центральные. По этой причине рост пор в более структурированных областях - приповерхностных слоях, происходит более затруднительно. Следует отметить ещё тот факт, что температура и время вулканизации по-разному влияют на материал. Температура в данном случае способствует разложению порообразователя и росту пор, а время вулканизации наоборот – препятствует. По сложившимся причинам порообразование в изделиях на основе ЭВА происходит неоднородно, что и вызывает анизотропию коэффициента расширения формованных пластин.

Выводы

Рассмотрена модель порообразования в материале на основе ЭВА в процессе формования и вулканизации изделий. Представленные закономерности тесно коррелируют с влиянием режимов формования на коэффициент расширения изделий. Полученные результаты свидетельствуют о том, что основным фактором расширения материалов на основе ЭВА является порообразование в массиве изделий, которые регулируются варьированием режимов вулканизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карабанов П. С., Кукарчук А. В., Мещерякова О. Д. Моделирование свойств обувных пористых материалов на основе ЭВА // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. 2022. Т. 55. № 1. С. 97-100. DOI 10.46418/0021-3489_2022_55_01_18.

2. Грачев Ю.П. Математические методы планирования эксперимента. М.: пищевая промышленность, 1979. 200с.

3. Белозеров Н.В. Технология резины. 3-е изд. перераб. и доп. М.: Химия, 1979. 472 с.

УДК 66.021 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-116-120

РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ СМЕСИ ПРОДУКТОВ ФТОРИРОВАНИЯ ДЕКАЛИНА ИЛИ НАФТАЛИНА. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ВЫДЕЛЕНИЯ ПЕРФТОР(7-МЕТИЛБИЦИКЛО[4.3.0]НОНАНА), ПЕРФТОР(БУТИЛЦИКЛОГЕКСАНА), ЦИС-ПЕРФТОРДЕКАЛИНА И ТРАНС-ПЕРФТОРДЕКАЛИНА

SEPARATION OF AN INDUSTRIAL MIXTURE OF DECALIN OR NAPHTHALENE FLUORINATION PRODUCTS. TECHNOLOGICAL SEQUENCE FOR THE ISOLATION OF PERFLUORO(7-METHYLBICYCLO[4.3.0]NONANE), PERFLUORO(BUTYLCYCLOHEXANE), CIS-PERFLUORODECALIN AND TRANS-PERFLUORODECALIN FROM INDUSTRIAL REACTION MIXTURES OF THE FLUORINATION PROCESS OF DECALIN OR NAPHTHALENE

Алексей Владимирович Кисель, Егор Владимирович Лупачев, Андрей Владимирович Полковниченко, Сергей Яковлевич Квашнин, Николай Николаевич Кулов

Aleksey V. Kisel, Egor V. Lupachev, Andrei V. Polkovnichenko, Sergey Y. Kvashnin, Nikolai N. Kulov

**Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Россия, Москва*

**Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Russia, Moscow*

(e-mail: kiselal5@gmail.com)

Аннотация: Предложена и реализована в полупромышленном масштабе технологическая последовательность выделения перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонана), перфтор (бутилциклогексана), цис-перфтордекалина и транс-перфтордекалин из промышленных реакционных смесей процесса фторирования декалина или нафталина. Технологическая последовательность предполагает комбинирование дистилляционных и кристаллизационных методов. Для интенсификации дистилляционных процессов были подобраны эффективные гетероазеотропообразующие агенты.

Abstract: A technological sequence for the isolation of perfluoro(7-methylbicyclo[4.3.0]nonane), perfluoro(butylcyclohexane), cis-perfluorodecalin and trans-perfluorodecalin from industrial reaction mixtures of the fluorination process of decalin or naphthalene has been proposed and implemented on a semi-industrial scale. The technological sequence involves a combination of distillation and crystallization methods. To intensify the distillation processes, effective heteroazeotrope-forming agents were selected.

Ключевые слова: цис-перфтордекалин; транс-перфтордекалин; перфтор(бутилциклогексан); перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонан); гетероазеотропная ректификация; кристаллизация; разделение.

Keywords: cis-perfluorodecalin; trans-perfluorodecalin; perfluoro(butylcyclohexane); perfluoro(7-methylbicyclo[4.3.0]nonane); heteroazeotropic distillation; crystallization; separation.

Введение

Перфтордекалин (ПФД) – перфторированный циклоалкан, нашедший широкое применение благодаря своей инертности и газорастворяющим свойствам. ПФД используется в медицине в качестве компонента кровезаменителей [1], в офтальмологии [2], дерматологии [3], а также в качестве растворителя для ЯМР-спектроскопии [4].

В промышленности ПФД, как правило, получают фторированием декалина или нафталина [5], в процессе которого происходит образование большого количества побочных продуктов, в том числе перфторированных предельных и непредельных циклоалканов,

содержащих по 10 атомов углерода. Основными примесными C_{10} компонентами в исследуемых нами смесях являлись перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонан) (МБЦН) и перфтор(бутилциклогексан) (БЦГ) (рисунок 1).

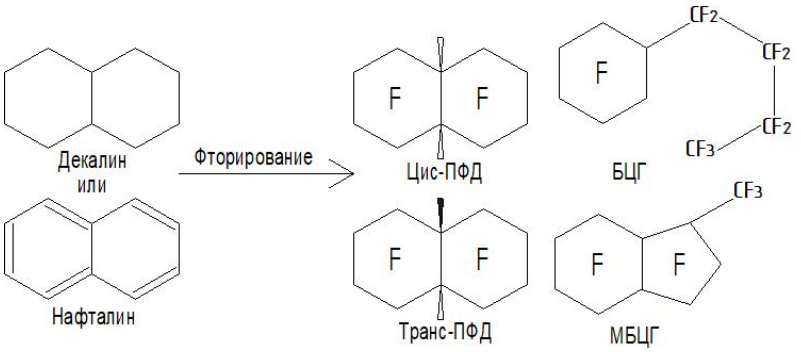


Рисунок 1 — Продукты реакции фторирования декалина или нафталина.

Описанная в литературе технология разделения продуктов фторирования декалина и нафталина [6] предполагает выделение из реакционной смеси лишь ПФД. Сам процесс характеризуется большими потерями целевого компонента, в то время как примесные компоненты удаляются в качестве отходов и требуют специальной утилизации. Здесь отметим, что, например МБЦН и БЦГ, имеют свою собственную коммерческую ценность [7, 8], являются дорогостоящими и коммерчески труднодоступными перфторированными C_{10} соединениями. Ввиду этого, представляется актуальным поиск технологических решений, которые будут направлены на интенсификацию процесса выделения ПФД и формирование сопутствующих товарных продуктов, а именно МБЦН и БЦГ.

Технологическая последовательность процесса разделения промышленной смеси МБЦН – БЦГ – цис-ПФД – транс-ПФД.

В качестве целевых компонентов в настоящей работе были рассмотрены цис-ПФД, транс-ПФД и их близкокипящие перфторированные C_{10} изомеры. В ходе работы последние были выделены в чистом виде и идентифицированы как МБЦГ и БЦГ [7, 9]; также были получены экспериментальные данные об их спектральных, термофизических и физико-химических свойствах [8, 10]. В качестве объекта исследования в настоящей работе были использованы фракции реакционной смеси продуктов фторирования нафталина или декалина, взятые непосредственно с производства. Суммарное содержание целевых компонентов (МБЦН, БЦГ, цис-ПФД и транс-ПФД) в исходной смеси составляло не менее 88% масс.

В рамках исследования в полупромышленном масштабе были рассмотрены различные технологические стадии [7, 9, 11-13] выделения МБЦН, БЦГ, цис-ПФД и транс-ПФД как из бинарных и трехкомпонентных составляющих, так и самой реакционной смеси. Совокупность работ позволила предложить общую технологическую последовательность процесса выделения и очистки целевых компонентов из промышленных смесей, схема которой представлена на рисунке 2.

На первом этапе из реакционной промышленной смеси методами основанными на дистилляции в качестве легкокипящей фракции преимущественно выделяется МБЦН (рисунок 2). В зависимости от состава подаваемой на разделение смеси в дистиллят, помимо ряда неидентифицированных примесей, также переходит некоторое количество ПФД и БЦГ (*стадия 1.1*). Дальнейшая очистка МБЦН от примесей (*стадия 1.2*) позволяет получать фракции МБЦН с чистотой до 99.8 % масс. Для интенсификации процесса может быть использован ацетон как гетероазеотропообразующий агент [7, 9]. Последний особенно эффективен при концентрировании МБЦН с 95 до 99.8 % масс. (*стадия 1.3*).

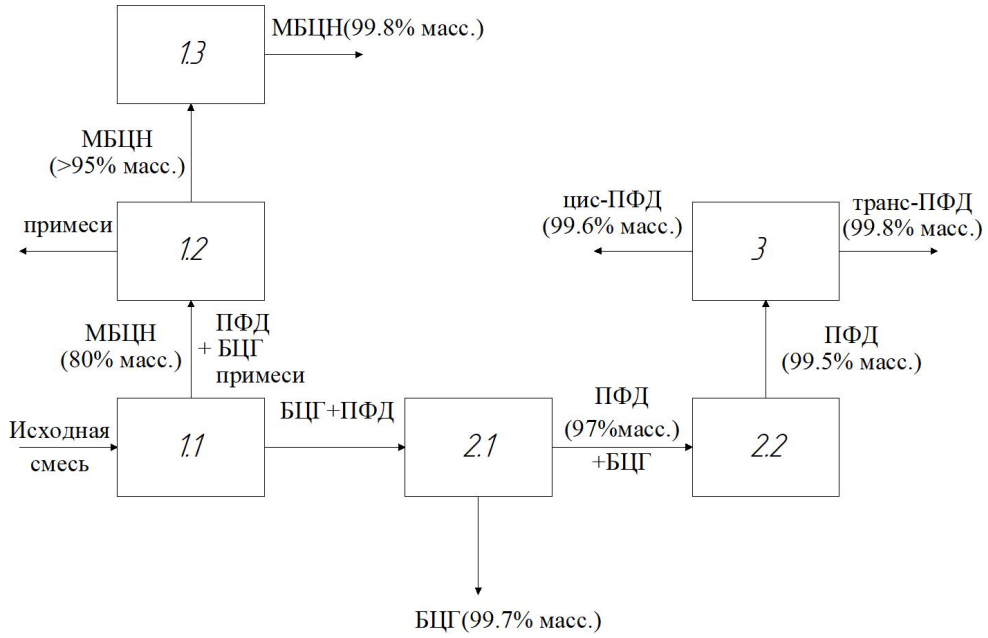


Рисунок 2 — Технологическая последовательность процесса разделения промышленной смеси МБЦН – БЦГ – цис-ПФД – транс-ПФД. 1.1 и 1.2 – ректификация; 1.3 гетероазеотропная ректификация с ацетоном; 2.1 – гетероазеотропная ректификация с водой; 2.2 – кристаллизация; 3 – комбинирование кристаллизации и ректификации.

На втором этапе, из смеси преимущественно выделяют БЦГ (*стадия 2.1*). Следует отметить, что во всем диапазоне концентраций обычная ректификация не позволяет эффективно извлекать БЦГ ввиду близких с цис-ПФД и транс-ПФД температур кипения [10], малой относительной летучести этих компонентов (близкой к 1) и возможного наличия азеотропа между БЦГ и ПФД. Для интенсификации этого процесса был подобран эффективный гетероазеотроазеотропообразующий агент – вода (собственные неопубликованные данные). Так, например, всего за один технологический цикл метод гетероазеотропной ректификации с использованием воды на установке эффективностью 85 теоретических ступеней разделения позволяет концентрировать: в виде кубового продукта – БЦГ с 40.82 % масс. до 80.85 % масс.; в дистилляте – ПФД с 30.41 % масс. до 74.11 % масс. Здесь следует отметить, что из-за крайне низкой взаимной растворимости воды с компонентами разделяемой смеси (около 15 ppm) [11], гетероазеотропообразующий агент может быть фактически полностью обращен в рецикл без отдельной стадии его регенерации. Таким образом, метод гетероазеотропной ректификации смеси ПФД – БЦГ с водой позволяет получить фракции БЦГ с содержанием целевого компонента выше 99.7 % масс. [8]. Это является особенно существенным ввиду того, что в настоящий момент на рынке доступны образцы БЦГ с чистотой не более 96 % масс.

Стадия 2.1 весьма эффективно позволяет концентрировать ПДФ до 97 % масс. Далее эффективность очистки ПФД от примесей методом гетероазеотропной ректификации снижается. Ранее, в работах [12, 13] нами была показана эффективность объемной кристаллизации как метода разделения смесей ПФД – БЦГ различного состава, а также влияние параметров процесса на его показатели. Таким образом, для получения ПФД с содержанием примесей не более 0.5 % масс., метод гетероазеотропной ректификации необходимо комбинировать с объемной кристаллизации (*стадия 2.2*).

Полученный на *стадии 2.2* ПФД представляет собой готовый коммерческий продукт. Для специфических задач последний может быть далее разделен на отдельные транс-ПФД и цис-ПФД (*стадия 3*) методом объемной кристаллизации [13]. Ввиду наличия в системе цис-ПДФ – транс-ПФД эвтектики [13], метод кристаллизации необходимо комбинировать с ректификацией. Полученные таким образом фракции цис-ПФД и транс-ПФД имели чистоту 99.6 % масс. и 99.8 % масс., соответственно.

Выводы

Исследован и реализован в полупромышленном масштабе процесс разделения промышленной смеси МБЦН – БЦГ –цис-ПФД – транс-ПФД на чистые компоненты. Для извлечения МБЦН из указанной смеси был использован метод ректификации. В качестве финальной стадии очистки МБЦН предложена гетероазеотропная ректификация с ацетоном. Для интенсификации процесса выделения БЦГ – метод гетероазеотропной ректификации с водой. Товарные фракции ПФД дополнительно подвергались комбинированному разделению методами объемной кристаллизации и ректификации с целью получения отдельных цис- и транс-изомеров ПФД.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00791, https://rscf.ru/project/22-29-00791/. This study was financially supported by the Russian Science Foundation, project no. 22-29-00791, https://rscf.ru/en/project/22-29-00791/.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gervits, L.L. Perfluorocarbon-based blood substitutes Russian experience. In Fluorine in Medicine in the 21st Century // UMIST:Manchester, UK, 1994; pp. 1–9.
2. Caporossi T, De Angelis L, Pacini B, Rizzo S. Amniotic membrane for retinal detachment due to paravascular retinal breaks over patchy chorioretinal atrophy in pathologic myopia // European Journal of Ophthalmology. 2020;30(2): p. 392-395.https://doi.org/10.1177/1120672119891415
3. Vangipuram, R., Hamill, S.S. and Friedman, P.M. Perfluorodecalin-infused patch in picosecond and Q-switched laser-assisted tattoo removal: Safety in Fitzpatrick IV–VI skin types // Lasers Surg. Med., (2019),51: 23-26. https://doi.org/10.1002/lsm.23022
4. Miller, M. A.; Sletten, E. M. Perfluorocarbons in Chemical Biology // ChemBioChem 2020, 21, 3451−3462. https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00409-X
5. Aleshinskii V.V., Novikova M.D., Shabalin D.A. Method of Producing Perfluorocycloalkanes // Patent No. RU 2451006 C1. 20 May 2012. https://patents.google.com/patent/RU2451006C1
6. Bispen, T. A.; Kochnev, A. D.; Moldavskij, D. D.; Sergeeva, A. A. Method of purifying perfluorodecalin, 2015. RU 2544849 C1.Published online 2015
7. Polkovnichenko, A.V.; Lupachev, E.V.; Kisel', A.V.; Kvashnin, S.Y.; Kulov, N.N. Perfluoro(7-methylbicyclo[4.3.0]nonane) Purification from Close-Boiling Impurities by Heteroazeotropic Distillation Method // Engineering Proceedings 2023, 37, 72. https://doi.org/10.3390/ECP2023-14621
8. Polkovnichenko A.V., Lupachev E.V., Kisel' A.V., KvashninS.Ya., Kulov N.N. Perfluoro(7-Methylbicyclo[4.3.0]Nonane) and Perfluoro(Butylcyclohexane): Physicochemical, Thermophysical, and Spectral Data // J. Chem. Eng. Data. 2023. V. 68. № 3. P. 499–517. https://doi.org/10.1021/acs.jced.2c00588
9. Polkovnichenko, A.V.; Lupachev, E.V.; Kisel', A.V.; Kvashnin, S.Ya.; Kulov, N.N. Separation of an Industrial Mixture of Decalin or Naphthalene Fluorination Products. Purification of Perfluoro(7-Methylbicyclo[4.3.0]Nonane) from Close-Boiling Impurities by Heteroazeotropic Distillation // Theoretical foundations of chemical engineering, 2023, Vol. 57. [Полковниченко А. В., Лупачев Е. В., Кисель А. В., Квашнин С. Я., Кулов Н. Н. Разделение промышленной смеси продуктов фторирования декалина или нафталина. Разработка технологии очистки перфтор(7-метилбицикло[4.3.0]нонана) от близкокипящих примесей методом гетероазеотропной ректификации// Теоретические основы химической технологии, 2023, Т. 57, № 5, стр. 495-506] https://doi.org/10.1134/S0040579523050500.
10. Lupachev, E.V.; Voshkin, A.A.; Kisel', A.V.; Kulov, N.N.; Zakhodyaeva, Y.A.; Polkovnichenko, A.V. Separation of an Industrial Mixture of Decalin or Naphthalene Fluorination Products: Cis-Perfluorodecalin, Trans-Perfluorodecalin and Perfluoro(butylcyclohexane): Physicochemical, Thermophysical, and Spectral Data. Processes 2023, № 11. https://doi.org/10.3390/pr11113208
11. Лупачев Е.В., Полковниченко А.В., Кулов Н.Н. Выделение близкокипящей примеси, перфторбутилциклогексана, из смеси цистранс-перфтордекалинов // XIII

Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции, Москва, 2023.С 335.

12. Kisel, A.V.; Polkovnichenko, A.V.; Lupachev, E.V.; Kuritsyn, N.N.; Kvashnin, S.Y.; Kulov, N.N. The Process of Isolation, Using Crystallization of Cis- and Trans-Isomers, of Perfluorodecalines from an Industrial Mixture of Electrochemical Fluorination of Napthaline. // Engineering Proceedings. 2023, 37, 85. https://doi.org/10.3390/ECP2023-14640

13. Polkovnichenko, A.V.; Kulov, N.N.; Kisel', A.V.; Kuritsyn, N.N.; Kvashnin, S.Ya.; Lupachev, E.V. Separation of an Industrial Mixture of Decalin or Naphthalene Fluorination Products. Physicochemical Foundations of Crystallization of Binary Mixtures of Cis- and Trans-Perfluorodecalin and Perfluorobutylcyclohexane // Theoretical foundations of chemical engineering 2023, Vol. 57. [Полковниченко А.В., Кулов Н.Н., Кисель А.В., Курицын Н.Н., Квашнин С.Я., Лупачев Е. В. Разделение промышленной смеси продуктов фторирования декалина или нафталина. Физико-химические основы кристаллизации бинарных смесей цис- и транс-перфтордекалина и перфторбутилциклогексана // Теоретические основы химической технологии, 2023, Т. 57, № 6, с. 638-645] https://doi.org/10.31857/S0040357123060179

УДК 62-932.2 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-120-123

РАЗРАБОТКА НОВОЙ КОНСТРУКЦИИ ЖИДКОСТНОГО ЭКСТРАКТОРА КОЛОННОГО ТИПА
DEVELOPMENT OF A NEW DESIGN OF A COLUMN-TYPE LIQUID EXTRACTOR

Юрий Васильевич Козин, Михаил Георгиевич Беренгартен,
Yurii V. Kozin, Mikhail G. Berengarten

Московский политехнический университет, Россия, Москва
Moscow Polytechnic University, Russia, Moscow
(e-mail: Yura_Kozin@mail.ru, berengarten@mail.ru)

Аннотация: рассматриваются различные устройства колонного массообменного оборудования для химической промышленности. Контактные устройства колонны (тарелки, насадки) предназначены для проведения тепло-массообменных процессов и используются для увеличения контакта фаз. Все существующие в настоящее время контактные устройства имеют свои достоинства и свои недостатки. Для ресурсо- и энергосбережения актуально совершенствование и разработка новых типов контактных устройств. Рассматривается разработка новой конструкции жидкостного экстрактора колонного типа.

Abstract: Various devices of column mass transfer equipment for the chemical industries are discussed. Column contact devices (plates, nozzles) are designed for heat and mass transfer processes are used to increase phase contact. All currently existing contact devices have their advantages and disadvantages. For resource and energy saving, it is important to improve and develop new types of contact devices. The article discusses the development of a new design of a column-type liquid extractor.

Ключевые слова: контактные устройства, массообмен, тарелки, насадки, колонны, ресурсосбережение, энергосбережение.

Keywords: contact devices, mass transfer, plates, nozzles, columns, resource saving, energy saving.

Эффективность химического производства зависит от рационального выбора последовательности технологических операций (технологии производства) и правильного выбора оборудования (аппаратурного оформления) [1]. Аппаратурное оформление технологии экстракции в системах жидкость-жидкость в промышленности предназначено для организации взаимодействия в противотоке несмешивающихся жидкостей разной плотности

(тяжелой и легкой фазы). В экстракторе обеспечивается непрерывный процесс избирательного извлечения веществ из растворов.

Жидкостная экстракция, применяется, в частности в процессах нефтепереработки: для выделения ароматических углеводородов из стабильного катализата триэтиленгликолем, для селективной очистки масел N-метилпирролидоном, для деасфальтизация гудрона пропаном.

Известно, что технологическая эффективность процессов экстракции в системах жидкость-жидкость достигается за счет:

- максимально возможного развития поверхности контакта фаз путем диспергирования одной из фаз;
- обеспечения упорядоченного движения фаз;
- разделения фаз, при котором унос одной фазы другой был бы минимален.

Наиболее известные конструкции экстракторов в промышленности приведены на рис.1. Усовершенствование существующих и разработках новых конструкций экстракторов направлены в основном на повышение эффективности диспергирования и коалесценции дисперсной фазы, увеличение времени пребывания капель дисперсной фазы в аппарате и достижение качественного разделения фаз, способствующих повышению эффективности массообмена и качества конечного продукта. Следует иметь в виду, однако, что использование в подавляющем большинстве таких аппаратов специальных механизмов для введения дополнительной энергии в жидкости: пневмопульсационных, вибрационных и различного рода мешалок является их общим недостатком, так как это помимо конструктивного усложнения и увеличения габаритов приводит, во- первых, к повышенному энергетическому расходу и вероятному снижению технической устойчивости работы оборудования, а, во-вторых, может спровоцировать нежелательный скоростной и/или хаотичный режим перемешивания и, соответственно, вероятность продольного перемешивания фаз, снижающего качество экстракции. К тому же применение экстракторов, имеющих пневмопульсационные механизмы, ограничено, поскольку использование сжатого воздуха недопустимо при работе с пожаро – взрывоопасными средами.

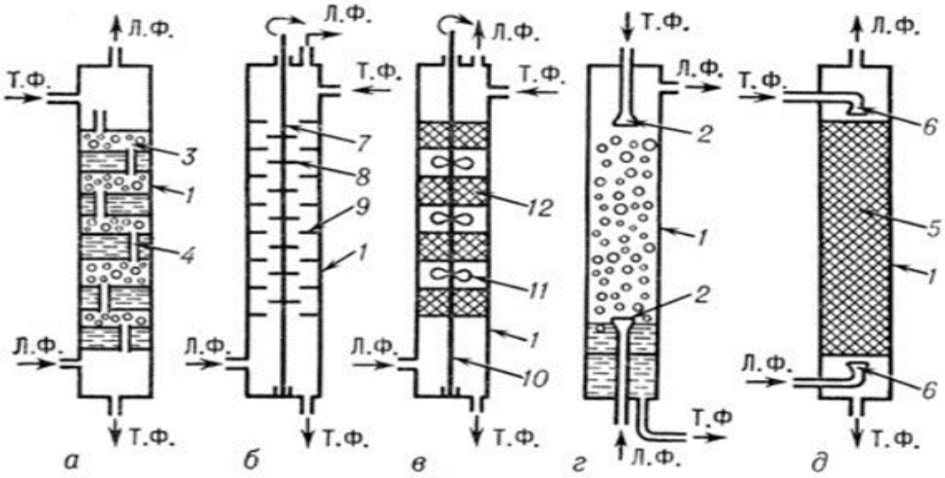


Рисунок 1 — Наиболее известные конструкции экстракторов:
а — колонна с ситчатыми тарелками; б — роторно-дисковый экстрактор; в — колонна с чередующимися смесительными и отстойными насадочными секциями;
г — распылительная колонна; д — насадочная колонна.

В последние годы особо уделялось внимание к совершенствованию аппаратурного оформления экстракционных процессов и с точки зрения повышения их технологической эффективности, и с точки зрения повышения энерго- и ресурсоэффективности.

Например, в описании к патенту RU 2325210 [2], указан аппарат колонного типа для взаимодействия несмешивающихся жидкостей разной плотности (тяжелой и легкой фазы) в виде экстракционной колонны, состоящей из центральной насадочной части и двух отстойных

камер с увеличенными диаметрами, в которой контактирование жидкостей происходит в многоступенчатой насадочной части при диспергировании одной из фаз, а сепарация фаз под воздействием гравитационных сил осуществляется один раз в верхней (легкая фаза) и нижней (тяжелая фаза) отстойных камерах.

К недостаткам такого устройства следует отнести завышенные параметры колонны, в частности габарита по высоте, из-за заложенного в технологию процесса принципа многоступенчатого контактирования жидкостей при использовании однотипного контактного устройства – насадки; и наличия пневматического пульсатора для улучшения интенсивности массообмена. К тому же спонтанное (неорганизованное) разделение фаз, охарактеризованное авторами решения как «…органическая фаза по мере своего движения по насадочной части и верхней отстойной камере освобождается от дисперсной фазы…» не гарантирует получения на выходе достаточно качественного продукта экстракции.

Эти недостатки частично устранены в известных жидкостных экстракторах колонного типа, содержащих неоднократно чередующиеся по высоте корпуса массообменные камеры диспергирования и смешения фаз с камерами разделения контактирующих фаз (например, SU 741907, RU 2202395) [3,4]. При этом в первом из них, с пульсационной камерой, несколько насадочных массообменных камер смешения чередуются по высоте имеющего верхнюю и нижнюю отстойные камеры корпуса с камерами разделения фаз, выполненными в виде дополнительных отстойных камер, снабженных сплошными перегородками с гидрозатворами; а во втором вертикальные камеры диспергирования и смешения, снабженные механическими мешалками, чередуются с расположенными горизонтально в шахматном порядке относительно оси экстрактора разделительными камерами с перегородками и уменьшающимся к периферии объемом, что может привести к ухудшению гидродинамической обстановке в экстракторе, нестабильной скорости потоков, повышению перепада давления в экстракторе. Интенсивность массообмена при противоточном контактировании фаз в этих аналогах, в отличие от предыдущего, обеспечивается за счет неоднократного чередования стадий смешения и промежуточного разделения фаз. Однако принятое в них многосекционное исполнение колонны с разными параметрами и разной ориентацией секций в пространстве усложняет их конструктивное построение и габариты.

Более компактное конструктивное построение имеет экстрактор из описания к патенту RU 2438750 [5]. Эффективный массообмен в нем обеспечивается в режиме равномерного распределения фаз, формирования умеренных скоростей потоков в экстракционной зоне и исключения вероятности хаотического перемешивания фаз, однако наличие закрепленного в крышке корпуса возвратно-поступательного механизма с электрическим приводом, служащего для передачи диспергаторам вибрации установленной частоты и амплитуды, усложняет и удорожает его конструкцию.

Целесообразно на основе общих подходов к совершенствованию массообменных процессов и учитывая описанные в литературе решения разработать комбинированный компактный экономически рентабельный и эффективный экстрактор для систем жидкость – жидкость.

Технический результат, получаемый при реализации поставленной задачи, заключается в повышении интенсивности и качества массообмена.

Заявленный технический результат достигается тем, что в жидкостном экстракторе [6] (рис.2) комбинацией применения различных типов контактных устройств “насадки+тарелки” достигается эффективность в таких показателях как улучшение поверхности контакта фаз, выход продуктов и повышение их качества.

Вследствие интенсификации массообмена в секции насадки (1) требуется меньшее количество теоретических ступеней и соответственно меньше длина, габариты аппарата что приводит к уменьшению металлоемкости и снижению стоимости оборудования, и делает предпочтительным применение насадочных аппаратов исходя из экономических соображений.

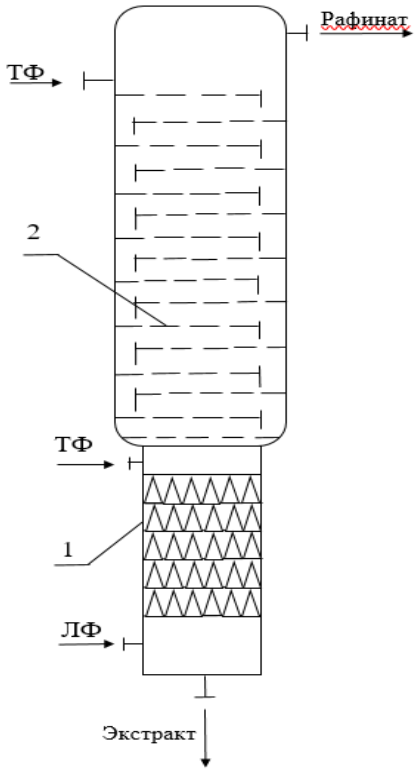


Рисунок 2 — Общий вид новой конструкции жидкостного экстрактора колонного типа. 1 — секция насадки, 2 — секция ситчатых тарелок, ЛФ-легкая фракция, ТФ-тяжелая фракция.

В то же время у насадки есть свои недостатки: низкая эффективность массообмена вблизи стенки аппарата, загрязнение насадки отложениями (механические примеси, продукты осмоления), каналообразование и байпасирование потоков в структуре насадки. Байпасирование потоков сырья и растворителя в процессе экстракции приводит к значительной потере в выходе продуктов и их качестве. Для нивелирования указанного недостатка в верхней части экстрактора установлена секция ситчатых тарелок (2). Наличие тарелок совершенно исключает перемешивание как сплошной, так и дисперсной фаз по высоте аппарата, приближая экстрактор с ситчатыми тарелками к аппаратам идеального вытеснения.

Достоинства насадки, с одной стороны, и ситчатой тарелки, с другой стороны, при совместном их использовании в одном аппарате позволяет получить положительный синергетический эффект вследствие комбинации применения вышеуказанных различных типов контактных устройств.

Выводы

В разработанном новом экстракторе благодаря достижению повышенной интенсификации массообменного процесса в комбинированном контактном устройством с неоднократной финишной доочисткой сырье освобождается от значительной доли (до 99,5%) экстрагируемых компонентов.

По сравнению с известными аналогами, обеспечивается:

- снижение энергозатрат и конструктивное упрощение благодаря исключению энергетически емких дополнительных механизмов, используемых для интенсификации процесса;
- снижение доли экстрагента в соотношении «экстрагент - исходная смесь»;
- снижение массогабаритных размеров экстрактора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коган В.Б. Теоретические основы типовых процессов химической технологии. Л.: «Химия», 1977. 592с.
2. Пат. RU 2325210, МПК B 01D 11/04. Экстракционная колонна / Гриневич А.В., Кошкин В.Н., Богданов А.Н. и др. Опубл. 27.05.2008. Бюл. №15.
3. Пат. SU 741907, МПК B 01D 11/04. Массообменная пульсационная колонна / Мельников В.С., Белявская Н.Н. Опубл. 25.06.1980. Бюл. №23.
4. Патент RU 2202395, МПК B 01D 11/04. Экстрактор колонного типа / Трошкин А.В., Пищулин В.П., Трошкин В.П. Опубл. 20.04.2003.
5. Патент RU 2438750, МПК B 01D 11/00. Экстрактор противоточных потоков фаз разной плотности / Трошкин А.В., Трошкин В.П. Опубл. 10.01.2012. Бюл. №1.
6. Патент RU 213134, МПК B 01J 14/00; B01D 11/04; B01J 19/32. Жидкостный экстрактор колонного типа / Беренгартен М.Г., Козин Ю.В. Опубл. 26.08.2022. Бюл. №24.

УДК 677.027.652 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-124-126

ВОДООТТАЛКИВАЮЩАЯ ТКАНЬ С ЭФФЕКТОМ ИК-РЕМИССИИ
WATER REPELLENT FABRIC WITH IR-REMISSION EFFECT

Ольга Витальевна Козлова, Родион Андреевич Гришин
Olga V. Kozlova, Rodion A. Grishin

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново
Ivanovo State University of Chemical Technology, Russia, Ivanovo
(e-mail: ovk-56@mail.ru)

Аннотация: Работа посвящена разработке технологии получения эффекта ИК-ремиссии и водоотталкивающих свойств. Показано, что при добавлении в пигментно-полимерную композицию фторорганического соединения, помимо эффекта ИК-ремиссии, достигается эффект водоотталкивания, что является большим преимуществом, т.к на стадии заключительной отделки камуфлированных тканей все эффекты можно получить в один этап и на одном оборудовании.

Abstract: The work is devoted to the development of technology for obtaining the effect of IR remission and water-repellent properties. It has been shown that when an organofluorine compound is added to the pigment-polymer composition, in addition to the IR-remission effect, a water-repellent effect is achieved, which is a great advantage, because at the stage of final finishing of camouflage fabrics, all effects can be obtained in one stage and on one line.

Ключевые слова: текстильные материалы, водоотталкивание, полимерно-клеевые композиции, минеральные наполнители, пигмент, ИК-ремиссия.

Keywords: textile materials, water repellency, polymer-adhesive compositions, mineral fillers, pigment, IR remission.

В настоящее время актуальным направлением является создание ткани с камуфлирующей окраской, прямое назначение которой связано с маскирующими свойствами, как в видимой области, так и при наблюдении в приборах ночного видения [1]. Назначение такой ткани различно - охота, рыбалка, пейнтбол, страйкбол, лазертаг и пр. При этом сама ткань, предназначенная для верхней одежды, как правило, должна быть масло-, водоотталкивающей.

Цель работы – разработка рецептуры полимерного покрытия для текстиля, обеспечивающего получение совокупности таких функциональных свойств, как водоотталкивание и ИК-ремиссия.

Первоначально была проведена оценка эффективности использования препаратов различных компаний, предлагаемых в отделочное производство для водоотталкивающей отделки текстильных материалов, а именно зарубежных препаратов: HUVA (Archroma), RUCO-Guard AIR (Rudolf), SF Guard S8. Одним из главных преимуществ применения этих препаратов по сравнению с препаратами предыдущего поколения, является отсутствие необходимости применения сшивающих компонентов.

Критериями качественной оценки тканей являлись показатели масло- и водоотталкивания, а также показатели углов раскрытия складки, косвенно отражающих изменения в упруго-эластических свойствах модифицированных материалов.

Основными компонентами полимерной композиции являются отечественный акриловый полимер, препарат на основе фторкарбоновых кислот и сшивающий компонент. Регламенты применения выбранных препаратов, включающие концентрацию и параметры термообработки, отработаны авторами в течение многочисленных исследований [2-4]. Технология заключалась в модификации текстильного материала полимерной загущенной композицией путем ракельного нанесения, после чего следовала подсушка и фиксация горячим воздухом при 150-160°C в течение 2-3 мин.

Рисунок 1 — Капля воды на поверхности текстильного материала.

Результаты водоотталкивающего эффекта оценивали визуально по времени удержания капли воды на поверхности обработанного материала (рис.1), маслоотталкивания – путем использования специальных испытательных жидкостей с различным поверхностным натяжением в соответствие с GOST Soil-Release AATCC-Test 130-1969.

Препараты NUVA и SF-guard C8 проявляют лучшие результаты маслоотталкивания при концентрациях 60-100 г/л. Однако при добавлении в композицию таких препаратов отечественного производства, как Рузин-14и и Отексид Д2 маслоотталкивающие свойства высокие уже при 40 г/л. То есть при замене в композициях дорогих зарубежных препаратов на отечественные акриловые добавки, появляется возможность удешевления всей технологии в целом.

Для получения эффекта ИК-ремиссии, в модифицирующую полимерную композицию дополнительно вводили в специально выверенных концентрациях ахроматическую добавку минерального происхождения.

Результаты полученного эффекта оценены с помощью спектральных характеристик покрытия в сравнении с исходной колорированной под «камуфляж» ткани, снятые в рабочем диапазоне 250 - 1100 нм, с помощью спектрофотометра. На рис.2 на примере одного из пятна цветом хаки представлены характеристические кривые отражения исходной окраски (верхняя кривая) и после покрытия полимерной композицией с добавкой 0,25 г/кг минерального компонента (нижняя кривая). Визуальную разницу оценивали с помощью фотоаппарата с функцией ночного видения.

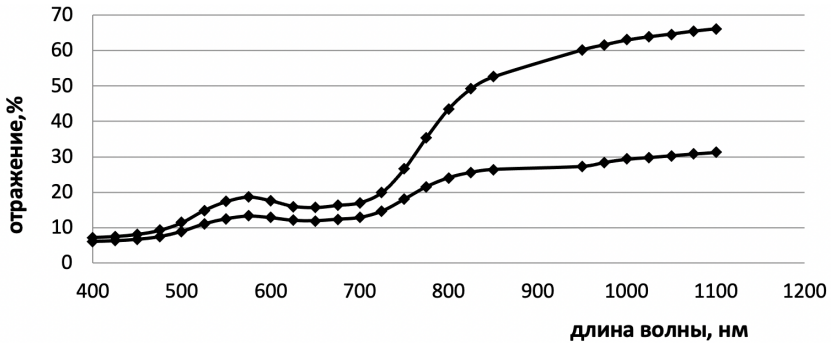


Рисунок 2 — Спектральные характеристики окрасок пигментом хаки: верхняя кривая – исходный цвет; нижняя – с поверхностной модификацией полимерной композицией

Анализ спектральных кривых показал, что отражение в ИК-области снизилось с 65% до 30%, а значит, текстильный материал после модификации получил маскировочный эффект в ночное время суток. Проведены исследования по модификации напечатанных под камуфляж образцов различной гаммы оттенков (серо- голубой, хаки, желто-коричневой и др.) на полиэфирных тканях и построены цветовые охваты в колористической системе CMYK [4].

Полученные результаты актуальны и имеют прикладное значение при производстве текстильных материалов с комплексом функциональных свойств: маскирующих и водо-, маслоотталкивающих.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Razouvaev A. Russia. CIS. Baltics. Textile Industry. Sulphur Dyes. Sulphur Dyes Bulletin Marketing No.5, Clariant Productos SA., 1998, 109-113.
2. Зимнуров А.Р., Козлова О.В., Одинцова О.И. Современное состояние и перспективы развития технологии получения текстиля с ИК-ремиссией //Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. 2020. Т. 50. № 4. С. 40-44.
3. Санжеева Е.Б., Одинцова О.И, Козлова О.В. Современные достижения в области применения водных дисперсий акриловых полимеров в производстве текстиля //Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2022. № 1 (397). С.197-200.
4. Гришин Р.А., Зимнуров А.Р., Санжеева Е.Б., Козлова О.В., Одинцова О.И. Полимерное покрытие для придания текстильным рисункам эффекта ИК-ремиссии // Российский химический журнал. 2022. №. 2. Том LXVI. С. 28-32

УДК 664.97, 664.959.5 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-126-129

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕНЫ ЖЕЛАТИНА ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ РЫБЫ КАК ОБЪЕКТА ИНФРАКРАСНОЙ СУШКИ
STUDY OF FOAM STRUCTURE CHARACTERISTICS OF GELATIN FROM FISH PROCESSING WASTE AS AN OBJECT OF INFRARED DRYING

Николай Павлович Дяченко*, Юрий Александрович Максименко, Эдуард Павлович Дяченко*****
Nikolay P. Dyachenko*, Yuri A. Maksimenko, Eduard P. Dyachenko*****

** Филиал компании «Шлюмберже лоджелко, Инк.», Россия, Усть-Кут*
**Branch of Schlumberger Logelco, Inc., Russia, Ust-Kut*
(e-mail: amed-nauka@yandex.ru)
***Астраханский государственный технический университет, Россия, Астрахань*
***Astrakhan state technical university, Russia, Astrakhan*
****Институт медицинских материалов, Россия, Москва*
****Institute of medical materials, Russia, Moscow*

Аннотация: Исследованы пенообразующая способность, кратность пены и плотность вспененных растворов желатина, произведенного из отходов переработки рыбы (чешуи промысловых (частиковых) и прудовых рыб: сазан, белый амур, карп, толстолобик). Путем аппроксимации эмпирических данных получены зависимости указанных характеристик от концентрации сухих веществ в продукте. На основе эмпирических данных построена диаграмма зависимости вспениваемости продукта от его температуры.

Abstract: The foaming ability, foam expansion rate and density of foamed solutions of gelatin produced from fish processing waste (scales of commercial (partial) and pond fish: carp, grass carp, carp, silver carp) were studied. By approximating empirical data, the dependences of these characteristics on the concentration of dry substances in the product were obtained. Based on empirical data, a diagram of the dependence of the foaming ability of the product on its temperature was constructed.

Ключевые слова: пеносушка, желатин, инфракрасный энергоподвод, вспениваемость, кратность, плотность, отходы рыбопереработки.

Keywords: drying, gelatin, infrared energy supply, foaming ability, multiplicity, density, fish processing waste.

Желатин является одним из наиболее востребованных продуктов в различных отраслях пищевой и химической промышленности, экологически безопасен и вырабатывается только из натуральных материалов, в том числе - отходов переработки рыбы, которые являются перспективным источником сырья для производства желатина.

Заключительным, наиболее энергоемким технологическим процессом производства сухого желатина является обезвоживание (сушка). Процесс сушки также определяет качество сухого продукта. Вместе с тем для выбора рационального способа влагоудаления, разработки режимов процесса, необходимо комплексное исследование продукта, включая его структурно-механические свойства [1-4].

Целью настоящих исследований являлось определение структурно-механических характеристик пен растворов желатина из отходов переработки рыбы в рамках комплексного исследования желатина как объекта инфракрасной пеносушки. В частности, определены пенообразующая способность $V_п$, кратность β и плотность $\rho_п$ вспененных растворов желатина в зависимости от концентрации сухих веществ в продукте C, кг/кг.

Концентрация сухих веществ вспениваемого раствора C, кг/кг и температура T, К пены являются основными влияющими на вспениваемость, кратность и плотности пены параметрами [4, 5]. Исследование $V_п$, β и $\rho_п$ осуществлялось для диапазона $C_н$ = 0,15…0,35 кг/кг. Указанные пределы значений концентрации соответствуют аналогичным значениям концентраций поступающего на сушку продукта. Температура приготовления вспененного раствора варьировалась в пределах T = 298 – 323 K. Границы температуры определены эмпирически.

Исследования проводились с использованием лабораторного оборудования ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет». Для проведения исследований желатиновый бульон (раствор) готовился по методике [6] из чешуи промысловых (частиковых) и прудовых рыб (сазан, белый амур, карп, толстолобик), полученной при разделке. Растворы желатина вспенивались при начальной температуре T = 323 К, которая в процессе вспенивания снижалась путем остывания до температуры формирования и стабилизации пены $T_к$: $T_к$ = 298 К при C=0,15 кг/кг, $T_к$ =303 К при C=0,25 кг/кг и $T_к$ = 308 К при C=0,35 кг/кг. В указанных пределах значений температуры достигалась максимальная вспениваемость продукта (рисунок 1). При $T < T_к$ вспениваемый раствор трансформируется в высоковязкий гель, теряя свойства жидкости, что препятствует вспениванию. При $T > 323$ К вследствие снижения поверхностно-активных свойств продукта практически прекращалось образование пены, насыщение раствора воздухом.

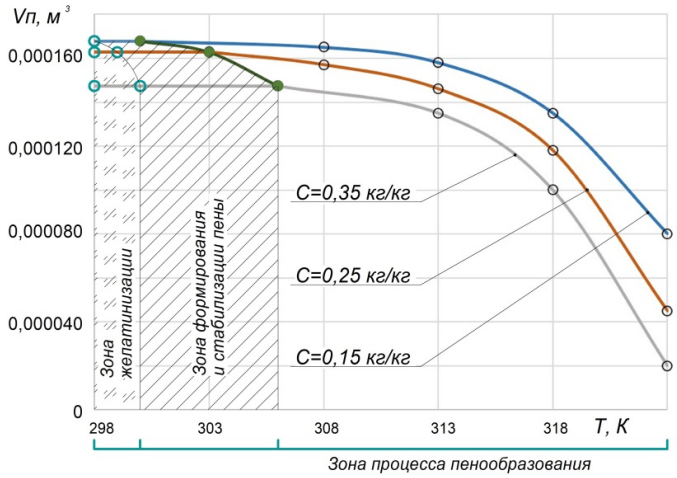


Рисунок 1 — Диаграмма зависимости вспениваемости продукта $V_п$, м^3 от температуры раствора желатина T, К

В качестве экспериментальных образцов продукта использовались растворы желатина с концентрацией сухих веществ $C_н$ = 0,15; 0,25 и 0,35 кг/кг. Расчет количества сухого продукта,

необходимого для образования раствора с требуемой концентрацией сухих веществ осуществлялся по формуле:

$$m_{пр} = \frac{m_в \cdot C_н}{C_х - C_н} \quad (1)$$

где $m_{пр}$ - масса порошка желатина, кг; $m_в$ - масса дистиллированной воды, кг; $C_н$ - желаемая доля сухих веществ в получаемом продукте, кг/кг; $C_п$ - доля сухих веществ в порошке желатина, кг/кг.

Далее растворы желатина вспенивались методом перемешивания до образования пены максимального объема $V_п$ [4]. Объемы исходного $V_ж$, м^3 и вспененного $V_п$, м^3 растворов желатина замерялись мерным стаканом, температура продукта T регистрировалась подключаемой к мультиметру термопарой.

Кратность пены β, м^3/м^3 определяли по формуле:

$$\beta = \frac{V_п}{V_ж} \quad (2)$$

Плотности вспененных $\rho_п$, кг/м^3 растворов желатина определялась пикнометрическим методом путем измерения массы известного объема исследуемого продукта [4]. Масса вспененного $m_п$, кг раствора замерялась аналитическими весами Adventurer OHAUS AR3130. Плотность вспененных растворов $\rho_п$, кг/м^3 определялась по формуле:

$$\rho_п = \frac{m_п}{V_п} \quad (3)$$

.Проведено по три опыта по определению зависимости $V_п$, м^3, кратности β и плотности $\rho_п$, кг/м^3 вспененных растворов желатина от концентрации сухих веществ в продукте $C_н$, кг/кг, каждый опыт для повышения точности измерений повторялся три раза. В итоге проведения экспериментальных исследований получены значения $V_п$, β и $\rho_п$ при различной $C_н$ для T = 298К (экспериментальные зависимости характеристик приведены на рисунке 2). С целью математического описания экспериментальные данные аппроксимированы и получены функциональные зависимости $V_п = f(C)$, $\beta = f(C)$ и $\rho_п = f(C)$, при этом величина достоверности аппроксимации составляла R^2=0,999:

$$V_п = -0{,}000518 \cdot C^2 + 0{,}000157 \cdot C + 0{,}000156;$$
$$\beta = -5{,}1791 \cdot C^2 + 1{,}5671 \cdot C + 1{,}5594; \quad (4)$$
$$\rho_п = 4{,}299 \cdot C^2 - 1{,}471 \cdot C + 0{,}716.$$

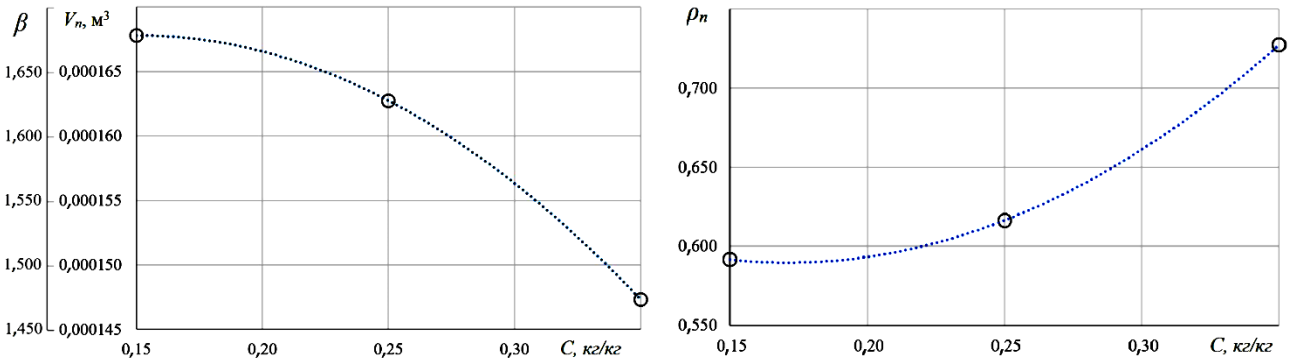


Рисунок 2 — Экспериментальные зависимости пенообразующей способности $V_п$, кратности β и плотности $\rho_п$ раствора желатина от концентрации C (о) и их аппроксимирующие функции (...)

Выводы

Проведено экспериментальное исследование пенообразующей способности V_n, кратности пены β и плотности ρ_n вспененных растворов желатина, произведенного из отходов переработки рыбы (чешуи промысловых (частиковых) и прудовых рыб: сазан, белый амур, карп, толстолобик). Путем аппроксимации эмпирических данных получены зависимости указанных характеристик от концентрации сухих веществ в продукте. На основе эмпирических данных построена диаграмма зависимости вспениваемости продукта V_n, м^3 от его температуры T, К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рогов И.А., Забашта А.Г., Казюлин Г.П. Технология мяса и мясных продуктов: учебн.: в 2-х кн. М.: Колос С, 2009. Кн. 2: Технология мясных продуктов. 711 с.
2. Koen Egberts. Gelatin Drying Technology (Gelatin Dryer). URL: http://gelatin.nl/home (дата обращения: 10.05.2019).
3. Макаров А.В., Максименко Ю.А., Дяченко Э.П. Исследование конвективно-радиационной сушки вспененного желатинового бульона из отходов переработки рыбы // Техника и технология пищевых производств. 2019. Т. 49, № 4. С. 594–603.
4. Алексанян И.Ю., Буйнов А.А. Высокоинтенсивная сушка пищевых продуктов. Пеносушка. Теория. Практика. Моделирование. Астрахань: Изд-во Астрахан. гос. техн. ун-та, 2004. 380 с.
5. Тихомиров В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. М.: Высш. школа, 1985. 544 с.
6. Пат. 2722210 Рос. Федерация, МПК C09H 1/00. Способ получения рыбного желатина / Якубова О.С., Бекешева А.А.; заявл. 16.12.2019; опубл. 28.05.2020, Бюл. № 16.

УДК 677.027.514 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-129-131

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
SPECTROPHOTOMETRIC STUDY SYNTHETIC MATERIALS

Ольга Витальевна Козлова, Маргарита Владимировна Раскачнова, Мария Николаевна Ионкина
Olga V. Kozlova, Margarita V. Raskachnova, Maria N. Ionkina

Ивановский государственный химико-технологический университет
Россия, Иваново
Ivanovo State University of Chemical Technology, Russia, Ivanovo
(e-mail: ovk-56@mail.ru)

Аннотация: Работа посвящена разработке методического подхода к экспертной оценке синтетических текстильных материалов. Использован спектрофотометрический метод анализа, который является удобным инструментом для установления структурных различий и свойств волокон синтетической природы.

Abstract: The work is devoted to the development of a methodological approach to the expert assessment of synthetic textile materials. The spectrophotometric method of analysis was used, which is a convenient tool for establishing the structural differences and properties of fibers of a synthetic nature.

Ключевые слова: синтетические волокна, ИК-спектрофотометрия ткани, экспертиза волокон, экспертиза тканей.

Keywords: synthetic fibers, IR spectrophotometry of fabric, fiber examination, fabric examination.

Экспертная оценка текстильных материалов и волокон, прежде всего, начинается с определения волокнистого состава ткани. Существуют стандартные подходы к решению этих задач, которые регламентированы нормативными документами – ГОСТами на методы исследований. Наиболее часто используются химические методы идентификации волокон. Однако бывают случаи, когда необходимо быстро и надежно проверить качественный состав волокнистых материалов. В этом случае ИК–спектроскопия является уникальным инструментом для установления фундаментальных характеристик строения и свойств молекулярных соединений, определяемой их природой и системой внутри– и межмолекулярных взаимодействий.

Одним из больших преимуществ инфракрасного обследования является то, что полученный спектр определяется, главным образом, по химическому составу волокна и, в общем, является менее зависимым от физического строения, изменчивость которого может повлиять на результаты, полученные при окрашивании, определении растворимости и других физических методов, используемых для идентификации волокон. А там, где имеется ограниченное количество пробы (например, криминалистические цели), ИК-спектроскопия является самым незаменимым анализом.

ИК-спектры поглощения измеряются либо с помощью дисперсионного двулучевого (дифракционного) спектрофотометра или спектрофотометров с преобразованием Фурье, регистрирующих цифровую интерферограмму, которая последовательно преобразуется компьютером в узнаваемый ИК-спектр.

Целью настоящей работы явилось спектроскопическое исследование структурных особенностей синтетических волокон и тканей – полиэтилентерефталатных (полиэфир), полиамидных, полиакрилонитрильных, полипропиленовых.

Спектральный анализ образцов проводился путем исследования проб на отражение, различных волокон, выделенных из исследуемых тканей. Полученные спектры (рисунки 1-3) для полипропиленового, полиамидного и полиэфирного волокон явились базой для дальнейших исследований, они систематизированы по характеристическим пикам (табл.1).

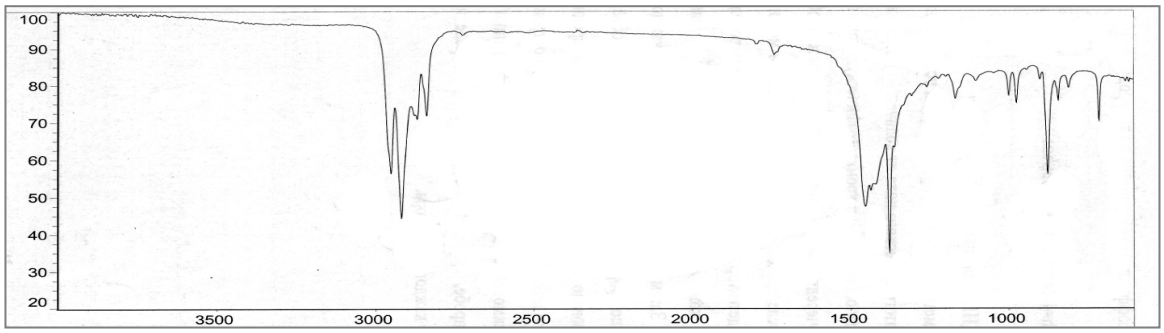


Рисунок 1 — Спектр отражения полипропиленового волокна

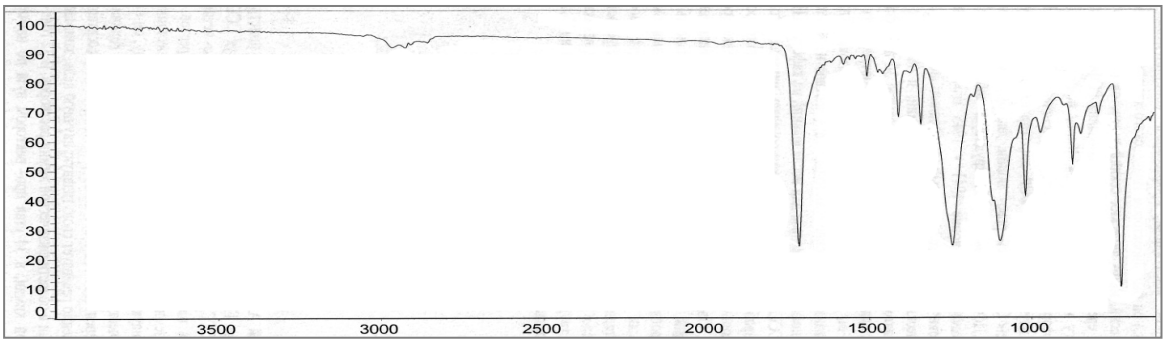


Рисунок 2 — Спектр отражения полиэфирного волокна

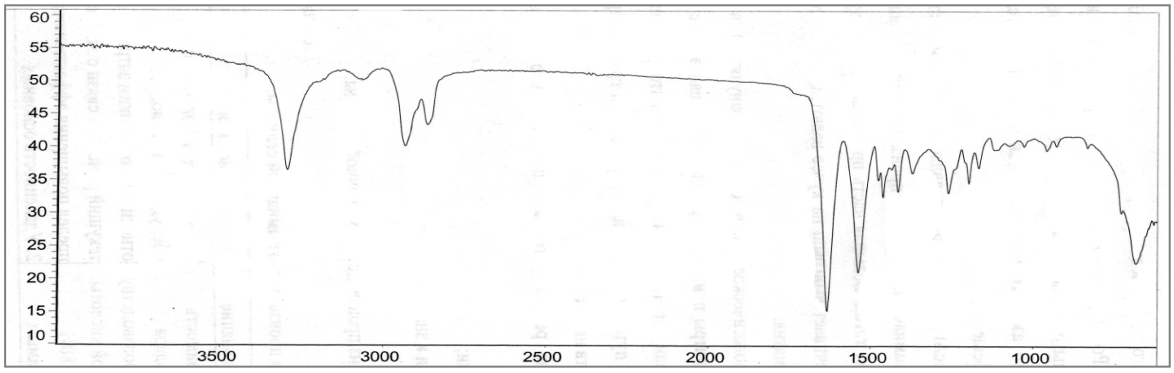


Рисунок 3 — Спектр отражения полиамидного волокна

Таблица 1 – Характеристические пики синтетических волокон

Характеристические пики, см$^{-1}$	
1166,94, 1450,37, 1544,07, 1735,07, 2242,44, 2924,51 2933,96, 3071,95, 3295,29	Полиамиды
712, 841, 874, 973, 997, 1167, 1249, 1376, 1452, 1742, 799, 2719, 2838, 2868, 2917, 2950	Полипропилены
722, 793, 872, 972, 1017, 1095, 1175, 1241, 1339, 1408, 1505, 1579, 1713, 2855, 2900, 2969	Полиэфиры

Для идентификации соединения или определения типа замещения используют не только характерные полосы поглощения, но и целые участки спектра, имеющие характерный вид с учетом всех полос и распределения интенсивности в данной области. Это может относиться как к основным частотам, так и к обертонам и составным частотам. [1].

Как можно видеть из данных таблицы наблюдается ряд отличий, которые позволяют идентифицировать синтетические волокна и/или сравнить их с аналогами.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лирова Б. И., Русинова Е.В. Анализ полимерных композиционных материалов: учеб. Пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. унта, 2008.187 с.

УДК 66.063.94 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-132-134

РЕГЕНЕРАЦИЯ ОТРАБОТАННОГО ТРАВИЛЬНОГО РАСТВОРА
REGENERATION OF SPENT PICKLING SOLUTION

Мария Витальевна Кротова*, Александр Александрович Поворов*, Александр Геннадьевич Липин, Андрей Александрович Липин****
Mariya V. Krotova*, Aleksandr A. Povorov*, Aleksandr G. Lipin, Andrey A. Lipin****

** ООО «Баромембранная технология», Россия, Владимир*
** LLC "Baromembrane technology", Russia, Vladimir*
(e-mail: sec02@vladbmt.ru)
*** Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново*
*** Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Russia, Ivanovo*
(e-mail: lipin_aa@isuct.ru)

Аннотация: Рассмотрена технологическая система регенерации отработанного травильного раствора, содержащего кроме непрореагировавшей соляной кислоты хлористое железо.

Abstract: The technological system of the spent pickling solution regeneration is considered. The pickling solution contains ferric chloride in addition to unreacted hydrochloric acid.

Ключевые слова: соляная кислота, травильный раствор, регенерация, сульфат железа.
Keywords: hydrochloric acid, pickling solution, regeneration, iron sulfate.

При выпуске ряда изделий на металлообрабатывающих предприятиях осуществляется операция солянокислого травления углеродистых сталей. В результате этого происходит накопление отработанного травильного раствора, содержащего соли хлористого железа $FeCl_2$, соли хлорного железа $FeCl_3$ и непрореагировавшую соляную кислоту HCl [1, 2]. Разработка технологической системы, позволяющей возвратить соляную кислоту в технологический цикл, является актуальной задачей.

Основные технологические стадии процесса регенерации отражает схема, представленная на рисунке 1. Отработанный травильный раствор солянокислого травления поступает в приемную емкость поз. Е0, откуда насосом Н0 направляется на стадию электрохимического восстановления. Перед подачей в электролизёр поз. ЭЛ отработанный травильный раствор солянокислого травления проходит очистку от свободных нефтепродуктов и взвешенных (твердых) веществ (данные стадии на схеме не показаны).

В электролизере под воздействием напряжения постоянного тока, подаваемого с выпрямительного агрегата поз. ВАК на электроды электролизера, происходит катодное восстановление трехвалентного железа до двухвалентной формы. Электролитическая ячейка состоит из 3-х камер: анодной, катодной и диэлюатной (средней). В катодную камеру подается диэлюат после предыдущего цикла электролиза, в анодную камеру – раствор серной кислоты, в диэлюатную камеру – исходный отработанный солянокислый травильный раствор. Катодная и анодная камеры отделены от диэлюатной камеры анионообменной и катионообменной мембранами соответственно. В катодной камере находится катод - пластина из свинца, соединенная шинопроводом с отрицательным полюсом выпрямителя постоянного тока. Анод, представляет собой пластину из титана с покрытием из оксида иридия (ОИТА), подсоединенную шинопроводами к положительному полюсу выпрямителя постоянного тока. В данном процессе электроды нерастворимы и подлежат периодической замене в связи с уменьшением толщины металла, а также анодного покрытия.

Под действием напряжения постоянного тока, начинают протекать электродные реакции диссоциации воды, в результате происходит выделение водорода на катодах и кислорода на анодах.

$$\text{катод (-): } 2H_2O + 2e \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$$
$$\text{анод (+): } 2H_2O - 4e \rightarrow O_2\uparrow + 4H^+$$

На катоде, кроме реакции выделения водорода, происходит реакция восстановления катионов железа:

$$\text{катод (-): } Fe^{3+} + e = Fe^{2+},$$

в результате чего происходит катодное восстановление трехвалентного железа до 2-х валентной формы.

Электролизёр для электровосстановления трёхвалентного железа в солянокислой среде содержит анодный узел, отделённый от катодного пространства кислотостойкой катионообменной мембраной. Анолитом является раствор 4-5% H_2SO_4. В процессе электролиза на аноде выделяется только кислород. С учетом гидратации выделяющегося на аноде кислорода, а также ионов водорода, электромигрирующих в диэлюатную камеру, в камеру анолита периодически вводится обессоленная вода с целью поддержания требуемой концентрации серной кислоты.

Ионы гидроксония электромигрируют через катионообменную мембрану из камеры католита в диэлюатное пространство, образуя соляную кислоту с хлорид-ионами, электромигрирующими из катодной камеры. Суммарно полный процесс электровосстаноления и электроокисления выражается уравнением:

$$2FeCl_3 + H_2O = 1/2\ O_2 + 2FeCl_2 + 2HCl.$$

Таким образом, электролизер позволяет, во-первых, восстановить трехвалентное железо до двухвалентного, и, во-вторых, не снижает общее содержание хлоридов в отработанном травильном растворе.

Образующиеся при электролизе воды: водород – на катоде и кислород - на аноде удаляются из электродных камер по отдельным газовым коллекторам и направляются через вентиляционные отсосы, в вытяжную вентиляцию.

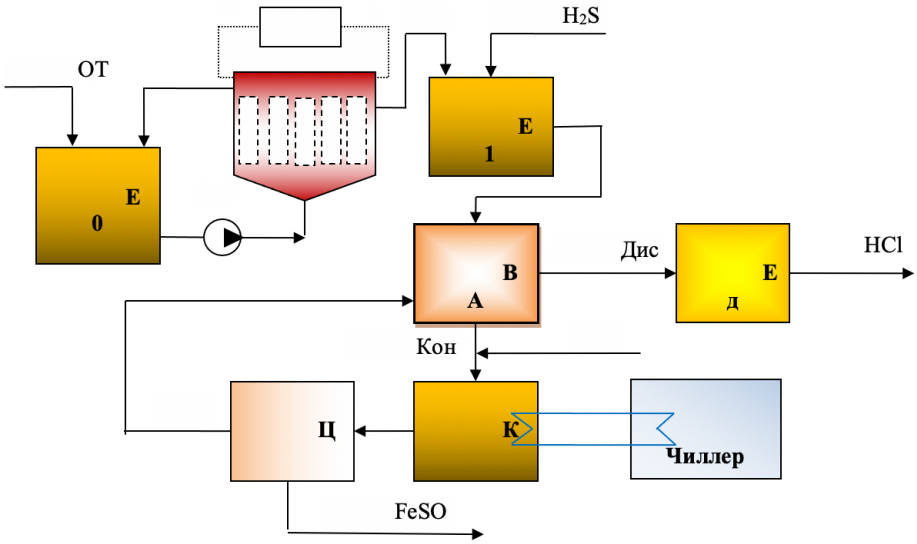


Рисунок 1 — Принципиальная схема установки регенерации отработанного травильного раствора

Далее раствор из катодной камеры электролизера поз. ЭЛ (католит) направляется на узел выпаривания, а диэлюат повторно перерабатывается в электролизере с восстановлением железа до двухвалентной формы.

Установка выпаривания поз. ВА представляет собой испаритель реакторного типа с мешалкой и рубашкой. Обогрев испарителя осуществляется насыщенным водяным паром от парогенератора, подаваемым в рубашку испарителя. В испарителе выпарного аппарата создаётся разрежение -0,9 атм с помощью вакуумного насоса и происходит нагрев ОТР до температуры кипения (~ 90°С). Первоначально испаритель заполняется исходным раствором из емкости поз. Е1 до верхнего уровня (заполнение осуществляется за счет разрежения в

системе), в рабочем режиме подкачка исходного раствора осуществляется с помощью вакуума. Затем включается парогенератор и мешалка испарителя. Пар начинает поступать в рубашку испарителя. Процесс выпаривания осуществляется в циклическом режиме с подпиткой исходного раствора в испаритель: как только уровень раствора снижается, в испаритель автоматически поступает исходный раствор и заполняет его до верхнего уровня и т.д. Рабочий цикл выпаривания повторяется до тех пор, пока концентрат в испарителе не достигнет нужного солесодержания.

Отвод паровой фазы (пары HCl) – непрерывный через штуцер с каплеотбойником. Азеотропная смесь из испарителя поступает в теплообменник-конденсатор, где конденсируется и охлаждается до температуры 30 ºС. Охлаждающим агентом в теплообменнике поз. ТО является оборотная вода предприятия с параметрами +25/+30 °С. Выделяющаяся соляная кислота после конденсации и охлаждения собирается в емкости Ед и направляется в производство в ванны травления. Регенерированная соляная кислота (дистиллят установки выпаривания) имеет концентрацию порядка 22-23% и при необходимости укрепляется товарным продуктом (36% соляной кислотой).

Упаренный кубовый продукт сливается из испарителя в кристаллизаторы поз. К, куда дополнительно подаётся необходимое для кристаллизации железного купороса количество обессоленной воды. Метод извлечения семиводного сульфата железа из его растворов основан на понижении растворимости сульфата железа при снижении температуры. Работа кристаллизаторов поз. К предусмотрена в циклическом режиме и включает в себя следующие операции: заполнение кристаллизатора, охлаждение суспензии до температуры 5°С, опорожнение кристаллизатора при подаче суспензии на разделение в центрифугу поз. Ц. Охлаждение суспензии происходит в заполненном кристаллизаторе при работающей мешалке и подаче охлаждающего агента в рубашку кристаллизатора. В качестве хладагента используется раствор этиленгликоля, подаваемый от чиллера поз. Ч.

После охлаждения суспензии осуществляется её подача в центрифугу с целью отделения кристаллогидрата сульфата железа $FeSO_4 \times 7H_2O$ от маточника. Фугат – осветленный солевой раствор – отделяется от кристаллов железного купороса и возвращается в емкость поз. Е1. С целью удаления свободной серной кислоты с поверхности кристаллов образовавшегося железного купороса осуществляется кратковременная промывка соли непосредственно в центрифуге поз. Ц путём подачи охлаждённой обессоленной воды. Загрязнённая промывная вода также направляется в емкость поз. Е1.

Твёрдый (кристаллический) осадок товарного продукта сульфата железа, соответствующий требованиям ГОСТ 6981-94, влажностью порядка 5% выводится из центрифуги поз. Ц на установку затаривания и расфасовывается в герметичные контейнеры типа биг-бэг.

Таким образом, предложена технологическая схема установки регенерации отработанного травильного раствора, позволяющая получить соляную кислоту с концентрацией до 26% и товарный сульфат двухвалентного железа, удовлетворяющий требованиям ГОСТ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левинский М.И., Мазанко А.Ф., Новиков И.Н. Хлористый водород и соляная кислота. М.: Химия, 1985. 160 с.
2. Аксенов В.И. Травильно-регенерационные комплексы. - М.: Теплотехник, 2006.

УДК 66.047.41 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-135-137

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА СУШКИ БИОМАССЫ
INVESTIGATION OF THE DRYING KINETICS OF BIOMASS

Марина Сергеевна Косованова, Надежда Алексеевна Орлова,
Екатерина Игоревна Демидова, Андрей Александрович Липин
Marina S. Kosovanova, Nadezhda A. Orlova, Ekaterina I. Demidova, Andrey A. Lipin

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново
Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Russia, Ivanovo
(e-mail: lipin_aa@isuct.ru)

Аннотация: приведены результаты экспериментального исследования свойств биомассы как объекта сушки и кинетики её конвективной сушки в лабораторных условиях.

Abstract: The results of experimental study of the properties of the biomass as an object of drying and the kinetics of its convective drying in laboratory conditions were shown.

Ключевые слова: биомасса, кинетика сушки, кривая сушки.

Keywords: biomass, the drying kinetics, the drying curve.

Белковые добавки (БД) используются в качестве компонента комбикормов и белкововитаминных добавок в животноводстве, птицеводстве и рыбоводстве [1]. Финальной стадией производства БД является сушка биомассы [2]. Процесс сушки во многом определяет качество готового продукта и энергетические затраты на его производство [3]. Для выбора способа сушки биомассы и расчета сушильного оборудования необходимо знать информацию об этом материале как объекте сушки. Эти сведения можно получить путём изучения кинетики сушки материала.

В работе исследовался процесс конвективной сушки биомассы на установке лабораторного масштаба. Объект сушки представлял собой водную суспензию с начальной относительной влажностью 0,85. Эксперименты проводились по следующей методике. Биомасса наносилась на твердые подложки площадью S=0,0035 м^2, толщина слоя варьировалась и составляла 0,2; 0,4; 0,8 мм. В сушильную камеру помещались два образца: один размещался на чаше весов, а второй рядом, и в нём закреплялась термопара для измерения температуры материала. В опытах изменялась температура воздуха в сушильной камере. Сушка проводилась до достижения постоянного веса образца.

Кинетические кривые процесса сушки биомассы представлены на рис. 1 и 2. На этих кривых четко прослеживаются периоды прогрева, постоянной скорости сушки и убывающей скорости сушки. Общей тенденцией для всех кинетических кривых является продолжительный период прогрева. Зависимость изменения относительной влажности и температуры материала во времени от температуры сушки при начальной толщине слоя биомассы 0,2 мм показана на рис. 1. С увеличением температуры сушильного агента увеличивается значение площадки температуры мокрого термометра, скорость сушки увеличивается, продолжительность площадки температуры мокрого термометра и общее время сушки уменьшаются. Первая критическая влажность $U_{кр1}$ составляет 0,39.

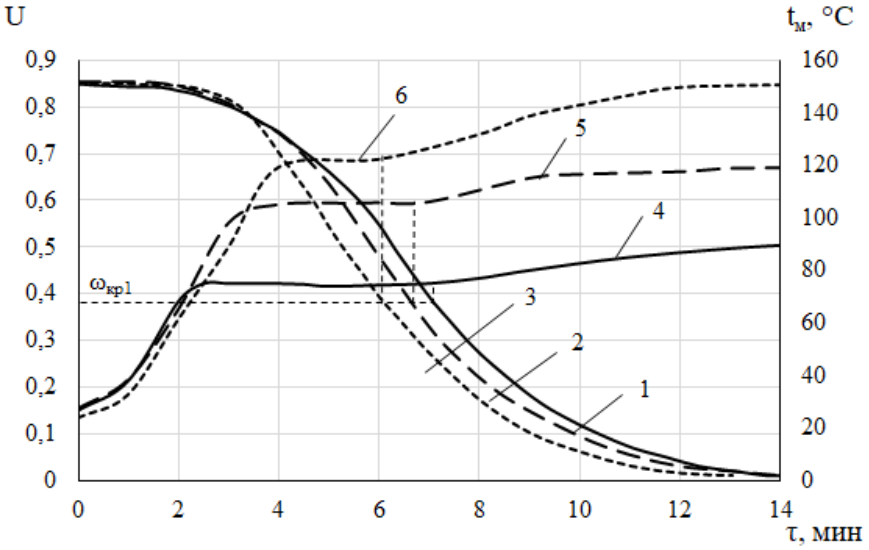


Рисунок 1 — Изменение относительной влажности (1, 2, 3) и температуры (4, 5, 6) материала во времени при толщине слоя 0,2 мм и различных температурах сушки: 1, 4 – 90 °C; 2, 5 – 120 °C; 3, 6 – 150 °C

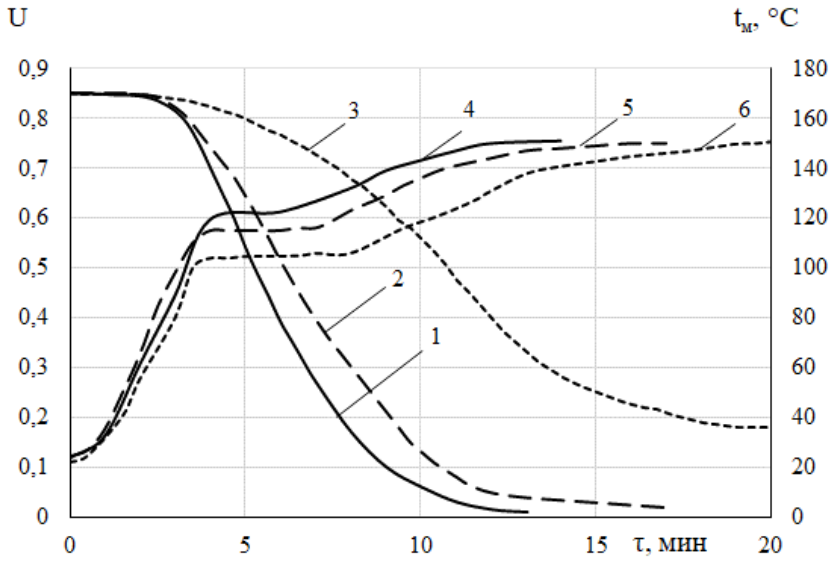


Рисунок 2 — Изменение относительной влажности (1, 2, 3) и температуры (4, 5, 6) материала во времени при температуре сушки 150 °C и различных толщинах слоя: 1, 4 – 0,2 мм; 2, 5 – 0,4 мм; 3, 6 – 0,8 мм

Во второй серии опытов изменялась толщина слоя материала, а сушка велась при одинаковой температуре 150 °C (см. рис. 2). Уменьшение толщины слоя позволяет сократить время сушки и достичь низких значений остаточной влажности материала. С увеличением толщины слоя возрастает продолжительность второго периода сушки, в котором удаляется связанная влага. Таким образом, возрастает влияние внутреннего влагопереноса на процесс сушки биомассы. При толщине 0,8 мм на поверхности высушиваемого образца образуется толстая корка, которая препятствует испарению влаги из глубины материала, поэтому наблюдается большое остаточное влагосодержание. На температурных кривых наблюдается ярко выраженная площадка температуры мокрого термометра, продолжительность которой увеличивается с увеличением толщины слоя биомассы.

На рис. 3 показана кривая скорости сушки, полученная при температуре 150 °C и

толщине слоя материала 0,2 мм. Во второй период (период убывающей скорости) эта кривая имеют точку перегиба – вторую критическую влажность $\omega_{кр2}$=0,3 кг/кга.с. или $U_{кр2}$=0,23. Форма кривой сушки до этой точки вогнутая, а после неё – выгнутая, что соответствует типу 5 по классификации типов кривых скорости сушки, предложенной А.В. Лыковым.

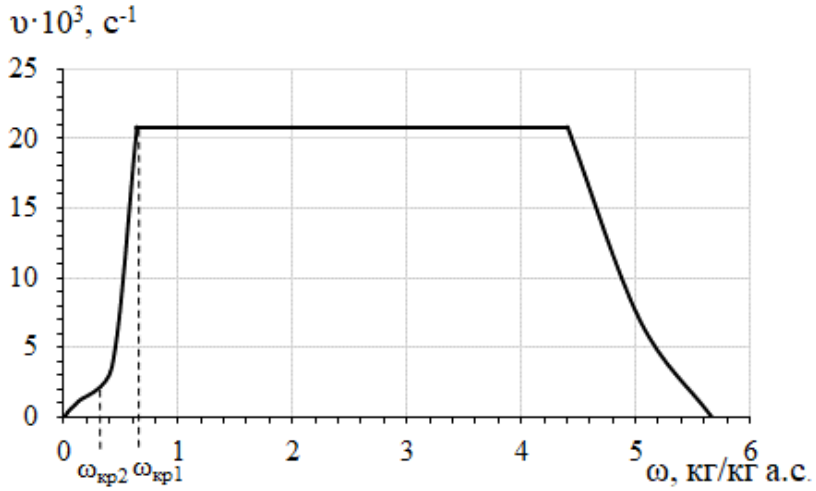


Рисунок 3 — Кривая скорости сушки

Выводы

Проведено экспериментальное исследование кинетики конвективной сушки биомассы при различных температурах сушильного агента и толщинах слоя материала. Установлено, что при сушке в тонком слое процесс протекает преимущественно в первом периоде, когда удаляется свободная влага. С увеличением толщины слоя биомассы возрастает влияние внутреннего влагопереноса и на скорость процесса влияют как внутреннее, так и внешнее диффузионные сопротивления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пашкова Л. А., Некрасов Р.В. Роль протеинового питания в животноводстве // Новости науки в АПК. 2019. № 3(12). С. 249-253.
2. Сон О. М., Скуртол И. А, Текутьева Л. А., Разумова Ю. В. Компактные технологические линии производства кормовых белков // Естественные и технические науки. 2018. № 12(126). С. 298-304.
3. Лыков А. В. Теория сушки. М.: Энергия, 1968. 472 с.

УДК 66.02 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-138-141

ТЕПЛОПЕРЕНОС В СТЕКЛОПЛАСТИКЕ, ИСПОЛЬЗУЕМОМ ДЛЯ СОЗДАНИЯ УСТРОЙСТВА В ЦЕЛЯХ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЛАНДШАФТНОГО ПОЖАРА
HEAT TRANSFER IN FIBERGLASS TO CREATE A DEVICE TO PREVENT THE SPREAD OF LANDSCAPE FIRE

Алексей Николаевич Мальцев*, Александр Александрович Лазарев*, Мария Владиевна Торопова**
Alexey N. Maltsev*, Alexander A. Lazarev*, Maria V. Toropova**

**Ивановская пожарно – спасательная академия ГПС МЧС России, Россия, Иваново*
**Ivanovo Fire and Rescue Academy of the Ministry of Emergency Situations of Russia, Russia, Ivanovo*
(e-mail: malec-37@mail.ru, kgn@edufire37.ru)
***Ивановский Государственный политехнический университет, Россия, Иваново*
*** Ivanovo State Polytechnic University, Russia, Ivanovo*
(e-mail: mators@mail.ru)

Аннотация: На основе теории теплопереноса получено уравнение для построения температурного поля во внутреннем слое стеклопластика. Авторами статьи проведены стендовые испытания трудногорючего материала в условиях воздействия постоянного теплового потока. Определена кинетика изменения температуры стеклопластика от времени нагрева образцов и потерю их массы, получено приближенное уравнение для описания этой зависимости с достаточной достоверностью.

Abstract: Based on the theory of heat transfer, an equation for constructing a temperature field in the inner layer of fiberglass is obtained. The authors of the article conducted bench tests of a difficult-to-burn material under the influence of a constant heat flow. The kinetics of the change in the temperature of fiberglass from the heating time of the samples and the loss of their mass are determined, an approximate equation is obtained to describe this dependence with sufficient reliability.

Ключевые слова: математическая модель, пожарная безопасность.
Keywords: mathematical model, fire safety.

По данным МЧС России в летний период 2023 года на территории Российской Федерации расположено 19032 объекта защиты, подверженных ландшафтным пожарам, из них 15569 объекта приходится на населенные пункты, что составляет 81,8 % от общего числа. Общая протяженность границы с лесным массивом составляет более 119 тысяч км [1]. С учетом этого и ряда проблемных вопросов при исполнении пункта 70 Правил противопожарного режима в Российской Федерации [2] возникает необходимость в разрешении освещенной проблемы путем создания конструкции противопожарной преграды из стеклопластика для защиты от ландшафтных пожаров. Один из вариантов создания подобной преграды предложен в Ивановской пожарно – спасательной академии ГПС МЧС России [3].

Процесс воздействия ландшафтного пожара на трудногорючий материал РСТ - 250 [4] может быть представлен на рисунке 1.

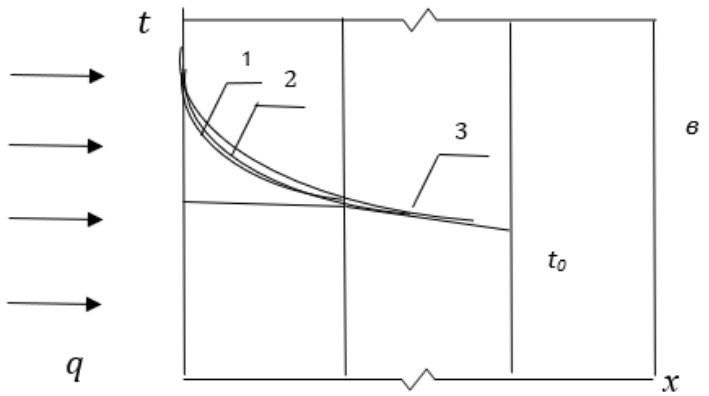


Рисунок 1 — Процесс изменения полей температур.

Плотность теплового потока определяется по формуле (1) [5]:

$$q_1 = \alpha_1 \, (T_1 - T_0) \quad (1)$$

где: α_1 - коэффициент теплоотдачи с 1-го слоя; T_1 – максимальная температура; T_0 – начальная температура.

Из рисунка 1 следует, что второй (стеклоткань) и третий слои (пластик), остаются с температурой t_0. В момент времени τ_1* (кривая 1) тепловая волна, вызванная постоянством воздействия плотности теплового потока q (кВт/м^2) на внешний слой пластика, достигает границы второго и третьего слоев [5].

Далее будет происходить более глубокое проникновение поля температур в трудногорючий материал РСТ – 250 [4], как показывают кривые 2 и 3 [6]. Температура третьего слоя остается при температуре t_0 до момента времени τ_2*, как тепловая волна дойдет до места, где стыкуются второй и третий слой. И так далее.

С учетом монографии [6] рассмотрим решение задачи теплопереноса в слое 2 с граничными условиями второго рода, которые характеризуют постоянство плотности теплового потока через границу II, и первого рода, характеризующие постоянство температуры на границе III. Пример данного оценочного расчета важен потому, что стеклоткань является негорючим материалом и сохраняет свою целостность после выгорания пластика с поверхности при высоких температурах.

Известно, что для решения краевой задачи при неравномерном распределение температур используется выражение [6]:

$$T(\bar{x}, Fo) = K_i \left[(1 - \bar{x}) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{8 \, cos(\mu_n \bar{x})}{\pi^2 n^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2}{4} Fo \right) \right] + \\ + \sum_{n=1}^{\infty} 2 \, cos(\mu_n \bar{x}) \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2}{4} Fo \right) \int_0^1 T_0(\xi) cos(\mu_n \xi) d\xi, \quad (2)$$

где K_i - Критерий Кирпичева

$$K_i = \frac{q \, \delta_1}{\lambda_п \; \Delta t_\delta} \quad (3)$$

Рассчитаем интеграл для уравнения (2) для внутреннего слоя стеклоткани изделия марки РСТ – 250 [4]:

$$J = \int_0^1 T_0(\xi) cos(\mu_n \xi) d\xi \quad (4)$$

Начальное значение температуры:

$$T_0(\xi) = T_0 \quad (5)$$

С учетом уравнения (2) начальное распределение температур для слоя стеклоткани представлено выражением:

$$T(\bar{x}, Fo) = K_i \left[(1 - \bar{x}) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{8\, cos(\mu_n \bar{x})}{\pi^2 n^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2}{4} Fo \right) \right] \quad (6)$$

При расчете по уравнению (3) критерия Кирпичева для слоя стеклоткани изделия марки РСТ – 250 [4] при естественной конвекции ($K_{iв}$) при нагреве от 28°С до 101°С [5] получено значение $1{,}7 \cdot 10^{-2}$. Число Фурье в рамках оценочного расчета для стеклопластика равно 177216.

Для значения числа Фурье определено число членов ряда на основании условия [6]:

$$\pi^2 n^2 Fo \geq 8 \Rightarrow n \geq \sqrt{\frac{8}{\pi^2 \cdot Fo}} = \sqrt{\frac{8}{3{,}14^2 \cdot 177216}} \approx 1 \quad (7)$$

Следовательно, уравнение (6) будет иметь вид:

$$T(\bar{x}, Fo) = K_i \left[(1 - \bar{x}) - \frac{8\, cos(\mu_n \bar{x})}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2}{4} Fo \right) \right] \quad (8)$$

Уравнение (8) описывает зависимость безразмерной температуры от толщины второго слоя стеклоткани, например, для изделия марки РСТ – 250 [5].

Для определения воздействия плотности теплового потока q (кВт/м^2) на исследуемый материал проведено стендовое испытание. С этой целью образцы трудногорючего стеклопластика квадратной формы по ГОСТ [7] подвергались лучистому тепловому потоку в течение 10 минут на испытательной установке [7], так как температура горения сухой травы при ландшафтном пожаре превышает 400°С и, следовательно, наибольшее тепловое воздействие достигается за счет излучения.

На рисунке 2 представлена кинетика изменения температуры с тыльной стороны РСТ – 250 при плотности теплового потока 14 кВт/м^2. Полученные эмпирические данные были проанализированы, проведена их аппроксимация, рассчитана величина коэффициента детерминации ($R^2 \leq 1$).

Из рисунка 2 видно, что зависимость T = f (m, τ) носит полиноминальный характер. В результате аппроксимации данных получено следующее уравнение:

$$T(m, \tau) = 2046{,}667 - 4007{,}883m + 90{,}34\tau + 2234{,}438m^2 - 80{,}072m - 0{,}743\tau^2 \quad (9)$$

где T – температура тыльной стороны исходного образца стеклопластика, °С, m – масса образца, τ – время воздействия теплового потока на образец, мин, 0 мин ≤ m, τ ≤ 10 мин. Коэффициент детерминации R^2 = 0,904. Погрешность аппроксимации уравнения (9) составляет не более 10 %.

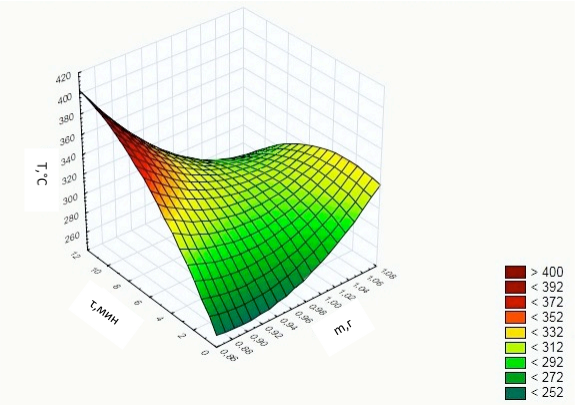


Рисунок 2 — Кинетика изменения температуры стеклопластика от времени нагрева и потери массы образцов стеклопластика.

Для описания зависимости кинетики изменения температуры в стеклопластике от времени нагрева и потери массы образцов стеклопластика проведена статическая обработка данных (рисунок 2). Полученные данные по результатам эксперимента обрабатывались с помощью программного пакета Statistica [8]. По результатам проведенного эксперимента и полученных данных можно прийти к выводу о достаточной надежности стеклопластика в исходном его состоянии, поскольку в результате воздействия плотности теплового потока 14 кВт/м^2 на экспонируемую поверхность. Предложенные уравнения (8) и (9) могут быть использованы для проведения оценочных расчетов при выборе стеклопластика для создания устройств в целях предотвращения распространения ландшафтного пожара.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сайт Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий [Электронный ресурс]: Режим доступа: https://mchs.gov.ru/.

2. Правила противопожарного режима в Российской Федерации, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 16.09.2020 № 1479 (ред. от 21.05.2021) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://ivo.garant.ru/#/basesearch/правила%20противопожарного%20режима:0.

3. Пат. 219622 U1 (RU), Российская Федерация, МПК A62C 2/06, A62C 3/02. Устройство для предотвращения распространения ландшафтного пожара / И.А. Малый, И.Ю. Шарабанова, А.Н. Мальцев, А.А. Лазарев, Д.Б. Самойлов; опубл. 28.07.2023, бюл. № 22.

4. Сайт Екатеринбургского завода изоляционных материалов [Электронный ресурс] // Рулонные стеклопластики: [сайт]. [2013-2023]. URL: https://www.zavod-izol.ru/catalog/k-167250-rulonnyye_stekloplastiki (дата обращения: 19.09.2023).

5. Лазарев А.А., Мальцев А.Н. О проблеме создания противопожарных преград для защиты от ландшафтных пожаров // Современные проблемы гражданской защиты. – 2022. – №. 4 (45). – С. 78 - 85.

6. Федосов С.В., Алоян Р.М., Ибрагимов А.М., Гнедина Л.Ю., Аксаковская Л.Н. Промерзание влажных грунтов, оснований и фундаментов. – М.: Издательство АСВ, 2005 – 277 с.

7. ГОСТ 30402 – 96. Материалы строительные. Метод испытания на воспламеняемость. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://internet-law.ru/gosts/gost/27731/.

8. Шафоростов, А.И. Возможности системы «Statistica quality control» при проведении научно-исследовательских работ / А.И. Шафоростов, А.В. Вытовтов, В.В. Шумилин // Проблемы обеспечения безопасности при ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций. – 2015. –Т. 2. № 1 (4). – С. 116-120.

УДК 677:536.2 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-142-145

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ НЕСТАЦИОНАРНЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ
MODIFIED NON-STATIONARY METHOD OF THERMAL CONDUCTIVITY MEASUREMENT

Леонид Иванович Жмакин, Николай Михайлович Шарпар
Leonid I. Zhmakin, Nikolai M. Sharpar

Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Россия, Москва
The Kosygin State University of Russia, Russia, Moscow
(e-mail: li_zhmakin@mail.ru; sharpar753@mail.ru)

Аннотация: В данной статье представлен метод измерения коэффициента теплопроводности материалов с использованием двух различных жидкостей. Этот метод позволяет успешно решить проблемы, связанные с контактными термическими сопротивлениями и измерением толщины образцов с неровной поверхностью. Методика представляет собой двухэтапный эксперимент, на первом этапе определяется эффективное тепловое сопротивление системы «образец-жидкость 1». На втором этапе опыта измерения проводятся с тем же образцом, но контактирующим с другой жидкостью. Анализ данных на различных этапах позволяет исключить необходимость определения толщины образца и жидкой прослойки, а также учесть влияние контактных сопротивлений. В статье представлена принципиальная схема измерительного устройства, описаны этапы эксперимента и математические выкладки, позволяющие однозначно определить коэффициент теплопроводности исследуемого материала. Методика может использоваться в различных областях науки и инженерии, где требуется измерение теплопроводности материалов.

Abstract: This paper presents a method for measuring the thermal conductivity coefficient of materials using two different fluids. This method successfully solves the problems related to contact thermal resistances and thickness measurement of samples with uneven surface. The technique is a two-stage experiment, in the first stage the effective thermal resistance of the sample-liquid 1 system is determined. At the second stage, measurements are carried out with the same sample, but it is in contact with another liquid. Data analysis at different stages allows to exclude the necessity to determine the thickness of the sample and the liquid layer, as well as to take into account the influence of contact resistances. The paper presents a schematic diagram of the measuring device, describes the stages of the experiment and mathematical calculations that allow to unambiguously determine the thermal conductivity coefficient of the material under study. The technique can be useful in various fields of science and engineering, where accurate measurement of the thermal conductivity of materials is required.

Ключевые слова: термические сопротивления, эффективное тепловое сопротивление, контактные эффекты, коэффициент теплопроводности, исследуемый материал.

Keywords: thermal resistances, effective thermal resistance, contact effects, thermal conductivity coefficient, material under study.

Измерение коэффициента теплопроводности материалов [1-3] является важной задачей в множестве научных и инженерных областей. Точность этих измерений чрезвычайно важна для понимания тепловых характеристик материалов и разработки новых технологий [4]. Однако при проведении измерений теплопроводности часто возникают проблемы, связанные с контактными термическими сопротивлениями [5] и измерением толщины образцов с неровной поверхностью.

В данной статье рассматривается модифицированный метод измерения, который позволяет успешно решить указанные проблемы. Этот метод предполагает использование двух различных жидкостей в контакте с исследуемым образцом. Путем анализа данных,

полученных на разных этапах эксперимента, можно исключить необходимость определять толщину образца и жидкой прослойки, а также учесть влияние контактных сопротивлений.

В статье представлена принципиальная схема измерительного устройства, описаны этапы экспериментов и математические выкладки, позволяющие однозначно определить коэффициент теплопроводности исследуемого материала. Важно отметить, что весь процесс исследования основан на предположении о справедливости закона об аддитивности тепловых сопротивлений, который рассматривается с учетом различных тепловых режимов.

Измерение коэффициента теплопроводности различных материалов стационарными методами является трудоемким процессом, требующим сложной экспериментальной аппаратуры и значительных временных затрат на создание установившегося температурного режима в образце. В связи с этим в области техники получили широкое распространение нестационарные методы измерения, в частности, методы регулярного теплового режима [2, 6-8]. Эти методы опираются на строгие теоретические основы, их применение в экспериментах отличается относительной простотой, при этом они обеспечивают приемлемую точность измерений для практических целей. Одним из важных преимуществ таких методов является то, что результаты экспериментов не зависят от начального теплового состояния образца и расположения в нем датчиков температуры.

Эти методы основаны на теории, которая предполагает, что решение дифференциального уравнения нестационарной теплопроводности для тела можно представить в виде сходящегося экспоненциального ряда. При этом, если мы рассматриваем достаточно большой интервал времени (обозначим его как τ) с момента начала процесса, то можно пренебречь всеми членами этого ряда, кроме первого, который имеет вид $A\exp(-m\tau)$

Такой параметр «m», который зависит от размеров тела, его теплофизических характеристик и коэффициента теплоотдачи (при граничных условиях третьего рода), называется темпом охлаждения. Его значение определяется экспериментально путем дифференцирования зависимости избыточной (относительно окружающей среды) температуры тела (обозначим её как ϑ) по времени в координатах $\ln\vartheta = f(\tau)$.

Исходя из величины этого темпа охлаждения, мы можем вычислить теплофизические характеристики материала. Важно отметить, что этот метод базируется на предположениях о постоянстве теплоемкости и теплопроводности тела (в определенном диапазоне изменения ϑ), о линейном характере распределения температуры внутри тела, а также о независимости коэффициента теплоотдачи от избыточной температуры.

Инструменты, использующие метод регулярного теплового режима, обычно калибруются с использованием материала с известным коэффициентом теплопроводности. В предшествующих исследованиях [8-10], в качестве такого материала часто использовался воздух. При анализе результатов калибровочных экспериментов, исходное уравнение методики обычно преобразуется в следующий вид:

$$\frac{\lambda}{\delta} = \frac{1}{R_{об}} = A \cdot m - k, \qquad (1)$$

где $R_{об}$ — термическое сопротивление образца (воздушного зазора), A и k –постоянные прибора.

Известно, что при измерениях коэффициента теплопроводности существуют значительные источники систематических ошибок. Один из таких источников - это контактные термические сопротивления [11], которые могут привести к неточным результатам. Дополнительной проблемой является измерение толщины тонких образцов с сильно неровной поверхностью, что также может вызвать погрешности в данных. Для устранения воздействия этих нежелательных факторов было предложено внести ряд модификаций в методику измерений. На рисунке 1 показана принципиальная схема измерительного устройства, которое предназначено для этой цели.

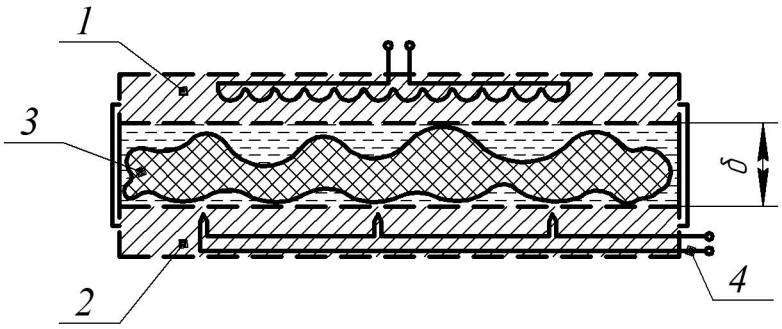


Рисунок 1 — Принципиальная схема измерительно устройства:
1 - электронагреватель; 2 - холодильник (тепловой сток); 3 - образец исследуемого материала; 4 - датчик температуры

Видно, что неровная поверхность образца материала 3 расположена в промежутке между нагревателем 1 и тепловым стоком 2. Размер зазора δ немного превышает максимальную толщину образца и может быть измерен с высокой точностью. Внутри этого зазора располагается образец и жидкость с известным коэффициентом теплопроводности.

Эксперименты разделяют на два этапа. На первом этапе определяют эффективное тепловое сопротивление для системы «образец-жидкость 1»

$$\frac{\delta}{\lambda_{эф1}} = \frac{\delta_1}{\lambda_{об}} + \frac{\delta_2}{\lambda_{ж1}}, \tag{2}$$

,на втором этапе выполняют измерения с использованием того же образца, однако он находится в контакте с другой жидкостью. В таком случае,

$$\frac{\delta}{\lambda_{эф2}} = \frac{\delta_1}{\lambda_{об}} + \frac{\delta_2}{\lambda_{ж2}}, \tag{3}$$

Ясно, что в этой ситуации $\delta = \delta_1 + \delta_2$. После проведения относительно небольших математических преобразований, уравнения позволяют однозначно определить коэффициент теплопроводности исследуемого материала

$$\lambda_{об} = \frac{\left(\frac{1}{\lambda_{ж1}} - \frac{1}{\lambda_{эф1}}\right) + \left(\frac{1}{\lambda_{эф2}} - \frac{1}{\lambda_{ж2}}\right)}{\frac{1}{\lambda_{ж1}\lambda_{эф2}} - \frac{1}{\lambda_{ж2}\lambda_{эф1}}}, \tag{4}$$

Таким образом, данная методика позволяет исключить необходимость определять толщину образца δ_1 и толщину жидкой прослойки δ_2, а также успешно решить проблему, связанную с контактными сопротивлениями. В заключение, важно отметить, что вывод расчетных формул для коэффициента теплопроводности предполагает соблюдение закона об аддитивности тепловых сопротивлений. Однако следует отметить, что этот закон строго выполняется только в стационарных процессах, и в нестационарных режимах он применяется с некоторыми приближениями.

Выводы

1. Модифицированный метод измерения, использующий две различные жидкости, позволяет исключить необходимость определения толщины образца и жидкой прослойки, что повышает точность измерений.
2. Эффективное тепловое сопротивление системы «образец-жидкость 1» может быть определено на первом этапе эксперимента.
3. Анализ данных, полученных на разных этапах эксперимента, позволяет учесть влияние контактных сопротивлений, что способствует более точным результатам.

4. Методика может быть полезна в различных областях науки и инженерии, где требуется точное измерение коэффициента теплопроводности материалов.

5. Важно отметить, что методика представляет собой важный шаг в разработке новых методов измерения теплопроводности, обеспечивая более надежные и точные данные для научных и практических приложений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шашков А.Г., Волохов Г.М. и др. Методы определения теплопроводности и температуропроводности. М.: Энергия, 1973. - 366 с.

2. Кондратьев Г.М. Регулярный тепловой режим. М.: ГИТТЛ, 1954. - 405 с.

3. Теплофизические свойства материалов с наноразмерными металлическими частицами / Т.В. Цыганова, С.С. Кругликов // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2. № 1. С. 78–86. DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-1-78-86

4. Повышение энергетической эффективности тепловой сети / Л.И. Жмакин, Н.М. Шарпар, Е.О. Полуцыган // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т.2. № 3(5). С. 76–87. DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-3(5)-76-87

5. Термическое сопротивление контактного соединения древесины березы и нагревательного элемента / В.М. Попов, О.Р. Дорняк // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2. No 3(5). С. 88–94. DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-3(5)-88-94

6. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. - 599 с.

7. Шарпар Н.М., Жмакин Л.И., Маркова К.А. Экспериментальное исследование теплопроводности текстильных материалов, входящих в состав одежды силовых структур и специальных ведомств // Научный журнал «Костюмология», 2020 №4, https://kostumologiya.ru/PDF/21TLKL420.pdf

8. Шарпар Н.М. Разработка методов исследования теплофизических свойств нетканых материалов: диссертация ... кандидата технических наук: 05.19.01 / Шарпар Н.М.; [Место защиты: Моск. гос. ун-т дизайна и технологии]. - Москва, 2013. - 135 с.

9. Кирокосян К.А., Жмакин Л.И., Козырев И.В., Исследование теплопроводности текстильных материалов для боевой одежды пожарных // Химические волокна, №2, 2006, С. 26-28.

10. Кирокосян К.А., Жмакин Л.И., Козырев И.В. Экспериментальное исследование теплопроводности тканей, используемых для рабочей одежды // Известия вузов - Технология текстильной промышленности, №2, 2009, С. 16-18.

11. Шлыков Ю.П., Ганин Е.А., Царевский С.Н. Контактное термическое сопротивление. М.: Энергия, 1977. - 412 с.

УДК 622.276.43 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-146-148

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ГРАВИТАЦИОННОЙ СЕПАРАЦИИ ПЛАСТОВОЙ ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ (НЕФТЯНОГО ФЛЮИДА)
EFFICIENCY OF THE PROCESS OF GRAVITATIONAL SEPARATION OF RESERVOIR OIL-WATER EMULSION (PETROLEUM FLUID)

Алексей Николаевич Немков, Динара Дарвиновна Галиева, Евгения Валерьевна Петухова
Aleksey N. Nemkov, Dinara D. Galieva, Evgenia V. Petukhova

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва
Mendeleev University of Chemical Technology, Russian Federation, Moscow
(e-mail: Nemkov_an@mail.ru, galieva.dd@gmail.com, petevg40@gmail.com)

Аннотация: Приведены основные результаты по исследованиям эффективности гравитационного отделения нефти от попутно добываемой пластовой воды. Рассмотрены скорости расслоения водонефтяной эмульсии. Показано влияние деэмульгаторов на остаточное нефтесодержание в воде.

Abstract: The main results of studies on the effectiveness of gravitational separation of oil from produced formation water are presented. The dissolution rates of oil-water emulsion are considered. The effect of demulsifiers on the residual oil content in water is shown

Ключевые слова: нефтедобыча, водонефтяные эмульсии, деэмульгаторы.
Keywords: oil production, oil-water emulsions, demulsifiers.

Перспективным решением для снижения количества перекачиваемой по нефтепроводам попутно добываемой воды является использование технологии кустового сброса воды. Отделение части свободной, попутно добываемой пластовой воды, подготовка и последующая закачка отделённой подтоварной воды в нагнетательные скважины системы поддержания пластового давления (ППД) непосредственно на площадках кустов скважин осуществляются с применением гравитационного эффекта [1]. При этом необходимо обязательное осуществление достоверного поскважинного контроля и учёта добычи в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.1016-2022 [2].

В работе был смоделирован процесс гравитационной сепарации, основанный на разделении водонефтяной эмульсии с разницей в плотности ее компонентов. Для изучения процесса разделения водонефтяной эмульсии после её образования, были исследованы физические свойства пластовых флюидов (смеси углеводородных и не углеводородных компонентов, находящихся в пластовых условиях в газовой или жидкой фазе) скважины № 1 и № 2 Шагиртско-Гожанского месторождения, а также устойчивость к расслоению водонефтяных эмульсий указанных скважин [3].

Характеристика НСЖ скважин № 1 и № 2 Шагиртско-Гожанского месторождения представлена в Таблице 1.

Как видно из таблицы 1, показатель плотности с повышением температуры практически не изменяется, а значение вязкости при повышении температуры снижается значительно. Для скважины 1 показатель вязкости нефти снижается в 9 раз, а для скважины 2 снижается в 6 раз.

Таблица 1 – Характеристики нефти и воды по плотности и вязкости при 20°С и 50°С

Показатель	Скважина 1		Скважина 2	
	Вода	Нефть	Вода	Нефть
Плотность, г/см^3 при 20°С / при 50°С	1,184 / 1,175	0,993 / 0,975	1,130 / 1,116	0,924 / 0,908
Вязкость, мПа·с при 20°С / при 50°С	—	679,49 / 74,82	—	165,85 / 27,63

Технологический процесс разделения нефтесодержащей жидкости (НСЖ) проводились в лабораторных условиях.

При проведении «контрольного (холостого) опыта» разделение фаз происходило в течение 10 секунд (определялось визуально). Всплытие нефтяных глобул к поверхности происходило 10 минут (определялось по рискам в мерной колбе). Таким образом, время расслоения эмульсии для обеих скважин составляет не более 10 секунд, что способствует хорошему разделению фаз при проведении опытно-промысловых испытаний (ОПИ) на месторождении [3].

Процесс гравитационной сепарации воды от нефти проводили с введением высокоэффективного деэмульгатора Сондем-4403, обладающего высокой степенью обезвоживания и обессоливания нефти [4] в концентрации 20 г/м3 и 50 г/м3 и в отсутствии деэмульгатора:

1) в делительные воронки № 1, 2 подача деэмульгатора не производилась – контрольный опыт (холостой)

2) в делительные воронки с эмульсией № 1, 2 введен деэмульгатор Сондем-4403 концентрации 20 г/м3;

3) в делительные воронки с эмульсией № 1, 2 введен деэмульгатор Сондем-4403 концентрации 50 г/м3.

Результаты исследований представлены в графике и диаграмме на рисунках 1 и 2.

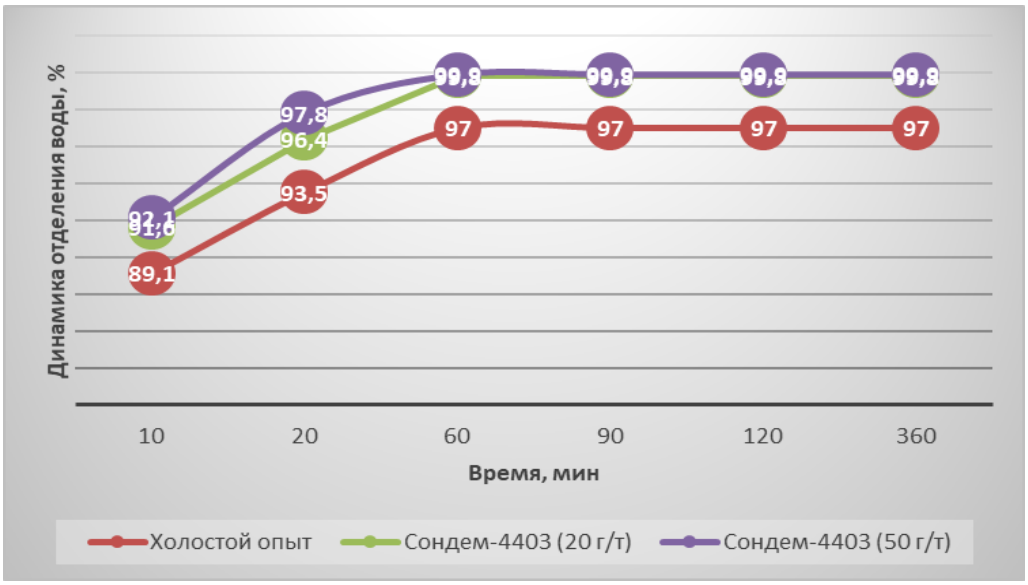


Рисунок 1 — Динамика отделения попутно добываемой воды от нефти

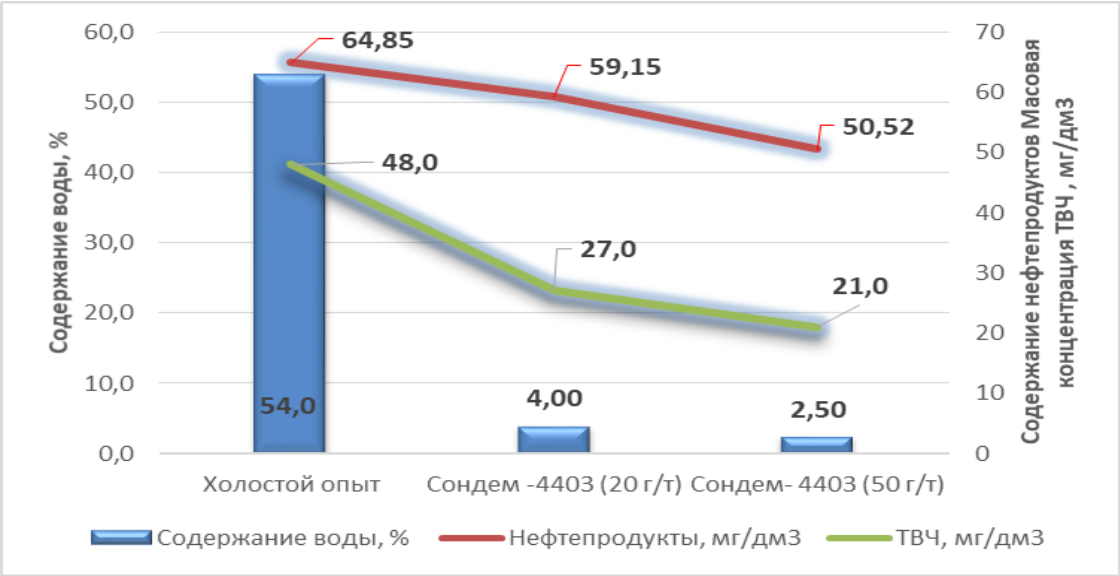


Рисунок 2 — Влияние деэмульгатора на процесс гравитационной сепарации воды от нефти

Как показывают данные, предварительный сброс воды с подачей реагента Сондем-4403 прошел удовлетворительно, остаточная обводненность нефти после окончания процесса находится в интервале 1,5-7,0 %., но предварительные исследования показали, что разделение нефтесодержащей жидкости (НСЖ) проходит уже в первые 10 мин в отсутствии деэмульгатора.

Преимуществом гравитационного метода отделения воды от нефти является экономическая эффективность, а именно низкие капитальные и эксплуатационные затраты, минимум использования химических веществ для предотвращения загрязнения окружающей среды.

Выводы

Результаты исследований показали, что динамика гравитационного отделения нефти от воды происходит в первые минуты и стабилизируется в течение 20-30 минут. Это доказывает эффективность и обоснованность осуществления процесса гравитационного отделения нефти от попутно добываемой пластовой воды при нефтедобыче. Введение деэмульгатора Сондем-440 в опробованных концентрациях не оказывает значительного влияния на процесс разделения НСЖ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Митрошин А.В., Габнасыров Р.М., Немков А.Н. Технология внутрискважинной сепарации высокообводненных скважин Шагиртско-Гожанского месторождения ООО «ЛУКОЙЛ-ПЕРМЬ». // Нефтегазовое дело, 2021, (3), 87–92.

2. ГОСТ Р 8.1016-2022. Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения количества извлекаемой из недр нефти и нефтяного газа. Общие метрологические и технические требования.

3. Немков, А., Челноков, В., & Петухова, Е. Экспериментальное исследование эффективности процесса гравитационной сепарации пластовой многофазной смеси углеводородных потоков куста скважин нефтедобычи // Химическая безопасность, 2023, 7(1), 148 - 157. https://doi.org/10.25514/CHS.2023.1.24011

4. Деэмульгаторы. АО «Опытный завод Нефтехим». 2023. https://ozneftehim.ru/chemistry/demulsifiers/

УДК 687.023 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-149-153

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОДЕЖДЫ
THE QUALITY ASSESSMENT OF MULTIFUNCTIONAL GARMENT MATERIALS

Дарья Константиновна Панкевич
Dar'ya K. Pankevich

Учреждение образования «Витебский государственный технологический университет», Республика Беларусь, Витебск
Vitebsk State Technological University, Republic of Belarus, Vitebsk
(e-mail: dashapan@mail.ru)

Аннотация: Разработаны критерии, методы и средства для оценки уровня качества многофункциональных материалов для водозащитной одежды. На примере спортивной экипировки для занятий греблей на байдарках и каноэ проведена оценка уровня качества образцов комплексных материалов с мембраной.

Abstract: Criteria, methods and means for assessing the quality level of multifunctional materials for waterproof clothing are developed. On the example of sports outfit for canoeing, the quality level of samples of complex materials with membrane was assessed.

Ключевые слова: одежда, водозащитные материалы, мембрана, функциональность, критерии, базовое значение, условия эксплуатации.

Keywords: clothing, waterproof materials, membrane, functionality, criteria, basic value, operating conditions.

Актуальной задачей материаловедения швейных изделий является развитие методологических основ оценки и исследования эксплуатационных свойств многофункциональных текстильных материалов (МТМ) как набора необходимых функций, имеющих общую область определения, ограниченную диапазоном условий эксплуатации.

Оценка потребителем уровня качества материала происходит не по значениям неких предельных параметров (при разрыве, промокании, нарушении структуры, изменении цвета и т.п.), определяемых в различных стандартных условиях (не всегда или не вполне соответствующих эксплуатационным), а по степени совпадения промежутков, на которых значения каждой критической функции удовлетворяют ожиданиям, с промежутками, соответствующими общей области определения критических функций. Эта общая область определения обусловлена условиями эксплуатации одежды: диапазоном температуры и влажности, уровнем активности носчика, предполагаемым сроком носки, типом и интенсивностью воздействий. Область значений каждой функции интересует потребителя лишь в той части, которая соответствует его ожиданиям, то есть в некотором диапазоне базовых значений критериев оценки, ранжированных по уровню желательности.

Развитие приборной и методической базы исследования свойств материалов как функций дает возможность оценивать свойства материалов как категории, которые отражают полезный для потребителя отклик материала на внешнее воздействие, описываемый функциональной зависимостью. А функциональная зависимость должна быть охарактеризована такими показателями, которые отражают динамику изменения свойства в заданных, одинаковых для всех критических функций, диапазонах условий эксплуатации.

Целью работы является разработка комплекса критериев, методов и средств их исследования, для оценки качества МТМ при формировании нового ассортимента водозащитной одежды с улучшенными потребительскими свойствами.

Современные материалы для водозащитной одежды представлены широким ассортиментом МТМ, содержащих кроме текстиля полимерную мембрану, непроницаемую для капельножидкой влаги, но пропускающую пары воды. Анализ области применения

водозащитных МТМ с мембраной позволил выявить три критические функции, выполнение которых обеспечивает высокий уровень качества одежды из них: функция водозащиты (отражает соответствие назначению), функция обеспечения температурного гомеостаза человека (отражает уровень комфортности), функция надежности (отражает стабильность свойств в заданном промежутке условий эксплуатации). Для каждой критической функции разработаны критерии, позволяющие применить новый функциональный подход к оценке уровня качества материалов для одежды.

Для оценки МТМ по критической функции водозащиты разработаны следующие критерии.

1) Критерий Pw – давление промокания материалов – это величина гидростатического давления, при котором скорость изменения процентного содержания влаги в материале превышает 1 % в минуту. Для исследования промокания МТМ разработан прибор и способ, опубликованные в источниках [1, 2].

2) Критерий tw – время промокания материала, предназначенный для оценки максимально возможной длительности реализации материалом водозащитной функции при заданном давлении [1, 2].

3) Критерий Kw полноты реализации водозащитной функции, который показывает, насколько сухим остается материал в процессе непрерывного воздействия на него гидростатического давления заданной величины в течение заданного времени, он рассчитывается по графику промокания МТМ при заданном гидростатическом давлении и времени защиты от воды [2]. В расчете по формуле (1) используются данные о заданном времени tw защиты от воды, мин; о фактическом времени t промокания, мин; о площади под кривой графика промокания, рассчитываемой программным обеспечением разработанного прибора как определенный интеграл.

В таблице 1 представлены расчетные формулы и градация базовых значений разработанных критериев оценки водозащитной функции МТМ.

Таблица 1 – Критерии оценки водозащитной функции

Критерий, ед. измерения	Расчетная формула, метод и средство	Градация базового значения критерия				
		мин.	низкий	средний	высокий	наивысший
Pw, кПа	метод электрогидродинамической аналогии [1, 2]	3	8…30	31…50	51…98	более 99
tw, мин		20	21…30	31…60	61..120	более 120
Kw, баллы	$Kw = 1 - \frac{0.25 \cdot (tw - t) + \int_0^t f(t)dx}{0.25 \cdot tw}$ (1)	0,37	0,45...0,62	0,63…0,75	0,76…0,85	0,86…1,00

Для оценки МТМ по критической функции обеспечения материалами одежды температурного гомеостаза предложены и разработаны следующие критерии.

1) Критерий водопаропроницаемости WVPmid, определяемый гравиметрическим методом в середине диапазона температурно-влажностных условий носки одежды, однозначно интерпретируемого через разность ΔPmid парциальных давлений водяного пара. В расчете WVPmid по формуле (2) используются данные о массе m1 и m2 испытательной конструкции до и после испытания соответственно, г; об экспонируемой площади образца S, м^2; о времени испытания t, ч.

2) Динамический критерий водопаропроницаемости Kwvp материалов, который показывает, на сколько в среднем возрастает коэффициент водопаропроницаемости при перегревании тела человека, приводящем к росту ΔP на 1 Па в заданных эксплуатационных условиях при изменении ΔP от среднего значения ΔPmid до максимально возможного ΔPmax. Критерий Kwvp через базовое значение связывает водопаропроницаемость МТМ с установленными физиологами-гигиенистами средними нормами влагопотерь человека, которые возрастают соответственно при изменении теплоощущения с «комфортно» на «очень жарко». В расчете Kwvp по формуле (3) используются данные о коэффициенте

водопаропроницаемости WVPmid и WVPmax, определяемом при среднем и максимальном значении разности ΔP соответственно, г / (м^2·24 ч); об изменении значений разностей ΔP = ΔPmax - ΔPmid в эксплуатационном диапазоне, Па. При этом полагаем, что при изменении ΔP от минимального до среднего уровня человек ощущает себя в одежде от «прохладно» до «комфортно» и его влагопотери в этой части эксплуатационного диапазона ΔP несущественны.

3) Критерий суммарного теплового сопротивления Rs, предназначенный для оценки способности материалов сохранять тепло в низкотемпературной области эксплуатации. Базовое значение Rs, согласно данным П.А. Колесникова [3], устанавливается исходя из данных о времени пребывания носчика в конкретных условиях и данных о его активности, что представлено в источнике [3, табл. 2.8, с. 104]. В расчете Rs по формуле (4) используются данные о массе m нагревательного элемента, кг, m = 0,1297 кг; об экспонируемой площади образца S, м^2; S = 0,0216 м^2; о времени τ остывания нагревательного элемента в заданном интервале температур, с; об удельной теплоемкости c нагревательного элемента, c = 134 Дж/кг·°С. Этот критерий используется для оценки материалов, эксплуатируемых при температуре воздуха ниже 0℃.

В таблице 2 представлены расчетные формулы критериев оценки функции обеспечения материалами одежды температурного гомеостаза и градация их базовых значений.

Таблица 2 – Критерии оценки функции гомеостаза

Критерий, ед. измерения	Расчетная формула, метод и средство	Градация базового значения критерия				
		мин.	низкий	средний	высокий	наивысший
WVPmid, г/(м^2·24 ч)	$WVPmid = \frac{m1-m2}{S \cdot t}$ (2) гравиметрический метод [4]	600	6000…10000	10001…15000	15001…20000	более 20001
Kwvp, г/Па·(м^2·24 ч)	$Kwvp = \frac{WVPmax-WVPmid}{\Delta Pmax-\Delta Pmid}$ (3)	1	1,1…2,1	2,2…5,5	5,6…8,9	более 8,9
Rs, м^2·°С/Вт	$Rs = \frac{S \cdot \tau}{c \cdot m}$ (4) метод нестационарного теплового режима [5]	по данным источника [3, табл. 2.8, с. 104]				

Для оценки уровня функциональности МТМ по критической функции надежности разработаны следующие критерии.

1) Относительный критерий Pwr давления промокания после моделирования эксплуатации для оценки изменения величины гидростатического давления, при котором начинается проникание воды в структуру материала. В расчете по формуле (5) используется величина давления промокания Pwex, измеренная после моделирования эксплуатации, и начальное значение Pw.

2) Относительный критерий twr времени промокания после моделирования эксплуатации, который в долях от единицы показывает изменение времени защиты от воды после некоторого заданного срока эксплуатации по сравнению с начальным уровнем критерия tw и рассчитывается по формуле (6).

3) Относительный критерий Kwr полноты реализации водозащитной функции при заданном времени и давлении после моделирования эксплуатации, который показывает, насколько полно будет реализована водозащитная функция МТМ после заданного количества циклов моделирования эксплуатации по сравнению с начальным уровнем критерия Kw и рассчитывается по формуле (7).

Для оценки каждой критической функции МТМ необязательно использовать сразу все критерии, а только наиболее информативные в данной конкретной ситуации выбора. Комплексная оценка качества выполняется по известной формуле как средний геометрический взвешенный показатель Kg, учитывающий назначение одежды и полученные при

исследовании свойств материалов единичные или групповые показатели, характеризующие каждую из критических функций.

Таблица 3 – Критерии оценки функции надежности

Критерий, ед. измерения	Расчетная формула	Градация базового значения критерия				
		мин.	низкий	средний	высокий	наивысший
Pwr	$\mathrm{Pwr} = \frac{\mathrm{Pw}ex}{\mathrm{Pw}}$ (5)	0,37	0,45...0,62	0,63…0,75	0,76…0,85	0,86…1,00
twr	$\mathrm{twr} = \frac{\mathrm{tw}ex}{\mathrm{tw}}$ (6)					
Kwr	$\mathrm{Kwr} = \frac{\mathrm{Kw}ex}{\mathrm{Kw}}$ (7)					

Разработанная методика основана на анализе условий эксплуатации одежды, в результате которого формируется модель МТМ, удовлетворяющего заданным требованиям потребителя, выраженная через набор критериев оценки и их базовые значения. Согласно условиям эксплуатации и выбранным критериям выполняется выбор испытательного оборудования и расчет условий испытаний. Затем проводится исследование свойств МТМ по критериям оценки и комплексная оценка уровня качества МТМ.

Апробация новой методики выполнена на примере двухслойных МТМ для водозащитной спортивной экипировки для пяти образцов МТМ. Анализ условий эксплуатации проектируемой экипировки спортсменов-байдарочников и каноистов показал, что диапазон наиболее характерных параметров внешней среды для температуры воздуха составляет от 0 °С до 12 °С, для относительной влажности воздуха над поверхностью водоема от 50 % до 90% [6]. Для расчета парциального давления пара в пододежном пространстве приняли, что минимальное парциальное давление пара ожидается, когда спортсмен испытывает ощущения «комфорт», при этом температура пододежного пространства 33,2 °С, влажность 50,5 %. Максимальное парциальное давление пара предполагается, когда спортсмен испытывает теплоощущение «очень жарко», при этом температура пододежного пространства 37,0 °С, влажность 87 % [7]. В результате выполненного расчета для исследования показателей WVPmid и Kwvp использовали значения ΔPmid = 3878 Па, ΔPmax = 5198 Па. Для оценки уровня водозащитной функции использовали показатель Kw полноты реализации водозащитной функции при гидростатическом давлении 40 кПа и времени воздействия 2 часа (соответствует условиям тренировки), для оценки надежности – показатель Kwr, рассчитанный после моделирования 200 000 циклов изгиба (бегущая складка) при температуре 0 °С и относительной влажности 90%. Базовые значения функции водозащиты выбирали из диапазона низкого уровня, гомеостаза – высокого уровня, надежности – высокого уровня. Весомость показателей приняли одинаковой на уровне 0,25. Все показатели позитивные.

Характеристика образцов, результаты исследования показателей критических функций и комплексная оценка материалов представлены в таблице 4.

Как видно по результатам исследования и расчета, образцы 1 и 2 нежелательно использовать для изготовления спортивной водозащитной экипировки, поскольку они обладают низким значением комплексной оценки.

Таблица 4 – Оценка качества МТМ для спортивной экипировки

Номер образца / артикул	Поверх-ностная плотность, г/м^2	Тип мембраны	Значения показателей критических функций, фактическое / базовое				Комплексная оценка Kg
			Водозащита	Гомеостаз		Надежность	
			Kw, баллы	WVPmid, г/(м^2·24 ч)	Kwvp, г/Па·(м^2·24 ч)	Kwr	
1/МТ-023	160	пористая гидрофобная	1,00 / 0,5	1190/15300	0,9 / 6	0,98 / 0,8	0,41
2/МТ-002	109		0,54 / 0,5	1542/15300	1,2 / 6	0,05 / 0,8	0,19
3/ ТР-023	150		0,56 / 0,5	4165/15300	6,6 / 6	0,74 / 0,8	0,75
4/МТ-018	139	комбинированная	0,82 / 0,5	4302/15300	6,1 / 6	0,70 / 0,8	0,80
5/ТР-0015с	134	монолитн. гидрофильн.	1,00 / 0,5	3955/15300	2,8 / 6	1 / 0,8	0,74

Выводы

Разработан комплекс критериев, методов и средств их исследования для оценки качества МТМ при формировании нового ассортимента водозащитной одежды с улучшенными потребительскими свойствами. Критерии отражают соответствие материалов назначению и теплоощущениям человека, исследованы в эксплуатационных диапазонах температур, влажности, типов воздействий. Из выбранных по разработанной методике материалов изготовлены опытные образцы спортивной экипировки и проводится их экспериментальная носка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mujumdar A.S. Handbook of Industrial Drying (Part 1). New York: Marcel Dekker, 1995.
2. Сажин Б. С., Кошелева М. К., Сажина М. Б. Процессы сушки и промывки текстильных материалов. М.: ФГБОУ ВПО «МГУДТ», 2013. 126 с.
3. Лыков А. В. Тепломассообмен. М.: Энергия, 1971. 324 с.
4. Рудобашта С.П., Кошелева М.К. Определение коэффициентов массоотдачи и массопроводности из кривых кинетики // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 2015. № 6 (360). С. 175-180.
5. Рудобашта С. П., Карташов Э. М. Диффузия в химико-технологических процессах. Москва: Колос, 2010. 320 с.
6. Whitaker S. Simultaneous heat, mass, and momentum transfer in porous media: a theory of drying. Advances in Heat Transfer. 1977. V. 13. P. 119–203

УДК 66. 047 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-154-156

К ВОПРОСУ ВЫБОРА МОДЕЛЬНОЙ ПЕНЫ ДЛЯ ПОИСКА СПОСОБОВ ПЕНОСЕПАРАЦИИ В ПРОЦЕССЕ ОТГОНКИ ИЗОБУТАНОЛА
ON THE ISSUE OF CHOOSING A MODEL FOAM FOR FINDING WAYS OF FOAM SEPARATION IN THE PROCESS OF ISOBUTANOL DISTILLATION

Дмитрий Сергеевич Пекшев, Андрей Николаевич Пахомов,
Наталья Цибиковна Гатапова, Юлия Владимировна Пахомова
Dmitry S. Pekshev, Andrey N. Pakhomov, Natalia Ts. Gatapova, Yulia V. Pakhomova

Тамбовский государственный технический университет, Россия, Тамбов
Tambov State Technical University, Russia, Tambov
(e-mail: panpost@yandex.ru)

Аннотация: Рассмотрена возможность замены промышленной пены, формирующейся в процессе отгонки изобутанола, на модельную пену, генерируемую в лабораторных условиях, для применения в исследованиях процесса пеноразрушения. Приведены результаты экспериментального исследования свойств промышленной и модельных лабораторных пен.

Abstract: The possibility of replacing the industrial foam formed during the distillation of isobutane with a model foam generated in laboratory conditions for use in studies of the foaming process is considered. The results of an experimental study of the properties of industrial and model laboratory foams are presented.

Ключевые слова: отгонка, изобутанол, пена, сепарация, устойчивость, дисперсность.

Keywords: distillation, isobutanol, foam, separation, stability, dispersion.

Одной из основных проблем повышения производительности промышленных установок отгонки изобутанола является активное пенообразование. Для выбора эффективного способа пеносепарации необходимо проведение ряда экспериментальных исследований, в широком диапазоне изменения режимных параметров установки, которые невозможно провести на промышленном оборудовании по организационным причинам. Поэтому была поставлена задача поиска модельной пены, которую легко генерировать в лабораторных условиях, которая по характеристикам была бы идентична пене, формирующейся в промышленном аппарате.

Экспериментальная часть

Для определения характеристик промышленной пены, формирующейся в процессе отгонки изобутанола на стадии пигментации были проведены лабораторные исследования с получением пены в процессе отгонки изобутанола на режимах работы промышленного аппарата. Фото лабораторной установки в процессе отгонки представлено на рис. 1.

Используя графической анализ полученных изображений пены проведена оценка дисперсности промышленной пены, возникающей при отгонке по методике [1]. Размеры пузырьков пены составили от 2 до 7 мм. Распределение по размерам пузырьков в промышленной пене следующее:

до 2 мм – 10%,
от 2 до 5 мм – 40%,
от 5 до 7 мм – 50%.

Исходя из полученных данных по отгонке изобутанола в промышленных условиях, интенсивность выделения промышленной пены – высокая (увеличение объема 100% за 1-2 с).

Устойчивость промышленной пены, определяемая по времени разрушения 50% объема первоначальной пены, составляет 2-3с.

Рисунок 1 — Лабораторная установка для отгонки изобутанола

В лабораторных условиях был проведен поиск модельной пены, предназначенной для испытания возможных способов пеноразрушения. Были выбраны следующие требования к модельной пене: устойчивость – выше промышленной, дисперсность – близкая к промышленной или выше, интенсивность выделения пены — близкая к промышленной или выше.

Для получения модельной пены использовалась следующая методика:

1. В цилиндр загружали рассчитанное количество реагентов (вода, карбонат натрия и ПАВ). Полученную смесь тщательно перемешивали.
2. Включали видеозапись.
3. По трубочке в полученную смесь добавляли уксусную кислоту, в результате чего происходило вспенивание. При необходимости реакционную массу дополнительно перемешивали.

Химическая реакция для получения пены:

$2CH_3COOH + Na_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2 + 2CH_3COONa$

Реагенты: CH_3COOH – *этановая (уксусная) кислота;* Na_2CO_3 - *карбонат натрия.*

Продукты: H_2O – вода; CO_2 – *диоксид углерода;* CH_3COONa - *ацетат натрия.*

В зависимости от соотношения реагентов получалась пена с разной стойкостью, дисперсностью и интенсивностью пеновыделения.

Результаты исследования и обсуждение

Как следует из результатов экспериментов по определению дисперсности модельной (лабораторной) пены, уменьшение расхода ПАВ приводит к увеличению размеров пузырьков, форма пузырька стремится к многоугольнику. Увеличение расхода ПАВ приводит к уменьшению размеров пузырьков, форма пузырьков стремится к шарообразной.

Дисперсность модельной пены определяли с помощью измерительного микроскопа подсчетом количества пузырьков определенного размера [2, 3]. Были выделены два вида модельной пены:

1. Пена с высоким содержанием ПАВ (П1).
2. Пена с низким содержанием ПАВ (П2).

Результаты экспериментальных исследований дисперсности полученных пен представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Дисперсность модельной пены.

Свойство / Пена	Размеры пузырьков	Распределение по размерам пузырьков
П1	от 1 до 2 мм	до 1 мм – 15%, от 1 до 1,5 мм – 34%, от 1,5 до 2 мм – 51%.
П2	от 2.2 до 3 мм	до 2,2 мм – 0%, от 2.2 до 2,5 мм – 50%, от 2,5 до 3 мм – 50%.

Устойчивость пены определялась по ГОСТ [3] на установке, схема которой представлена на рисунке 2.

В результате проведения экспериментов для пен с высоким и низким содержанием ПАВ были получены следующие данные:

Для пены П1 – устойчивость от 95 до 110 с. Среднее значение – 100 с.

Для пены П2 – устойчивость от 18 до 25 с. Среднее значение – 22 с.

Отмечено, что увеличение расхода ПАВ приводит к увеличению устойчивости пены.

Выводы

Промышленная пена, формирующаяся в процессе проведения отгонки изобутанола на стадии пигментации имеет следующие характеристики:

- устойчивость пены 2-3 сек
- дисперсность: средний размер пузырька 3-5 мм,

Предлагаемая к дальнейшему применению в лабораторных условиях модельная пена имеет следующие характеристики:

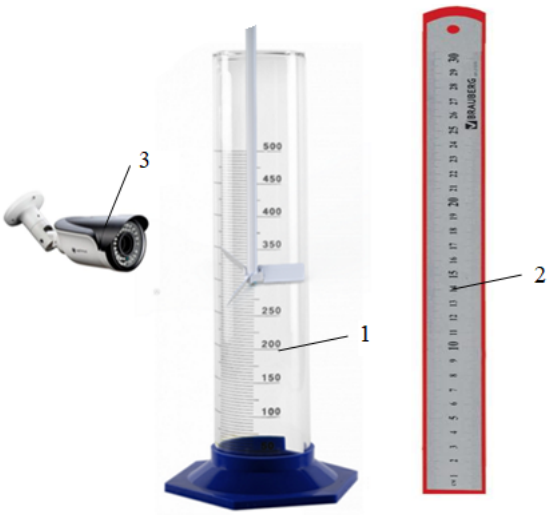


Рисунок 1 — Схема установки для определения устойчивости модельной пены
1 – реакционный цилиндр, 2 – линейка для измерения высоты слоя пены,
3 – видеокамера

- устойчивость пены: мелкодисперсной около 100 сек, крупнодисперсной – не ниже 15 сек.
- дисперсность: средний размер пузырька 1-2 мм,

Т.о. выбранная модельная пена полностью удовлетворяет заданным условиям для лабораторных испытаний возможных методов пеноразрушения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коузов П. А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов.— Л.: Химия, 1987.— 264 с.

2. Кларк Э. Р., Эберхардт К. Н. Микроскопические методы исследования материалов. – М.: Техносфера, 2007. – 376 с.

3. ГОСТ Р 50588—2012 Пенообразователи для тушения пожаров. Общие технические требования и методы испытаний

УДК 66.048; 66-958 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-157-161

ПОЛУЧЕНИЕ И ОЧИСТКА 2,2,3,3,4,4,4-ГЕПТАФТОР-1-БУТИЛАЦЕТАТА МЕТОДОМ РЕАКЦИОННОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ
PRODUCTION AND PURIFICATION OF 2,2,3,3,4,4,4-HEPTAFLUORO-1-BUTYL ACETATE BY REACTIVE DISTILLATION METHOD

Андрей Владимирович Полковниченко*, Евгения Ивановна Ковалева, Татьяна Владимировна Челюскина**, Алексей Владимирович Кисель*, Сергей Яковлевич Квашнин*, Егор Владимирович Лупачев***
Andrei V. Polkovnichenko*, Evgenia I. Kovaleva, Tatiana V. Chelyuskina**, Alexey V. Kisel'*, Sergey Ya. Kvashnin*, Egor V. Lupachev***

**Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, Москва*
**Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Russia, Moscow*
(e-mail: polkovnichenkoav@gmail.com)
***МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Россия, Москва*
***Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University, Russia, Moscow*

Аннотация: Проведен термодинамико-топологический анализ структуры диаграммы фазового равновесия реакционной смеси 2,2,3,3,4,4,4-гептафтор-1-бутанол – уксусная кислота – 2,2,3,3,4,4,4-гептафтор-1-бутилацетат – вода. На основании термодинамико-топологического анализа и экспериментальных данных показана принципиальная возможность реализации процесса реакционной дистилляции, направленного на получение 2,2,3,3,4,4,4-гептафтор-1-бутилацетата.

Abstract: The thermodynamic-topological analysis of the structure of the phase equilibrium diagram of the reaction mixture 2,2,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-butanol – acetic acid – 2,2,2,3,3,4,4,4,4-heptafluoro-1-butyl acetate – water has been carried out. On the basis of thermodynamic-topological analysis and experimental data the principal possibility of realization of the reactive distillation process aimed at obtaining 2,2,2,3,3,4,4,4,4-heptafluoro-1-butyl acetate is shown.

Ключевые слова: фторированные спирты, 2,2,3,3,4,4,4-гептафтор-1-бутилацетат, реакционная дистилляция.

Keywords: fluorinated alcohols, 2,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-butyl acetate, reactive distillation.

За последнюю четверть века произошло стремительное развитие химии фтора, что во многом тесно связанно с потребностями практики. Существенно продвинулось синтетическое направление химии фтора, был сделан значительный вклад в теорию элементоорганической химии. В научной литературе это нашло отражение в стремительном росте числа публикаций, посвященных теоретическим и синтетическим разделам химии фтора. Существенным пробелом на этом фоне является то, что технологические аспекты получения и очистки фторорганических соединений освещены в литературе в значительно меньшей степени. Это привело к тому, что целый спектр новых востребованных фторорганических соединений, на настоящий момент, коммерчески труднодоступен. Так, традиционный химический метод получения эфиров карбоновых кислот характеризуется большим количеством технологических стадий и аппаратов, требует использования агрессивных вспомогательных реагентов, приводит к образованию значительного количества побочных продуктов (отходов производства), характеризуется низкой конверсией за одну стадию и низким выходом по целевому продукту. Подобная «классическая» схема процесса может быть существенно улучшена в результате интеграции реакции и подсистемы разделения в одном

многофункциональном аппарате. Таким совмещенным процессом может быть реакционная дистилляция. Преимущества интеграции позволяют преодолеть термодинамические ограничения, обеспечить высокую селективность, конверсию и выход продукта и, что весьма важно, облегчить разделение азеотропных и/или близкокипящих смесей, исключив при этом необходимость во вспомогательных нерегенерируемых реагентах.

Настоящая работа направлена на разработку новой ресурсо- и энергосберегающей технологии получения и очистки 2,2,3,3,4,4,4-гептафтор-1-бутилацетата (ГФБА), основанной на процессе реакционной дистилляции с этерификационной составляющей (реагенты 2,2,3,3,4,4,4-гептафтор-1-бутанол (ГФБол) и уксусная кислота (УК)).

Перспективы развития технологии получения и очистки ГФБА очевидны. Он входит в состав фармацевтических аэрозольных композиций в качестве пропеллента [1]; используется при получении радиационно-чувствительных смол [2]; в виде поли(гептафторбутилацетата) выступает в качестве сополимера при антикоррозийной или антибактериальной обработке поверхностей [3]; при производстве «литиевых вторичных батарей» выступает в качестве компонента-растворителя неводного электролитического раствора [4]; используется в качестве специфического растворителя: при производстве сульфата этиллития [5], для нанесения композиции покрытия при получении среды для удержания заряда (электрета 30) [6], при получении поглощающих ультрафиолет олигомеров [7] и фторполимерных композиций с триазиновой группой [8], при производстве пленочных внешних батарей и батарейных модулей (мембран и диафрагменных вставок) [9]; является прекурсором управляемых радикальных инициаторов (бис-дитиокарбаматные или бис-дитиокарбонатные соединения) [10]. При этом искомые данные о кинетике химической реакции процесса этерификации, равно как и о фазовом портрете обсуждаемой реакционной системы ГФБол – УК – ГФБА – Вода, практически отсутствуют в научной литературе. Отметим, что такие данные являются основой, а их получение первым этапом предпроектной разработки как отдельных аппаратов, так и технологических схем в целом.

Согласно литературным данным: система УК – Вода зеотропна, а система ГФБол – Вода [11] характеризуется наличием гетероазеотропа. Других экспериментальных данных о фазовом равновесии для составляющих реакционной системы в литературе нет. В результате анализа данных о физико-химических свойствах чистых компонентов и закономерностей фазового поведения в рядах бинарных и трехкомпонентных составляющих систем вида «спирт – кислота – одноименный сложный эфир – вода» можно предположить, что: система ГФБол – УК зеотропна; система ГФБА – Вода характеризуется наличием гетероазеотропа; система УК – ГФБА – азеотропа с максимумом температуры кипения; система ГФБол – ГФБА – азеотропа с минимумом температуры кипения. Присутствие двух бинарных гетероазеотропов в системе ГФБол – УК – ГФБА – Вода предполагает наличие одной или нескольких областей расслаивания. Следует отметить, что при реализации реакционной дистилляции процесс также характеризуется наличием поверхности химического многообразия.

На рисунке 1 представлены возможные структуры диаграмм фазового равновесия тройных составляющих и четырехкомпонентной системы ГФБол – УК – ГФБА – Вода в целом, которые удовлетворяют правилу азеотропии.

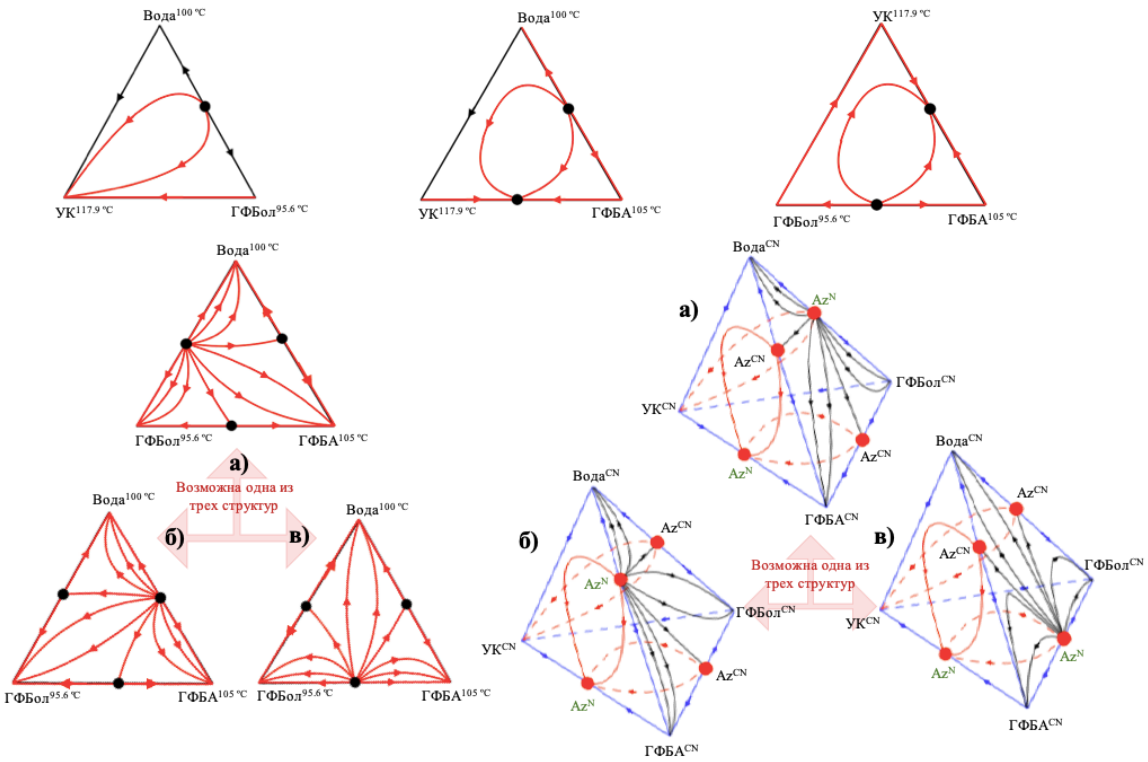


Рисунок 1 — Возможные структуры диаграмм фазового равновесия реакционной системы ГФБол – УК – ГФБА – Вода при допущении отсутствия тройных азеотропов. Az – азеотроп; N – узел; C – седло; CN – седло-узел.

Из анализа рисунка 1 следует, что в зависимости от температурного ряда бинарных азеотропов в составляющей ГФБол – ГФБА – Вода возможны три варианта предельных составов:

а) в кубе азеотроп УК – ГФБА, в дистилляте гетероазеотроп ГФБол – Вода;

б) в кубе азеотроп УК – ГФБА, в дистилляте гетероазеотроп ГФБА – Вода;

в) в кубе азеотроп УК – ГФБА, в дистилляте азеотроп ГФБол – ГФБА.

Вариант (а) менее удобен с точки зрения организации процесса реакционной дистилляции, так как наличие реагента в потоке дистиллята будет снижать конверсию и выход целевого ГФБА; однако, представляется возможным удалять верхнюю фазу, обогащенную водой, что позволит сместить химическое равновесие в сторону продуктов реакции. Вариант (б) является наиболее удобным – оба продукта реакции представляют собой дистиллят. Вариант (в) предполагает удаление из системы смеси ГФБА-ГФБол с последующим ее разделением на целевой ГФБА и рецикловый ГФБол. Следует подчеркнуть, что этот вариант может быть реализован и в случае наличия тройного гетероазеотропа в системе ГФБол – ГФБА – Вода. Также отметим, что для направленного ранжирования летучести компонентов системы в качестве инструмента, помимо поверхности химического многообразия, возможно использовать эффект «авто-гетероазеотропообразующего» агента – воды, по аналогии с работой [12].

Для системы ГФБол – УК – ГФБА – Вода равновесного состава (исходное соотношение реагентов 1 : 1, + 2 % мольн. $H_2SO_4^{конц.}$) были получены предварительные данные о ходе процесса реакционной дистилляции. Опыты проводили на лабораторной ректификационной колонне периодического действия эффективностью порядка 7 теоретических ступеней разделения. В течении всего эксперимента в дистилляте наблюдалось расслаивание. При фракционировании смеси отбирали органическую (нижнюю) фазу. Результаты представлены на рисунке 2.

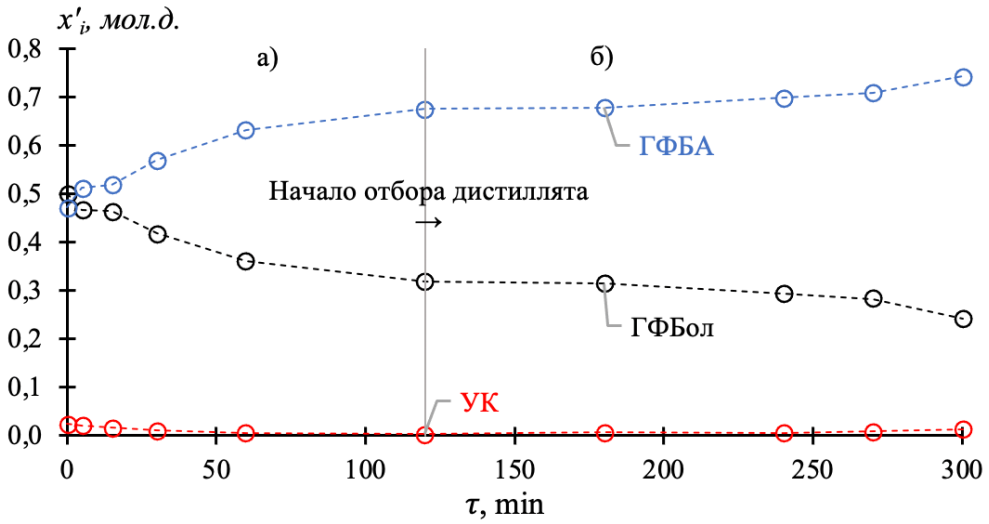


Рисунок 2 — Изменение состава органической фазы дистиллята в процессе реакционной дистилляции смеси ГФБол – УК – ГФБА – Вода при атмосферном давлении.
а) выход на стационарный режим;
б) фракционирование. Содержание воды в органической фазе около 3 % масс.

Из рисунка 2 следует, что в ходе эксперимента дистиллят обогащается ГФБА; содержание ГФБол и УК менее 0.3 и 0.001 мол. д., соответственно. Температура дистиллята опускалась на 1.5 ÷ 2 ºС ниже температуры кипения гетероазеотропа ГФБол – Вода. Присутствие значительного количества ГФБол (рисунок 2), наличие расслаивания и температура дистиллята могут указывать как на наличие тройного гетероазеотропа ГФБол – ГФБА – Вода, так и на недостаточную для достижения предельного продуктового состава ГФБА – Вода (рисунок 1б) разделительную эффективность экспериментальной установки. В данном случае предполагается последующее разделение полученной фракции на целевой ГФБА и рецикловый ГФБол. Кроме того, возможны варианты с отводом водной фазы, либо комбинированный отвод водной и органической фаз.

Заключение

В последние десятилетия отличительной чертой мирового рынка является глобализация производства, которая привела к значительной зависимости отечественных, в том числе передовых, предприятий от импорта. Развитие науки, технологий и техники в Российской Федерации в виду существенных ограничений со стороны иностранных производителей, проблем с логистикой и острой нехватки специфических компонентов на промышленных предприятиях требует создания собственного производственного базиса. В настоящей работе на основании термодинамико-топологического анализа структуры диаграммы фазового равновесия реакционной смеси ГФБол – УК – ГФБА – Вода и полученных экспериментальных данных показана принципиальная возможность реализации процесса реакционной дистилляции, направленного на получение ГФБА. Технология получения, созданная на основе такого процесса, потенциально позволит увеличить выход по продукту, снизить затраты на производство и, как следствие, снизить стоимость целевого ГФБА.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-01164, https://rscf.ru/project/23-79-01164/ (This study was financially supported by the Russian Science Foundation, project no. 23-79-01164, https://rscf.ru/en/project/23-79-01164/).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Novel aerosol formulation containing polar fluorinated molecules. Патент № JP2004502719A. AstraZeneca AB. Опубликован в 2004 г.

2. Iwasawa H., Hayashi A., Shimokawa T., Yamamoto M. Polysiloxane, procede de production correspondant et composition de resine sensible aux rayonnements. Патент № WO2002090423A1. Опубликован в 2002 г.

3. Kekicheff P., Clauzel M. Covering a substrate with a polymer film that is stable in a liquid medium. Патент № EP2271438A1. Опубликован в 2011 г.

4. Noguchi T., Uehara M. Nonaqueous electrolyte with fluorine containing ether compound for lithium secondary battery. Патент № US10003100B2. Опубликован в 2018 г.

5. Yamazaki J., Kinoshita M., Kuwajima Y., Takahashi K. Manufacturing method of ethyllithium sulfate. Патент № JP2021141069A. Опубликован в 2021 г.

6. Nakano T., Okano K., Shirota N., Kashiwagi K., Morizawa Y., Hamatani Y. Process for producing charge retention medium. Патент № US9427777B2. Опубликован в 2016 г.

7. Olson D.B., Savu P.M., North D. Fluoropolymer composition including at least one oligomer. Патент № US20170198129A1. Опубликован в 2017 г.

8. Olson D.B., Savu P.M., North D. Copolymers including a triazine group and compositions including them. Патент № WO2015200657A1. Опубликован в 2015 г.

9. Film exterior battery and battery module including the same. Патент № JP6597631B2. NEC Corporation. Опубликован в 2019 г.

10. Polymeric materials using controlled free radical initiators and methods of making. Патент № CN109476774B. 3m Innovative Properties Company. Опубликован в 2021 г.

11. Полковниченко А.В., Лупачев Е.В. Исследование особенностей фазового поведения жидкость-жидкость-пар в системе 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутанол – органический спирт – вода // В сборнике научных статей: Приоритетные направления инновационной деятельности в промышленности. Сборник научных статей по итогам международной научной конференции. 2020. С. 156-162.

12. Полковниченко А.В., Лупачев Е.В., Квашнин С.Я., Кулов Н.Н. Основы технологии выделения фторорганических спиртов из промышленных смесей // В сборнике научных статей: 3-я Международная научная конференция перспективных разработок молодых ученых «Наука молодых – будущее России». 2018. Т. 5. С. 244-249

УДК 661.52 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-162-166

ПОДБОР СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНОГО УДОБРЕНИЯ С НАПОЛНИТЕЛЕМ ИЗ ФОСФОГИПСА
SELECTION OF BINDING FOR OBTAINING COMPLEX FERTILIZER WITH PHOSPHOGYPSUM FILLER

Виктория Олеговна Стрельникова, Юлия Александровна Таран, Валентина Михайловна Фуфаева
Viktoria O. Strelnikova, Yulia A. Taran, Valentina M. Fufaeva

МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Россия, Москва
MIREA – Russian Technological University, Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov, Russia, Moscow
(e-mail: strelnikova@mirea.ru, taran_yu@mirea.ru, fufaeva@mirea.ru)

Аннотация: Проведён сравнительный анализ свойств водных растворов лигносульфоната и патоки для дальнейшего использования их в качестве связующего при получении сложного гранулированного удобрения с наполнителем из фосфогипса. Представлены результаты по предпочтительному расходу растворов связующих, массовой доле покрытия полученных гранул удобрения и потерям наполнителя в процессе гранулирования окатыванием.

Abstract: A comparative analysis of the properties of aqueous solutions of lignosulfonate and molasses was carried out for their further use as a binder in the production of complex granular fertilizer with phosphogypsum filler. The results are presented on the preferred consumption of binder solutions, the mass fraction of coating of the resulting fertilizer granules and filler losses during the granulation process by rolling.

Ключевые слова: фосфогипс, гранулирование окатыванием, связующее, лигносульфонат, патока, отходы производств.

Keywords: phosphogypsum, pelletizing, binder, lignosulfonate, molasses, industrial waste.

Нанесение на поверхность гранулированных удобрений различных порошкообразных веществ – наполнителей – позволяет получать новые виды удобрений, а также улучшать некоторые качественные характеристики гранул [1-5]. В качестве одного из таких наполнителей может выступать порошкообразный фосфогипс, являющийся невостребованным отходом производства фосфорсодержащих удобрений. Вовлечение в производство сложных удобрений фосфогипса в качестве наполнителя позволит решить экологическую проблему, связанную с накоплением отвалов фосфогипса, а также сократить затраты на транспортировку за счёт использования фосфогипса на том же заводе, на котором он был получен [6].

Наиболее распространёнными методами нанесения наполнителя на поверхность гранул являются окатывание в тарельчатом или барабанном грануляторе, а также гранулирование в псевдоожиженном слое. Для обоих методов прикрепление частиц наполнителя на поверхность исходных гранул происходит за счёт использования подходящего связующего, которое после затвердевания обеспечивает образование прочной единой конструкции продукта.

С целью уменьшения доли вовлекаемых в процесс получения сложных удобрений природных или синтетических источников, связующее также может быть выбрано из побочных продуктов производств. В данном исследовании рассматривались два вида связующих такого рода – лигносульфонат и патока (меласса).

Порошок лигносульфоната состоит из солей лигносульфоновых кислот и представляет собой отход целлюлозно-бумажного производства. При растворении в воде порошок лигносульфоната образует вязкий раствор, способный к катионному замещению, за счёт присутствия в его составе сульфогрупп, причём вязкость сильно зависит от концентрации и температуры раствора. Патока – побочный продукт сахарного производства, который по составу на 75% состоит из углеводов, а по консистенции представляет собой хорошо растворимую в воде, густую, липкую жидкость.

Оба выбранных вещества используются как связующее в агрохимическом производстве в основном для получения гранулятов из порошкообразных веществ методом окатывания. Так, например, в [7, 8] проводятся сравнительные исследования свойств полученных гранулятов с использованием растворов лигносульфоната и патоки в качестве связующих веществ.

Целью данного исследования был подбор подходящего связующего из отходов производств для получения сложного удобрения на основе карбамида с наполнителем из фосфогипса.

В качестве объекта исследования были выбраны водные растворы лигносульфоната натрия (ООО «Химэкс», 58% масс. солей натрия лигносульфоновых кислот) и патоки свекловичной (АО «Сахарный завод Свобода», 80,6% масс. сухих веществ) в разных концентрациях, которые использовались для получения сложного удобрения на основе гранулированного карбамида (ПАО «Акрон», 46,2% масс. N, дисперсный состав 1-5 мм) с наполнителем. В качестве наполнителя выступал порошкообразный фосфогипс (ООО «ЕвроХим-БМУ», 97,6 % масс. дигидрат сульфата кальция, 0,12 % масс. водорастворимого P_2O_5, влажность 14% масс., дисперсный состав меньше 2 мм).

Процесс получения гранул сложного удобрения с наполнителем, осуществляли методом окатывания в тарельчатом грануляторе путём чередования трёх стадий: 1) распыление через форсунку связующего на движущийся слой гранул; 2) равномерное просеивание порошкообразного наполнителя на смоченные раствором связующего гранулы; 3) сушка движущегося слоя гранул в тарельчатом грануляторе. После того как весь наполнитель был израсходован готовые гранулы дополнительно досушивались в сушильном шкафу до постоянной массы.

Первоначально были определены физические свойства растворов связующих с разными концентрациями, а именно: плотность и динамическая вязкость, а также потери связующего, представленные в таблице 1. При выборе рабочих растворов связующих ориентировались на возможность тонкого распыла связующего через форсунку, связанного прежде всего с вязкостью раствора, а также на наименьшие потери связующего в процессе его распыления на гранулы без внесения наполнителя.

Таблица 1 — Свойства растворов связующих

Тип связующего	Концентрация, % масс.	Свойство		
		Плотность, кг/м^3	Вязкость при 20°С, мПа*с	Потери, % масс.
Раствор лигносульфоната	30%	1141	6,4	84,0%
	40%	1192	17,4	**76,4**%
	50%	1242	28,5	84,9%
Раствор патоки	30%	1158	4,98	50,0%
	40%	1224	11,0	**35,0**%
	50%	1252	18,2	**32,0**%
	60%	1291	24,6	43,3%

В результате использовались следующие рабочие растворы связующих: 40%-й раствор лигносульфоната, при чём потери были приняты 75% масс., 40%-й раствор патоки с потерями 35% масс. и 50%-й раствор патоки с потерями 32% масс. Следует отметить, что в дальнейших

опытах с наполнителем реальные потери связующих растворов будут меньше, чем указанные выше, поскольку связующее будет выступать как прикрепляющий агент для наполнителя, однако определить реальные потери связующего не представляется возможным. Это значит, что в последующих расчётах потери наполнителя будут несколько занижены в сравнении с реальными потерями из-за завышенных потерь связующего.

На следующем этапе исследования были определены средние расходы рабочих растворов связующих при внесении одного и тоже количества наполнителя (фосфогипса), составляющего 30% от массы исходных гранул. Был выявлен наилучший расход связующего (мл связующего/г наполнителя), при котором с одной стороны полученные гранулы имеют равномерное покрытие, а с другой стороны не допущен избыток связующего, приводящий к агломерации гранул между собой. Результаты по определению среднего расхода связующего представлены в таблице 2.

Таблица 2 — К определению расхода связующего

Связующее	Объём связующего, мл	Равномерное покрытие	Стремление к агломерации	Диапазон объёма связующего, мл	Средний расход мл/г
40% раствор лигносульфоната	15	-	-	23-25	0,80
	20	-	-		
	25	+	+/-		
40% раствор патоки	15	-	-	18-20	0,63
	18	+	-		
	20	+	+/-		
50% раствор патоки	10	-	-	13-15	0,40
	12	-	-		
	15	+	+/-		
Знаком «+/-» обозначено предельное количество связующего, при котором только начинается процесс агломерации гранул					

Видно, что наименьший расход связующего наблюдается у 50%-го раствора патоки, что вероятно связано с его наибольшей вязкостью, а значит лучшей покрывающей способностью и основой для прикрепления порошка фосфогипса.

Во всех вариантах используемого связующего полученные гранулы имеют равномерное покрытие и гладкую поверхность, при этом форма гранул отличается от сферической, что обусловлено свойствами исходных гранул карбамила и способ их получения.

Дифференциальные кривые распределения гранул по размерам, представленные на рисунке 1, демонстрируют увеличение массовой доли гранул с диаметром 4-5 мм при внесении наполнителя, при чём наибольшая доля таких гранул наблюдается при использовании в качестве связующего 50% раствора патоки. Напротив, доля гранул с диаметром 1,5-4 мм во всех опытах с наполнителем уменьшилась относительно гранул без покрытия.

Для полученных гранул сложного удобрения были определены массовая доля покрытия, а также потери наполнителя в процессе окатывания гранул, возникающие из-за пылеобразования и прилипания к бортам и дну тарелки гранулятора (см. рис. 2).

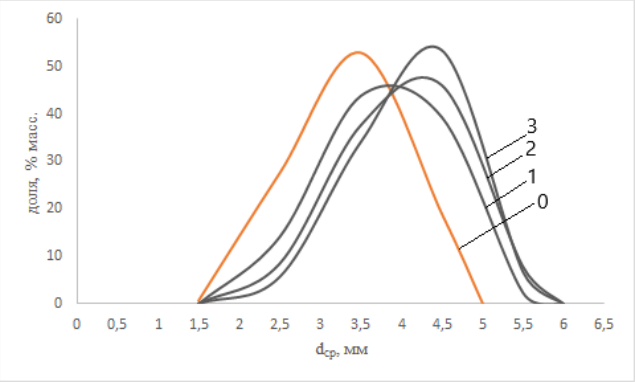


Рисунок 1 — Дифференциальные кривые распределения гранул по размерам при выбранном связующем: 0 – без связующего; 1 – 40%-й раствор лигносульфоната; 2 – 40%-й раствор патоки; 3 – 50%-й раствор патоки.

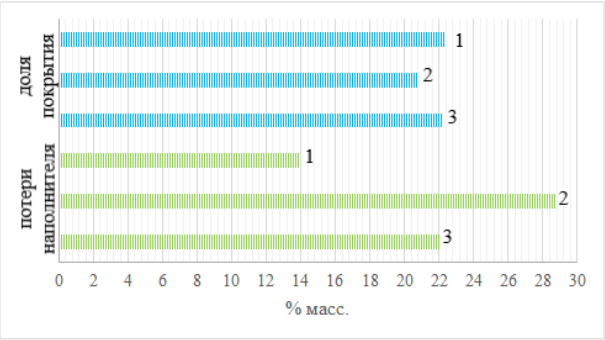


Рисунок 2 — Зависимость доли покрытия гранул (голубые) и потерь наполнителя (зелёные) от выбранного связующего: 1 – 40%-й раствор лигносульфоната; 2 – 40%-й раствор патоки; 3 – 50%-й раствор патоки

Массовые доли покрытия для всех опытов довольно близки и находятся в диапазоне от 20% до 22% по массе. Наименьшие потери наполнителя (14% масс.) наблюдаются для опыта с 40% раствором лигносульфоната, для растворов патоки потери наполнителя составляют 28,7% масс – для 40%-го раствора и 22% масс. – для 50%-го раствора, т.е. потери наполнителя при использовании растворов патоки приблизительно в два раза выше, чем при использовании раствора лигносульфоната. Здесь следует обратить внимание на принятые для расчётов потери связующего, которые для раствора лигносульфоната как раз в два раза выше, чем для растворов патоки (см. табл. 1).

При сравнении массовой доли компонентов в покрытии, т.е. связующего и наполнителя, видно, что в случае использования в качестве связующего 40%-го раствора лигносульфоната покрытие ~ на 90% масс. состоит из наполнителя, а при использовании растворов патоки – чуть больше, чем на 80% масс (см. рис. 3).

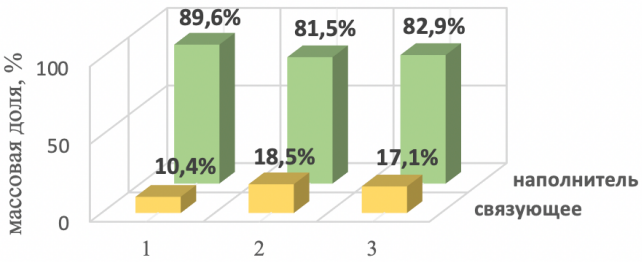


Рисунок 3 — Зависимость массовой доли компонентов покрытия от выбранного связующего: 1 – 40%-й раствор лигносульфоната; 2 – 40%-й раствор патоки; 3 – 50%-й раствор патоки

Выводы

На основании проведённого исследования были подобраны три подходящих варианта растворов связующего для получения сложного удобрения на основе карбамида с наполнителем из порошкообразного фосфогипса, а именно: 40%-й раствор лигносульфоната, 40%-й раствор патоки, 50%-й раствор патоки. Для каждого варианта были определены средние расходы связующего при внесении наполнителя в количестве 30% от массы исходных гранул, при чём наименьший расход оказался у 50%-го раствора патоки. С этим же вариантом связующего удаётся достичь наибольший гранулометрический состав с преобладанием гранул с диаметром 4-5 мм. При определении массовой доли покрытия было обнаружено, что для всех вариантов связующих она составляет 20%-22% масс., при этом наименьшие потери наполнителя в процессе гранулирования наблюдаются при использовании в качестве связующего 40%-го раствора лигносульфоната.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vashishtha M., Dongara P., Singh D. Improvement in properties of urea by phosphogypsum coating. Int. J. Chemtech Res. 2010. V. 2. № 1. P. 36.

2. Dubey A., Mailapalli D.R. Zeolite coated urea fertilizer using different binders: Fabrication, material properties and nitrogen release studies // Environ. Technol. Innov. 2019. V. 16. P. 100452. https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100452.

3. Shivay Y.S., Prasad R., Pal. M. Effect of Nitrogen Levels and Coated Urea on Growth, Yields and Nitrogen Use Efficiency in Aromatic Rice // J. Plant Nutr. 2015. V. 36. № 6. P. 875. https://doi.org/10.1080/01904167.2015.1109102.

4. Babadi F.E., Yunus R., Rashid S.A., Sallehb M. A. M., Ali S. New coating formulation for the slow release of urea using a mixture of gypsum and dolomitic limestone // Particuology. 2015. V. 23. P. 62. https://doi.org/10.1016/j.partic.2014.12.011.

5. Lipin A.A., Lipin A.G. Particle coating with composite shell in a pan granulator // Part. Sci. Technol. 2021. V. 40. № 1. P. 123. https://doi.org/10.1080/02726351.2021.1927272.

6. Недбаев И.С., Цывкунова Н.В., Елсукова Е.Ю. Обзор российского и мирового опыта решения экологических проблем производства, хранения, переработки и использования фосфогипса // Вестник Евразийской науки. 2022. Т. 14. № 4. URL: https://esj.today/PDF/10NZVN422.pdf (дата обращения 26.09.2023).

7. Veverka J., Hinkle R. A comparison of liquid binders for limestone pelletizing // Institute for Briquetting and Agglomeration 27th Biennial Conference. 2001. URL: https://marsmineral.com/pdf/BindersForLimestone.pdf (date of the application 26.09.2023).

8. Siuda R., Kwiatek J., Szufa S., Obraniak A., Piersa P., Adrian Ł., Modrzewski R., Ławi´nska K., Siczek K., Olejnik T.P. Industrial verification and research development of lime-gypsum fertilizer granulation method. Minerals. 2021. V. 11. № 2. P. 119. https://doi.org/10.3390/min11020119.

УДК 66.022.4 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-167-169

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ PH СРЕДЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРЕССОВЫХ СУКОН, АППРЕТИРОВАННЫХ СМОЛОЙ КНИТЕКС
STUDY OF THE INFLUENCE OF ENVIRONMENT PH AND HEAT TREATMENT TEMPERATURE ON THE PERFORMANCE PROPERTIES OF PRESSED FELT FINISHED WITH KNITEX RESIN

Григорий Игоревич Хазанов, Маргарита Алексеевна Апарушкина
Grigory I. Khazanov, Margarita A. Aparushkina

Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Россия, Москва
The Kosygin State University of Russia, Russia, Moscow
(e-mail: hasanov_gr_1957@rambler.ru, aparushkina-ma@rguk.ru)

Аннотация: Рассмотрен процесс аппретирования технических сукон с использованием эпоксидных полимеров. Изучено влияние pH аппретирующего раствора на сорбцию сукном эпоксидной смолы. Изучено влияние температуры термообработки на вымывание из сукна полимера и красителя в процессе длительной влажно-тепловой обработки. Определены оптимальные условия проведения процесса аппретирования технических сукон.

Abstract: The process of sizing of industrial cloth using epoxy polymers is considered. The effect of the pH of the sizing solution on the sorption of epoxy resin cloth was studied. The influence of the heat treatment temperature on the washing out of the polymer cloth and dye during the long-term wet-heat treatment has been studied. The optimal conditions for the process of sizing of industrial cloth have been determined.

Ключевые слова: техническое сукно, бумагоделательные машины, эпоксидная смола, отвердитель, антимикробный препарат, краситель.

Keywords: technical cloth, paper-making machines, epoxy resin, hardener, antimicrobial preparation, dye.

Заключительной стадией отделки технических сукон для прессовой части бумагоделательных машин является аппретирование, которое осуществляется с целью придания сукнам: стабильности линейных размеров, устойчивости к истиранию, увеличения прочности на разрыв при сохранении водопоглощаемости.

Определенный практический интерес представляет способ аппретирования технических сукон с использованием эпоксидных полимеров. Исследовалась возможность применения для этой цели эпоксидной смолы Книтекс, состоящей из двух компонентов EPX и EPS взятых в соотношении 1:1.

В процессе работы на бумагоделательных машинах прессовые сукна каждые 2-3 секунды подвергаются периодическому сжатию в жале валов до 50 даН/см^2. Из литературы известно [1-3], что наиболее высокой прочностью при сжатии обладают полимеры, полученные из полифункциональных эпоксидных смол, отвержденных ароматическими диаминами или диангидридамитетракарбоновых кислот. Отверждение с ангидридами, как правило, происходит при температуре 150°C, а с ароматическими аминами при 85-100°C [2]. Поэтому при аппретировании целесообразно в качестве отвердителей использовать ароматические амины, что позволяет в меньшей степени зависеть от температуры термообработки.

Предварительным экспериментом было установлено, что необходимые потребительские свойства сукно приобретает при использовании эпоксидной смолы в концентрациях 10-20 г/л (каждой составляющей). Требуемые свойства достигаются при содержании полимера на текстильном материале 2,42-4,61%.

Эксперимент проводился путем погружения сухого сукна в раствор полимера в течение 1 минуты, при pH 7 и температуре 20°С, с последующим отжимом до 100%-ной остаточной влажности, сушкой, совмещенной с термообработкой при 120°С – 40 мин.

Для определения влияния концентраций ионов водорода на сорбцию полимера из раствора была получена графическая зависимость (рис. 1), показывающая, что максимальный прирост смолы на сухой ткани достигается при pH, близком к 7, что указывает на необходимость отделки в нейтральных средах. По всей вероятности, влияние pH среды на избирательное поглощение эпоксида связано с состоянием его молекул в растворе.

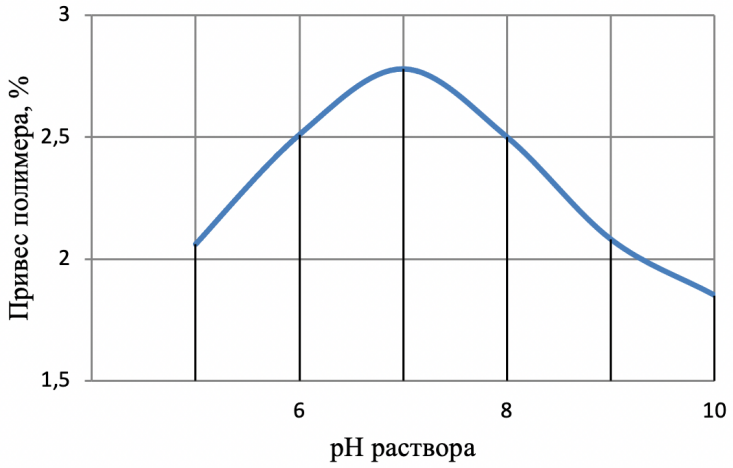


Рисунок 1 — Зависимость привеса эпоксидной смолы Книтекс от pH аппретирующего раствора.

Термообработка, которая проводилась в диапазоне температур от 80-130^{0}С в течение 40 минут является одним из существенных факторов, влияющих на эксплуатационные свойства технического сукна. Как и ожидалось, изменение температуры не влияет на привес массы полимера, который составил 3,7-3,75% для сухого материала при отделке в выбранных условиях (время пропитки – 1мин, pH 7, концентрация составляющих смолы по 10 г/л).

Полученные образцы были испытаны на водопоглощение, которое уменьшается с повышением температуры (рис.2). С увеличением последнего размер частиц эпоксидной смолы уменьшается, что приводит к более равномерному распределению отделочного препарата на поверхности изделия, что в большей степени закрывает его поры и тем самым снижает значения контролируемого параметра. В то же время условия термической обработки также могут оказывать существенное влияние на удаление отделочного препарата из текстильного материала в результате длительного воздействия водных сред.

Для изучения влияния исследуемого фактора на количество вымытых отделочных препаратов образцы экстрагировали дистиллированной водой при температуре 70^0 С в течение 30-ти дней. Из анализа полученной зависимости (рис. 3) видно, что повышение температуры до 105- 110^0 С приводит к заметному снижению потерь полимера и антимикробного препарата, а ее дальнейшее повышение (до 130^{0}С) не оказывает заметного эффекта. Снижение десорбции наносимых веществ объясняется увеличением степени отверждения и более равномерным распределением эпоксидной смолы по поверхности волокон, что предотвращает вымывание красителя, используемого в данном случае в качестве антимикробного препарата.

На основании приведенного выше анализа была выбрана температура термообработки - 110^{0}С.

Аппретирование следует проводить составом смола Книтекс EPX – 10 г/л, Книтекс EPS – 10 г/л при pH 7 и температуре термообработки -110^{0}С.

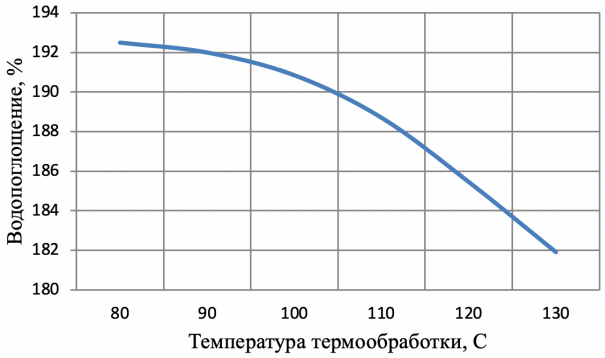
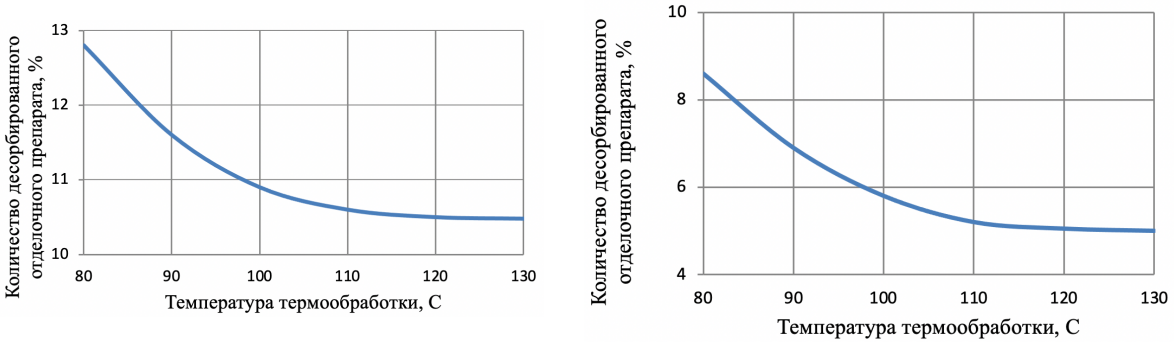


Рисунок 2 — Зависимость водопоглощения сукна от температуры термообработки.



а) б)

Рисунок 3 — Влияние температуры термообработки на количество теряемых сукном отделочных препаратов после экстракции дистиллированной водой при 70^0С:
а – красителя; б – смолы Книтекс.

Таким образом, для аппретирования прессовых сукон для бумагоделательных машин следует использовать смолу Книтекс при концентрации ее компонентов: Книтекс EPX – 10 г/л, Книтекс EPS – 10 г/л при pH 7 и температуре термообработки -110^0С. Данные условия обеспечивают стабильные эксплуатационные свойства сукон в условиях их длительной эксплуатации в водной среде при повышенных температурах и минимальное вымывание из них полимера и красителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанова В. А. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. С. 982-1001.

2. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973. 416 с.

3. Исследование влияния особенностей строения красителей на антимикробную активность текстильных материалов / Г. И. Хазанов, М. А. Апарушкина // Промышлен- ные процессы и технологии. 2021. No 2. С. 44 – 54. DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-2-44-54

УДК 661.152 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-170-173

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ, ОБЛАДАЮЩИХ ПРОЛОНГИРОВАННЫМ ЭФФЕКТОМ
OBTAINING COMPLEX ORGANOMINERAL FERTILIZERS WITH A PROLONGED EFFECT

Юлия Александровна Таран, Валентина Михайловна Фуфаева, Виктория Олеговна Стрельникова, Дарья Сергеевна Степанова
Yulia A. Taran, Valentina M. Fufaeva, Victoria O. Strelnikova, Daria S. Stepanova

МИРЭА — Российский технологический университет, Россия, Москва
MIREA — Russian technological university, Russia, Moscow
(e-mail: fufaeva@mirea.ru)

Аннотация: В статье представлен способ получения сложного органоминерального удобрения с трёхслойным покрытием, где первый слой покрытия обеспечивает пролонгированный эффект, второй слой обеспечивает поступление дополнительных питательных веществ почву и является субстратом для микроорганизмов, а третий слой обеспечивает целостность структуры и является защитным.

Abstract: The article presents a method for obtaining complex organomineral fertilizers with a three-layer coating, where the first layer of coating provides a prolonged effect, the second layer provides additional nutrients to the soil and is a substrate for microorganisms, and the third layer ensures the integrity of the structure and is protective.

Ключевые слова: гранулирование, капсулирование, биоудобрения, сложные органоминеральные удобрения, удобрения прологированного действия.

Keywords: granulation, encapsulation, biofertilizers, complex organomineral fertilizers, fertilizers of prolonged action.

Минеральные удобрения, такие как мочевина (карбамид), аммиачная селитра, сульфат аммония, азофоска и др., которые содержат азот, активно применяются в сельском хозяйстве в качестве дешевого и доступного источника питательных веществ для сельскохозяйственных культур. Проблема потребления таких удобрений заключается в том, что они достаточно быстро растворяются в воде, в результате чего растения не успевают полностью употребить азот, а остатки его выделяются в почву и улетучиваются в атмосферу. Это провоцирует возникновение серьезных экологических проблем, таких как заболачивание водоемов, эрозия почв и даже разрушение озонового слоя, а потребление человеком и животными воды, богатой азотом, может вызывать болезни [1].

Чтобы устранить такие риски, эффективность потребления удобрений культурами должна быть повышена. Этого можно достичь с помощью разработки способов получения, промышленного производства и внедрения в применение удобрений, обладающих пролонгированным эффектом [2].

При получении таких удобрений их исходные ядра, полученные методом приллирования, окатывания или в псевдоожиженном слое, покрываются тонкими или толстыми оболочками из материалов нерастворимых в воде, подвергаемых биоразложению в условиях окружающей среды или из материалов, которые индивидуально используются в сельском хозяйстве в качестве удобрений.

Выделение питательных компонентов происходит в результате того, что при влиянии окружающей среды – дождь, ветер, солнечные лучи и т.п. и жизнедеятельности организмов, находящихся в почве, в оболочке такой капсулы образуются дефекты – поры, трещины. Через них внутрь диффундирует вода и медленно растворяет ядро удобрения, а питательные вещества медленно через дефекты оболочки выделяются в почву и питают растение в течении

длительного периода. Такое потребление азота растениями снижает его выбросы, что в свою очередь, снижает его негативное воздействие на экологию.

Из-за более эффективного потребления культурами удобрений, обладающих пролонгированным эффектом, их норма внесения снижена в три раза в сравнении с классическими азотосодержащими минеральными удобрениями. Как следствие снижаются и энерго-, ресурсо- и трудозатраты на их производство, затраты на хранение и транспортировку. Также при применении удобрений с пролонгированным эффектом было отмечено, что наблюдается увеличение урожайности культур [3].

Обобщив вышесказанное, можно сделать вывод, что данное направление научных исследований является актуальным.

Чтобы восполнить другие полезные вещества в почве с классическими удобрениями дополнительно вносят и органические составляющие: навоз, биогумус, торф, ил и др. [4-6].

Также органические составляющие часто обогащают микроорганизмами, которые способствуют переходу питательных компонентов в доступные для культур формы, что оказывает положительное влияние на их рост и развитие. Некоторые микроорганизмы обладают фунгицидным действием на возбудителей заболеваний и вырабатывают биологически активные вещества, которые стимулируют рост с/х культур [7].

В рамках проведения исследований по получению удобрений, обладающих пролонгированным эффектом, было получено сложное органоминеральное удобрение, которое представляет собой ядро в виде гранулы NPK, покрытое многослойной оболочкой. Оболочка, в свою очередь, содержит три слоя, первый из которых, нанесенный на ядро, содержит серу и обеспечивает пролонгированный эффект, второй содержит органическую составляющую на основе биогумуса и обеспечивает поступление дополнительных питательных веществ почву и в перспективе может являться субстратом для внесения дополнительных микроорганизмов, третий наружный слой обеспечивает целостность структуры многослойной гранулы и содержит стеариновую кислоту. Столь сложные состав и структура гранулы обусловлены тем, что движение микроорганизмов, содержащихся во втором питательном слое, должно быть направленным.

Для получения сложного органоминерального удобрения использовали метод окатывания с применением лабораторного тарельчатого гранулятора (рис. 1). На движущийся слой гранул NPK удобрения I, находящегося на тарелке 1 без или с порошкообразными компонентами, через диспергирующее устройство 4 наносился расплав покрытия или раствор связующего вещества II.

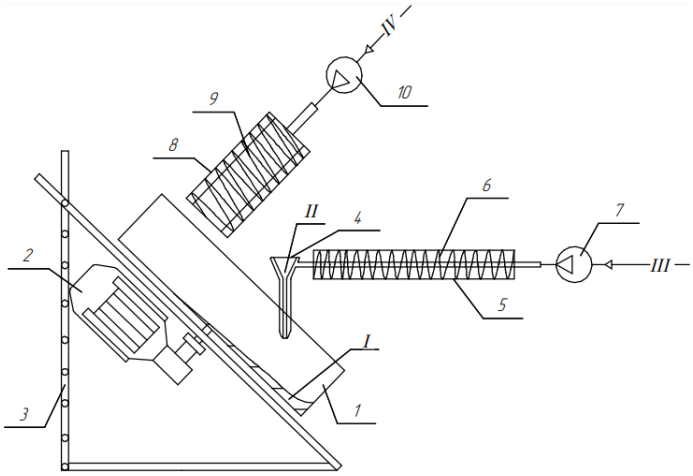


Рисунок 1 — Лабораторный тарельчатый гранулятор:
1 – тарельчатый гранулятор; 2 – мотор; 3 – регулировка угла наклона; 4 – диспергирующее устройство; 5 – воздуховод; 6, 9 – ТЭНы; 7, 10 – компрессор; 8 – тепловая пушка.
I – сырье, II –покрытие, III, IV – воздух.

Наличие пролонгированного эффекта у гранул проверяли, оценивая скорость растворения удобрения. Построение кривых растворимости проводили по методике, описанной в [8] с применением рефрактометрического метода анализа на приборе ИРФ-454 Б2. Для сравнения результатов были получены два вида гранул с первым слоем покрытия на основе серы. При сравнении кривых растворимости (рис. 2) можно сделать вывод, о том, что применение узкой фракции исходного NPK удобрения обеспечивает более медленное растворение ядра удобрения и увеличивает пролонгированный эффект.

При применении более широкой фракции исходного NPK удобрения скорость растворения увеличивается. Это связано с траекторией движения гранул на тарелке гранулятора, так как гранулы большего диаметра движутся в приосевых областях и в чаще попадают в факел распыла, а гранулы меньшего диаметра вращаются на периферии и хуже покрываются оболочкой.

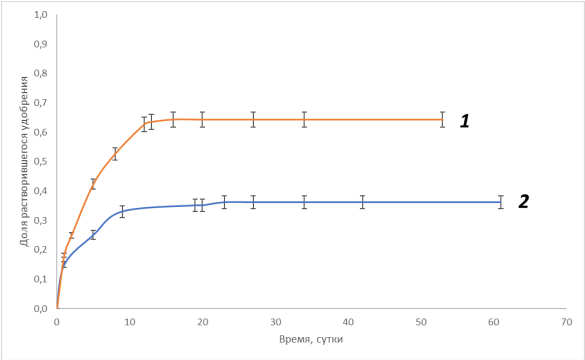


Рисунок 2 — Кривые растворимости гранул с первым слоем покрытия на основе серы: 1 – широкая фракция исходного NPK удобрения (2-3 мм); 2 – узкая фракция исходного NPK удобрения (2,7-2,8 мм).

Промежуточный органический слой покрытия был сформирован смесью предварительно просушенного измельченного гумуса и связующего водного раствора лигносульфонатов. На данной стадии важно было обеспечить температурный режим проведения процесса, так как непросушенные гранулы из-за избыточного количества влаги склонны к растрескиванию и потере целостности структуры. Третий завершающий слой на основе стеариновой кислоты являлся завершающим.

Для оценки качества структуры полученной гранулы по ГОСТ 21560.2-82 [4] на приборе ИПГ-1М была измерена статическая прочность. При сравнении показаний (рис.) можно сделать вывод, что статическая прочность исходных NPK гранул существенно понизилась при нанесении покрытия. Данную зависимость можно объяснить тем, что разрушение покрытия при измерении показаний происходило без разрушения ядра удобрения. Однако с увеличением количества слоев и диаметра гранулы прочность повышается, что связано хорошей адгезией слоев покрытия.

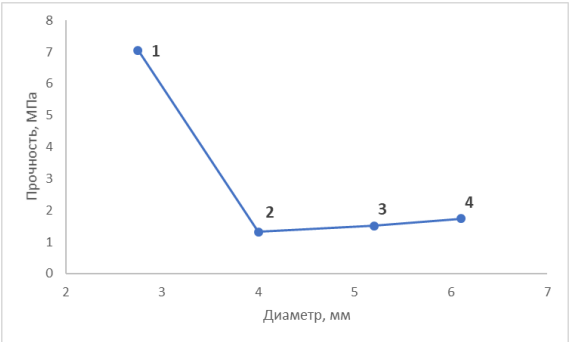


Рисунок 3 — Зависимость статической прочности слоев от диаметра гранул: 1 – исходное NPK удобрение, 2 – с первым слоем покрытия, 3 – со вторым слоем покрытия, 4 – с третьим слоем покрытия.

Выводы

В работе представлен способ получения сложного органоминерального удобрения с трёхслойным покрытием, обладающим заданными функциональными особенностями, обеспечивающими поочередное выделение микробиологической и минеральной составляющих (с замедленным высвобождением последней). В процессе разработки способа получения было отмечено, что применение узкой фракции исходного NPK удобрения обеспечивает более медленное растворение ядра и увеличивает пролонгированный эффект. Статическая прочность продукта снижена по сравнению с исходным удобрением, однако при увеличении количества слоев покрытия, она также увеличивается, что обосновывает необходимость нанесения завершающего защитного слоя на основе стеариновой кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Государственного задания № FSFZ - 2023-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xia L., Yan X. How to feed the world while reducing nitrogen pollution // Nature. 2023. V. 613. P. 34-35.
2. Taran Yu.A., Fufaeva V.M. Production of encapsulated controlled-release fertilizers based on prilled and granular urea // Chemical and Petroleum Engineering. 2022. V. 58. № 5-6. P. 499-504.
3. Yang S., Xiao J., Liang T., Tan H. Response of bacterial compositions to the use of slow-release fertilizers with long-acting agents and synergists // Applied Soil Ecology. – 2023. – V. 182. – P. 104699.
4. Таисия С. Органические удобрения // Наука и инновации. 2020. № 5 (207). С. 32-36.
5. Сарикян К., Саргсян Г., Зурабян А. Влияние «Нового органического удобрения на основе биогумуса» и «Биогумуса, полученного из органических отходов» на агрономические свойства томатов в условиях араратской равнины // Качар. Научное периодическое издание. 2022. № 2. С.173-185.
6. Мамась Н.Н., Кравченко Р.В., Габараев Д.Б. Использование активных илов и органических бытовых отходов в качестве нового органического удобрения // Проблемы трансформации естественных ландшафтов в результате антропогенной деятельности и пути их решения. 2021. С. 65-68.
7. Чиркова В.О., Толузакова С.Ю. Микробиологические удобрения: механизмы действия и особенности технологии их производства // Научные основы развития АПК. 2020. С. 134-136.
8. Таран Ю.А., Фуфаева В.М., Разин С.А. Повышение эффективности применения минеральных удобрений методом капсулирования с целью достижения пролонгированного действия // Повышение энергоресурсоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности (ISTS "EESTE-2021"). – Москва, 2021. – С. 300-302.

УДК 66.022.389 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-174-176

АНАЛИЗ КИНЕТИКИ ВЫМЫВАНИЯ ПОЛИМЕРА И КРАСИТЕЛЯ ИЗ СУКНА И МОДЕЛЬНЫХ ПЛЕНОК
ANALYSIS OF THE KINETICS OF POLYMER AND DYE WASHING FROM FAITH AND MODEL FILMS

Григорий Игоревич Хазанов, Маргарита Алексеевна Апарушкина
Grigory I. Khazanov, Margarita A. Aparushkina

Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Россия, Москва
The Kosygin State University of Russia, Russia, Moscow
(e-mail: hasanov_gr_1957@rambler.ru, aparushkina-ma@rguk.ru)

Аннотация: Рассмотрена задача сохранения эксплуатационных свойств технических сукон, обработанных полимерной смолой и красителем, после длительных мокрых обработок. Показана зависимость кинетики вымывания полимера из сукон и пленок.

Abstract: The task of preserving the operational properties of industrial cloth treated with polymer resin and dye after long wet treatments is considered. The relationship of polymer washing out from cloth and films is shown.

Ключевые слова: антимикробная отделка, экстракция, смола.
Keywords: antimicrobial finishing, extraction, resin.

Необходимые эксплуатационные свойства придаются прессовым сукнам для бумагоделательных машин в процессе их антимикробной отделки и аппретирования. Для антимикробной отделки нами использовался краситель хромовый оранжевый. Далее следовало аппретирование эпоксидной смолой Книтекс. Так как в процессе работы из сукон происходит вымывание отделочных препаратов, то существует вероятность потери изделиями эксплуатационных свойств, что приводит к их снятию с бумагоделательных машин. Поэтому был проведен анализ кинетики вымывания полимера и красителя из сукон и модельных пленок.

В бумагоделательном производстве прессовые технические сукна, работающие в условиях активной гидродинамики при температурах 20-60°С, после процесса прессования подвергаются промывке раствором неионогенных ПАВ [1]. В результате указанных воздействий (прессование и промывки) происходит вымывание аппрета из текстильного материала, которое сказывается на дальнейших эксплуатационных свойствах изделия и косвенно характеризует устойчивость образовавшихся связей между полимером и субстратом.

О специфичности взаимодействия технического сукна со смолой Книтекс может свидетельствовать изменение количество теряемого полимера после экстракции полимерной пленки, полученной непосредственно на изделии и вне его.

Определенный вклад в обеспечение устойчивости образуемых на текстильном материале полимерных покрытий к различным физическим воздействиям вносят и силы межмолекулярного взаимодействия в самом полимере, т.е. когезионные силы.

Изучалась кинетика вымывания полимера из модельных пленок и образцов сукна (рис. 1, 2) экстракцией дистиллированной водой и раствором превоцелла W-OFP-100 концентрацией 1 г/л при температурах 20, 45 и 70°С в течение 30-ти суток. Количество вымываемого полимера определялось весовым методом [2]. При экстракции модельных пленок (рис. 1) повышение температуры и введение моющего вещества существенного влияния на количество теряемого полимера (менее 1%) не оказывают, что свидетельствует о наличии сильных внутримолекулярных связей в структуре исследуемых полимеров. Аналогичные явления наблюдаются и у сукон (рис. 2), однако в данном случае полимер теряет 5% своей массы. Различие в потери эпоксида, по-видимому, связанно с превосходством сил

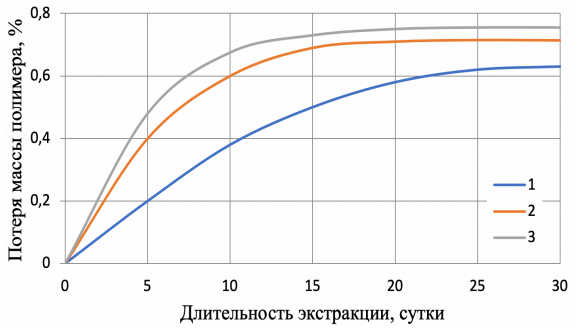
когезии между молекулами смолы над силами адгезии их к волокну.

Таблица 1 – Изменение эксплуатационных свойств технических сукон, аппретированных смолой Книтекс после экстракции.

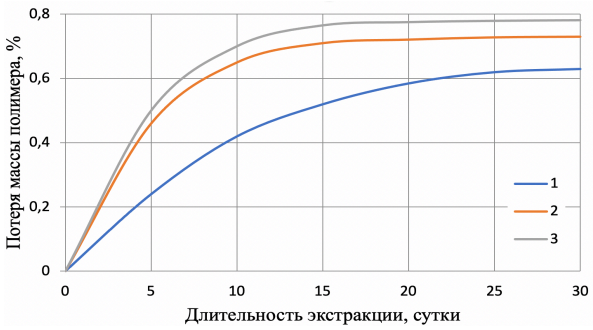
Условия проведения экстракции	Водо-поглощение, %	Воздухо-проница-емость, дм^3/м^2 с	Удлинение при разрыве по утку, %	Грибо-стойкость, балл
Исходный образец до экстракции	188,6	387,9	28,0	0
Вода дистиллированная,				
20°С	186,4	385,7	28,0	0
45°С	185,7	384,9	27,8	0
70°С	185,2	384,4	27,6	0
Раствор превоцелла W-OFP -100,				
20°С	185,8	385,3	27,9	0
45°С	185,1	384,6	27,6	0
70°С	184,9	384,2	27,5	0
Раствор уксусной кислоты, pH 4, 70°С	184,7	383,8	27,5	0
Раствор кальцинированной соды pH 9, 70°С	184,4	383,6	27,2	0

После экстракции промытые в течение 30-ти суток образцы испытывались на водопоглощение, воздухопроницаемость и удлинение при разрыве. Перечисленные характеристики имеют близкие значения как до, так и после промывки (табл. 1), что свидетельствует об устойчивости обработки к длительным воздействиям водных сред.

В отделочном производстве процесс аппретирования следует после антимикробной отделки. В связи с этим при экстракции параллельно с вымыванием эпоксида может происходить и удаление антимикробного препарата. Поэтому определялась грибостойкость сукна согласно ГОСТ 9.802-84 [3]. Грибостойкость образцов после обработки во всех случаях составляла 0 баллов (табл. 1).

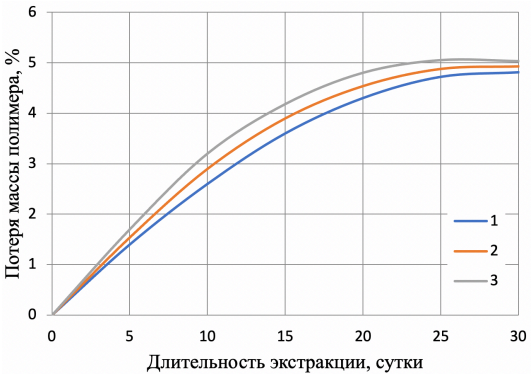


а)

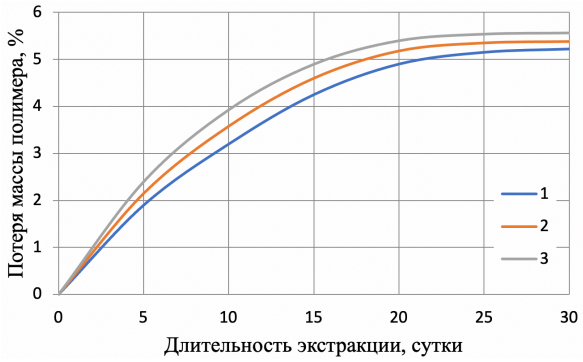


б)

Рисунок 1 — Кинетика вымывания полимера из модельных пленок смолы Книтекс: а - дистиллированной водой; б - раствором превоцелла WOFP – 100 при: 1- 20°С, 2 - 45°С, 3 - 70°С.



а)



б)

Рисунок 2 — Кинетика вымывания полимера из сукон, аппретированных смолой Книтекс: а – дистиллированной водой; б – раствором превоцелла WOFP – 100 при: 1- 20°С, 2 - 45°С, 3 - 70°С.

Таким образом, после длительных мокрых обработок на волокне остается основная часть полимера и красителя, необходимая для поддержания эксплуатационных свойств на все время работы изделия.

После экстракции промытые в течение 30-ти суток образцы испытывались на водопоглощение, воздухопроницаемость и удлинение при разрыве. Перечисленные характеристики имеют близкие значения как до, так и после промывки (табл. 1), что свидетельствует об устойчивости обработки к длительным воздействиям водных сред.

В отделочном производстве процесс аппретирования следует после антимикробной отделки. В связи с этим при экстракции параллельно с вымыванием эпоксида может происходить и удаление антимикробного препарата. Поэтому определялась грибостойкость сукна согласно ГОСТ 9.802-84 [3-4]. Грибостойкость образцов после обработки во всех случаях составляла 0 баллов (табл. 1).

Таким образом, после длительных мокрых обработок на волокне остается основная часть полимера и красителя, необходимая для поддержания эксплуатационных свойств на все время работы изделия.

Предлагаемые технологии антимикробной отделки и аппретирования могут быть рекомендованы для отделки технических сукон для прессовой части бумагоделательных машин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хазанов Г.И., Апарушкина М.А. Выбор рациональных условий аппретирования сукон с использованием эпоксидной смолы Книтекс. Материалы докладов международной научно-технической конференции посвященной 105-летию со дня рождения А.Н. Плановского (НТНК Плановский-2016) «Повышение эффективности процессов и аппаратов в химической и смежных отраслях промышленности). Том 2. М.: ФГБОУ ВПО «МГУДТ», 2016, с. 156-159.

2. Гарцева, Л.А. Лабораторный практикум по химической технологии текстильных материалов: учеб. пособие. – Иваново: ИГТА, 2011. С. 136.

3. ГОСТ 9.802-84. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Ткани и изделия из натуральных, искусственных, синтетических волокон и их смесей. Метод испытания на грибостойкость; введ. 01.04.93. – Москва: Издательство стандартов, 1984. – 6 с.

4. Исследование влияния особенностей строения красителей на антимикробную активность текстильных материалов / Г. И. Хазанов, М. А. Апарушкина // Промышлен- ные процессы и технологии. 2021. No 2. С. 44 – 54.
DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-2-44-54

УДК 05.11.06 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-177-182

РАСПЫЛЕНИЕ ЖИДКОСТИ ПУТЕМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО И УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ
LIQUID ATOMIZATION BY HYDRODYNAMIC AND ULTRASONIC ACTION

Андрей Викторович Шалунов, Виктор Александрович Нестеров, Дмитрий Владимирович Генне, Роман Сергеевич Доровских
Andrey V. Shalunov, Viktor A. Nesterov, Dmitry V. Genne, Roman S. Dorovskikh

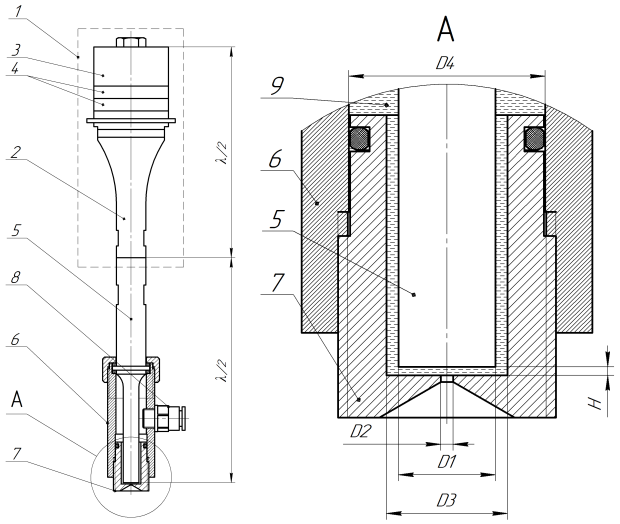
Бийский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Алтайский государственный технический университет им И.И.Ползунова» (БТИ АлтГТУ), Россия, Бийск
Biysk Technological Institute (branch) of the Altay State Technical University, Russia, Biysk
(e-mail: nva@u-sonic.ru)

Аннотация: В статье представлены результаты исследования работы распылителя, основанного на гидродинамическом и ультразвуковом воздействии на поток распыляемой жидкости. Разработанный распылитель обеспечивает высокую производительность распыления, при этом за счет оптимизации режимов работы, размер капель формируемого уменьшается более чем в два раза. При диаметре сопла 0.7 мм, диаметре ультразвукового инструмента 8 мм и при избыточном давлении распыляемой жидкости 0,7 МПа распылитель обеспечивает производительность 9 мл/с и формирует аэрозоль с размерами капель D_{32}= 40 мкм.

Abstract: The article presents the results of a study of the operation of a sprayer based on hydrodynamic and ultrasonic effects on the flow of sprayed liquid. The developed sprayer provides high spraying performance, and due to the optimization of operating modes, the size of the droplets formed is reduced by more than half. With a nozzle diameter of 0.7 mm, an ultrasonic tool diameter of 8 mm and an excess pressure of the sprayed liquid of 0.7 MPa, the atomizer provides a productivity of 9 ml/s and forms an aerosol with droplet sizes D_{32} = 40 μm.

Ключевые слова: распыление, ультразвук, колебания, амплитуда, давление.
Keywords: spraying, ultrasound, vibrations, amplitude, pressure.

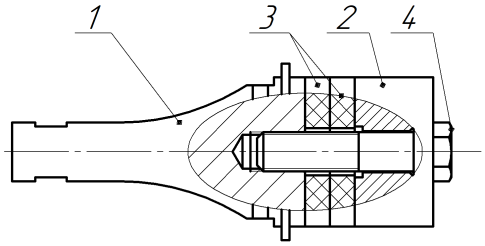
Распыление жидкостей и напыление различных покрытий является основой значительного количества технологических процессов в производствах, относящихся, в первую очередь, к высокотехнологичным секторам производства [1-3]. Для эффективной реализации современных технологий необходимо создание аэрозолей с повышенными требованиями по монодисперности, плотности факела распыла и размерам формируемых капель при обеспечении высокой производительности. Наиболее распространенными типами распылителей и способами распыления являются гидравлический, пневматический, электростатический и др., которые не позволяют создавать высокодисперсные аэрозоли с необходимыми размерами частиц и требуемой производительностью. Как правило, производительные системы формируют аэрозоль с крупными размерами капель, а системы высокодисперсного распыления имеют низкую производительность [4-5]. Проблема может быть решена за счет гидродинамического и ультразвукового (УЗ) воздействия на струю жидкости. Конструкция предложенного распылителя представлена на рисунке.

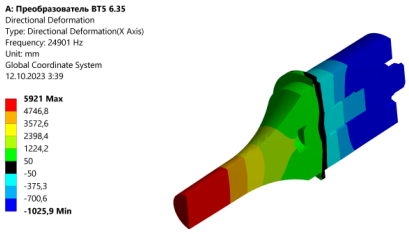


1 – пьезоэлектрический преобразователь Ланжевена; 2 – излучающая накладка-концентратор; 3 – отражающая накладка; 4 – пьезокерамические элементы; 5 – рабочий инструмент; 6 – технологический объем; 7 – жиклер; 8 – штуцер; 9 – распыляемая жидкость; D1 – диаметр окончания рабочего инструмента; D2 – диаметр отверстия жиклера; D3 – внутренний диаметр технологического объема в зоне окончания рабочего инструмента; D4 – внутренний диаметр технологического объема

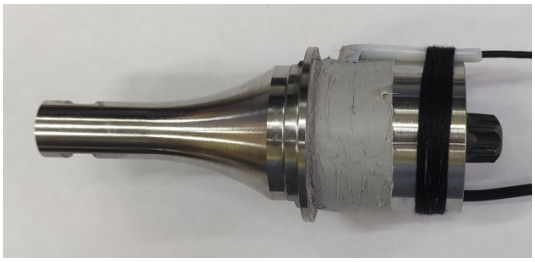
Рисунок 1 — Эскиз ультразвукового распылителя

Основой конструкции распылителя является пьезопреобразователь Ланжевена. Для повышения мощности можно применять преобразователь, описанный в работе [6]. Распылитель, основанный на гидродинамическом и ультразвуковом воздействии, содержит ультразвуковую колебательную систему, состоящую из пьезоэлектрического преобразователя (поз.1) и рабочего инструмента (поз.5). Поверх рабочего инструмента установлен технологический объем (поз.6). Распыляемая жидкость (поз.9) подается в технологический объем (поз.6) через штуцер (поз.8). Формируемый аэрозоль истекает через отверстие в жиклере (поз.7), при этом отверстие расположено напротив торцевой колеблющейся поверхности рабочего инструмента (поз.5). Распылитель работает следующим образом. Находящаяся под давлением в технологическом объеме распыляемая жидкость попадает под действие ультразвуковых колебаний. Наибольшее воздействие на жидкость осуществляется в области (высотой Н) между торцевой поверхностью рабочего инструмента и поверхностью жиклера. В данной области формируется зона кавитации, при этом происходит истечение распыляемой жидкости (временной суспензии состоящей из распыляемой жидкости и формируемых кавитационных пузырьков) в отверстие. За счет гидродинамического воздействия поток суспензии распадается на крупные капли. Попадая во внешнюю среду поток капель суспензии (первичного аэрозоля), содержащей кавитационные пузырьки начинает процесс имплозии, в результате чего капли начинаю вторичное распыление. На рисунке 2 представлен разработанный пьезоэлектрический преобразователь Ланжевена.





А Б



В

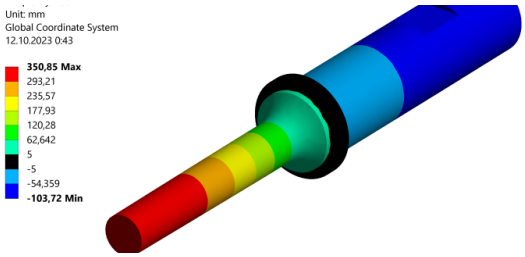
А – эскиз ультразвукового пьезоэлектрического преобразователя;
Б – форма колебаний пьезоэлектрического преобразователя; В – фото
1 – излучающая накладка-концентратор; 2 – отражающая накладка;
3 – пьезокерамические элементы; 4 – стягивающий болт

Рисунок 2 — Разработанный пьезоэлектрический преобразователь

Преобразователь состоит из частотнопонижающей излучающей накладки (поз.1), отражающей частотнопонижающей накладки (поз.2), пьезоэлектрических элементов (поз.3) и стягивающего болта (поз.4). При разработке преобразователя использовались пьезоэлектрические элементы размером 35x12x6,35, марки APC-841. Такой преобразователь компактен, обладает высоким КПД, а при использовании концентрирующей рабочей накладки обеспечивает увеличение амплитуды колебаний до 10 раз.

Дальнейшие исследования были направлены на разработку рабочего инструмента. Для увеличения амплитуды колебаний было предложено рабочий инструмент выполнить в виде концентратора со ступенчато-радиальным переходом (рисунок 3).

Использование инструмента такой конструктивной формы позволяет получить дополнительный коэффициент трансформации колебаний (3.5). В качестве материалов для изготовления рабочих инструментов был выбран титановый сплав ВТ5, характеризующийся хорошей износостойкостью. В таблице 1 представлены технические характеристики и наиболее важных геометрических размеров разработанного распылителя.



А Б

А – фото ультразвукового инструмента; Б – форма колебаний инструмента

Рисунок 3 — Разработанный рабочий инструмент

Таблица 1 – Технические характеристики разработанного распылителя

Характеристика	Значение
Резонансная частота, кГц	22,5
Максимальная амплитуда (размах) механических колебаний рабочего инструмента (без нагрузки), мкм	100
Максимальная амплитуда (размах) механических колебаний рабочего инструмента (в жидкости при давлении 10 бар, определялась косвенно по току), мкм	76
Потребляемая мощность под максимальной нагрузкой, Вт	250
Диаметр окончания рабочего инструмента (D1), мм	8
Диаметр отверстия жиклера (D2), мм	0,7
Внутренний диаметр технологического объема в зоне окончания рабочего инструмента (D3), мм	10
Внутренний диаметр технологического объема(D4), мм	16
Внутренний диаметр штуцера (поз.8), мм	6
Расстояние между торцевыми поверхностями рабочего инструмента и жиклера (H), мм	1,5

На следующем этапе исследований были проведены измерения производительности распыления при разных уровнях амплитуды колебаний торца рабочего инструмента и разных значениях избыточного давления жидкости. На рисунке 4 представлены зависимости производительности распыления воды от давления при разных амплитудах колебаний.

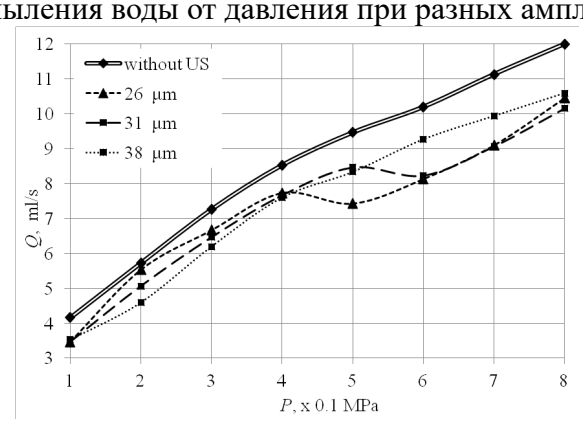
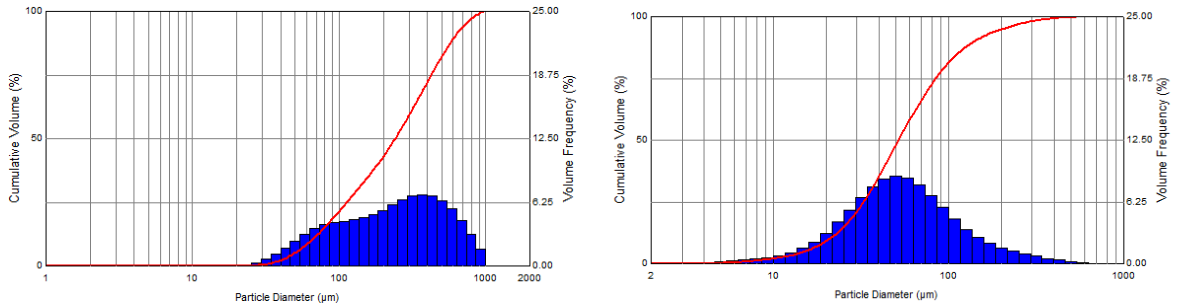


Рисунок 4 — Зависимости производительности распыления воды (Q) от давления (P) при разных амплитудах колебаний инструмента

Анализ полученных зависимостей показал, что увеличение давления приводит к повышению производительности. Также установлено, что увеличение амплитуды колебаний приводит к понижению производительности при установленном давлении. В дополнение к этому на графиках видно, что при превышении давления выше определенного порогового значения производительность снижается. Например, увеличение давления с 0.4 МПа до 0.5 МПа при амплитуде колебаний 26 мкм (размах 52 мкм) производительность снижается с 7,8 мл/с до 7,4 мл/с. При этом возникает дополнительный шумовой эффект. При таком же изменении давления производительность распыления без УЗ воздействия увеличивается 8.5 до 9.5 мл/с. Далее были проведены измерения дисперсного состава формируемого аэрозоля. На рисунке 5 приведены примеры распределений размеров частиц.



А Б

А – избыточное давление 0.2 МПа; D_{32} = 146 мкм; А=26 мкм;
Б – избыточное давление 0.65 МПа; D_{32} = 39 мкм; А=26 мкм

Рисунок 5 — Объемное распределение частиц по размерам

Анализ распределения (рисунок 5А) показал, что при давлении 0.2 МПа, формируется два максимума. При этом первый максимум связан с дроблением капель на мелкие за счет имплозии и за счет непосредственного ультразвукового распыления. Второй максимум (область больших капель размером 300 мкм) связан с недостаточным дроблением первичной струи жидкости. При повышении давления до 0.65 МПа (рисунок 5Б), наиболее крупные капли не наблюдаются, происходит равномерная ультразвуковая обработка всего потока жидкости, в результате чего формируется аэрозоль с одномодальным распределением.

Далее была получена зависимость размера капель от избыточного давления (рисунок 6).

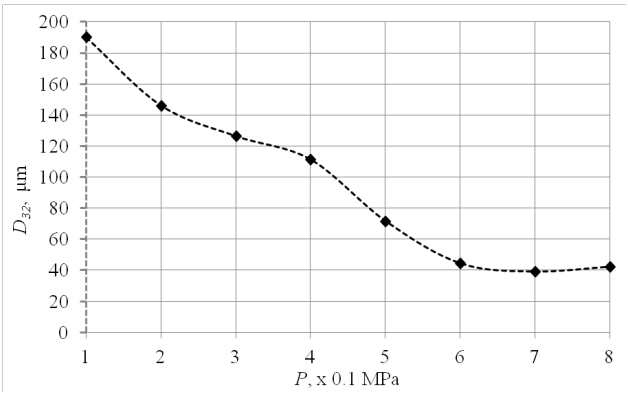


Рисунок 6 — Зависимость размера частиц D_{32} от избыточного давления (А=26 мкм)

Анализ полученных данных показал, что одновременно с несущественным понижением производительности распыления, уменьшается и размер частиц. Например, при изменении давления с 0.4 МПа до 0.5 МПа происходит резкое уменьшение размера капель формируемого аэрозоля с 112 мкм до 66 мкм. Уменьшение формируемых капель происходит при повышении давления до 0.7 МПа. Дальнейшее увеличение давления приводит к незначительному росту размеров капель, при этом пропорциональному росту производительности распыления.

Выводы

В процессе исследований был разработан распылитель, основанный на гидродинамическом и ультразвуковом воздействии на поток распыляемой жидкости. Предложенный способ распыления позволяет увеличить производительность распыления при уменьшении размеров капель аэрозоля. За счет установления оптимальных условий, при диаметре сопла 0.7 мм, диаметре ультразвукового инструмента 8 мм и при избыточном давлении распыляемой жидкости 0,7 МПа распылитель обеспечивает производительность 9 мл/с и формирует аэрозоль с размерами капель D32= 40 мкм.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-19-00875, https://rscf.ru/project/23-19-00875/.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thakur P., Sonawane S., Potoroko I., Sonawane S., Shirish H. Recent Advances in Ultrasound-Assisted Synthesis of Nano-Emulsions and their Industrial Applications. Curr. Pharm. Biotechnol. 2021. V. 22. no. 13. P. 1748-1758.
2. Wang Y., Ruan L., Application of Ultrasonic Atomization in a Combined Circulation System of Spray Evaporative Cooling and Air Cooling for Electric Machine, Processes. 2021. V.9. no 10. 1773.
3. Zhang Q., Fan L., Wang H., Han H., Zhu Z., Zhao X., Wang Y. A review of physical and chemical methods to improve the performance of water for dust reduction. Process Saf. Environ. Prot. 2022. V. 166. P. 86-98.
4. Donnelly T. D., Hogan J., Mugler A., Schubmehl M., Schommer N., A. Bernoff J., Dasnurkar S., Ditmire T. Using ultrasonic atomization to produce an aerosol of micron-scale particles. Rev. Sci. Instrum. 2005. V. 76. no 11. 113301.
5. Lozano A., Amadeva H., F.Barreras, et al. High-Frequency Ultrasonic Atomization With Pulsed Excitation. Journal of Fluids Engineering. 2003. V. 125. P. 941-945.
6. Khmelev V.N., Shalunov A.V., Nesterov V.A. Summation of high-frequency Langevin transducers vibrations for increasing of ultrasonic radiator power. Ultrasonics. 2021. V. 114. 106413.

УДК 677.027 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-182-184

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА СУБЛИМАЦИОННОЙ ПЕЧАТИ ПО ПАРААРАМИДНЫМ ТКАНЯМ
FEATURES OF THE PROCESS OF SUBLIMATION PRINTING ON PARA-ARAMID FABRICS

Ольга Витальевна Козлова, Дарья Романовна Горбанева, Егор Андреевич Горбанов
Olga V. Kozlova, Daria R. Gorbaneva, Egor A. Gorbanov

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново
Ivanovo State University of Chemical Technology, Russia, Ivanovo
(e-mail: ovk-56@mail.ru)

Аннотация: В работе показан один из путей решения проблем колорирования параарамидных тканей, который заключается в использовании приемов переводной печати с предварительной модификацией ткани полимерными модификаторами.

Abstract: The work shows one of the ways to solve the problems of coloring para-aramid fabrics, which is to use transfer printing techniques with preliminary modification of the fabric with polymer modifiers

Ключевые слова: параарамидные ткани, сублимация, праймер, переводная печать, полимерные модификаторы.

Keywords: para-aramid fabrics, sublimation, primer, transfer printing, polymer modifiers.

Известно, что арамидные волокна окрашиваются с большим трудом обычным способом поверхностного крашения, поскольку они имеют плотную структуру, высокую кристалличность полимера и низкое содержание функциональных групп, способных взаимодействовать с красителем, что вызывает определенные трудности колорирования, а

использование таких волокон представляется возможным только в узкой сфере [1,2].

Одним из путей решения проблем колорирования арамидсодержащих тканей – использование приемов переводной печати. Однако в России практически не используется этот вариант колорирования тканей в связи с отсутствием отечественных технологий, основанных на использовании современных экологически безопасных полимеров и отделочных препаратов.

Целью работы явилось изучение возможности и эффективности использования полимеров-модификаторов акриловой и уретановой природы отечественного производства в качестве модификатора под переводную термопечать по арамидсодержащим тканям; создание гаммы цветов для рисунков под «камуфляж» на основе триады сублимационных красителей, отвечающих требованиям силовых структур.

В работе в качестве сублимационных праймеров под переводную печать использованы полимеры серии лакротенов, рузинов, эмультексов, ларусов, а также полимеры на основе уретанов – аквaполы. Оценена эффективность использования вышеназванных препаратов для предварительной подготовки тканей, проведен выбор оптимальных температурно-временных условий процесса переноса красителя с бумаги на ткань с использованием термопресса модели SFS-MO4B. Результаты многочисленных исследований показали, что по комплексу полученных данных (степень переноса красителя, гриф ткани, четкость отпечатка и др.) наибольшую привлекательность для дальнейших экспериментов и возможного внедрения имеют отечественные полимеры – водные дисперсии акриловых сополимеров – Ларус-21и, Лакротен-Э64 и Рузин-14и [2]. Выбраны оптимальные условия осуществления процесса сублимации: температура – 200^0С, длительность термообработки – 40 сек. Максимальные значения степени переноса красителя достигаются при использовании модификатора с концентрацией 150 г/кг при ракельном методе нанесения.

С целью создания собственной бумаги с рисунком под камуфляж необходимо было выбрать дисперсные красители, соответствующие требованиям переводной печати. Склонность дисперсных красителей к сублимации зависит от химического строения красителей, степени дисперсности, характера кристаллической формы. С ростом молекулярной массы, снижением степени дисперсности, повышением энергии кристаллической решетки склонность к сублимации снижается и соответственно повышается температура, при которой начинается сублимация. Выделен ряд отечественных дисперсных красителей, наиболее эффективных с точки зрения их сублимационной активности и пригодности для переводной печати по тканям. Это красный 2С (П), синий 5К п/э (Г), желтый 63 п/э (Ж), которые обеспечивают и хороший перенос красителя в волокно, и могут составить основу триады ПГЖ дисперсных красителей для расширения гаммы окрасок.

Не каждая триада реальных красителей может обеспечить получение желаемого цвета. Поэтому, прежде чем определить необходимые количества красителей, необходимо провести оценку колористических возможностей различных триад, подобранных с учетом совместимости красителей при использовании их в смесях. При оценке колористических возможностей триад красителей, выбираемых для подгонки цвета под образец, определяют колористические свойства каждого красителя и исследуют цветовой охват выбранных триад. Путем сочетания попарно указанных выше красителей и печати этими смесями оттиски на бумаге, мы в дальнейшем при переводе красителя с бумаги на ткань получали новые цвета. В результате были получены чистые и интересные выкраски. Соотношение красителей в различных долях (1:2, 1:1, 2:1), а также полученные выкраски широкой гаммы оттенков, представлены на рисунке 1.

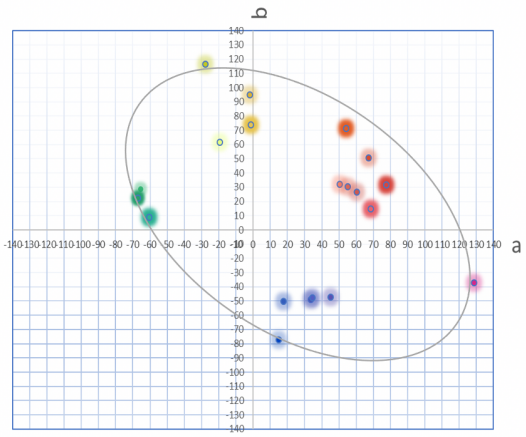


Рисунок 1 — Местоположение полученных цветов на цветовом графике CIELab.

С целью получения надежности воспроизводимой гаммы цветов и создания отечественных композиций для переводной бумаги на основе триады цветов ПГЖ проведены исследования по оценке совместимости красителей. При изменении температурно-временных условий переноса красителя в волокно показателем совместимости красителей можно считать неизменность такого показателя, как цветовой тон. На графике a,b найдено местоположение цветов, полученных из триады выбранных дисперсных красителей путем попарного сочетания цветов. Цветовой охват триады красителей выражен с помощью цветового графика системы МКО или равноконтрастной системы CIE L * a *b *.

На графике, где a, b – координаты цвета в системе CIELab, показано местоположение цветов, полученных с помощью выбранной триады дисперсных красителей. По значениям координат цветности нашли соответствующие им точки на графике, получили область цветового охвата: внутри которого располагаются цвета, которые могут быть получены при использовании анализируемой триады красителей.

Работа актуальна, носит прикладной характер, результаты её являются основой рекомендаций к промышленному внедрению технологии получения востребованных огнезащитных тканей с расцветками под «камуфляж».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kozlova OV, Odintsova OI, Melenchuk EV, Fedorinov AS. Dyeing of Para-Aramid Fabrics in the Presence of Domestic Urethane Polymers / Russian Journal of General Chemistry, 2016. Vol. 86. No.2. P.488-491.

2. Козлова О.В., Меленчук Е.В. Использование полимеров-модификаторов при колорировании параарамидных тканей / Изв. Вузов. «Химия и химическая технология», 2013. т. 56. вып.8. С.90-93.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671)

УДК 66.02 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-185-189

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛООБМЕНА В СИСТЕМАХ ЗАМКНУТОГО КОНТУРА ОХЛАЖДЕНИЯ
STUDY OF INTENSIFICATION OF HEAT TRANSFER PROCESSES IN CLOSED CIRCUIT COOLING SYSTEMS

Никита Валерьевич Дерюгин, Елена Сергеевна Бородина, Михаил Павлович Тюрин, Владимир Михайлович Токарев, Илья Михайлович Маров
Nikita V. Deryugin, Elena S. Borodina, Mikhail P. Tyurin, Vladimir M. Tokarev, Ilya M. Marov

Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Россия, Москва
The Kosygin State University of Russia, Russia, Moscow
(email: borodina-es@rguk.ru)

Аннотация: В работе в рамках исследования методов повышения эффективности работы тепломеханического оборудования, а именно системы охлаждения газодожимного компрессора (ГДК) и системы замкнутого контура охлаждения (ЗКО) в целом, рассматривается использование современных способов интенсификации теплообмена в том числе применение методов наложения пульсаций на поток теплоносителя, очистки теплообменных поверхностей и возможность внедрения мероприятий по сокращению количества отложений на теплообменных поверхностях.

Abstract: In the work, as part of the study of methods for increasing the efficiency of thermal mechanical equipment, namely the cooling system of the gas booster compressor and the closed circuit cooling system as a whole, the use of modern methods of intensifying heat transfer is considered, including the use of methods of applying pulsations to the coolant flow, cleaning heat transfer surfaces and the possibility of introducing measures to reduce the amount of deposits on heat transfer surfaces.

Ключевые слова: теплообмен, интенсификация, замкнутый контур охлаждения, газодожимной компрессор

Keywords: heat exchange, intensification, closed cooling circuit, gas booster compressor

Эффективность систем охлаждения в большинстве случаев зависит от эффективности отдельных ее элементов, в частности, теплообменного оборудования. Объектом исследования является горизонтальный пластинчатый водо-водяной теплообменник разборного типа, который предназначен для охлаждения воды, циркулирующей в замкнутой системе охлаждения водой системы основной охлаждающей воды. Для рассмотрения вопроса повышения эффективности системы охлаждения необходимо провести анализ уже имеющихся методов, использование которых позволит решить поставленную задачу исследования.

Одним из доступных способов повышения эффективности теплообменного оборудования является повышение коэффициента теплопередачи. Изменение величины коэффициента теплоотдачи осуществимо путем применения интенсификаторов теплообмена.

Главной задачей интенсификации теплообмена является уменьшение массы и геометрических размеров теплообменных устройств, а также снижение температурного напора по сравнению с их величинами, которые в данных условиях достигаются обычными путями. Когда увеличение величины скорости потока в пределах, допустимых на практике, не обеспечивает получения необходимых габаритов теплообменного аппарата, рассматривают возможность применения интенсификации теплообмена методами, которые обеспечат уменьшение геометрических размеров при увеличении суммарных потерь мощности на подачу теплоносителей через теплообменные аппараты.

Известно, что наибольший прирост теплоотдачи достигается с увеличением скорости протекания теплоносителя. Особенно, это наблюдается при течении теплоносителя в турбулентном режиме. Однако для достижения высоких скоростей потока теплоносителя приходится устанавливать мощное насосное оборудование, которое в свою очередь дополнительно потребляет электроэнергию.

А. Е. Берглс предложил классификацию из шестнадцати методов интенсификации теплоотдачи, разделенных на пассивные и активные. Пассивные методы основаны на изменении теплообменной поверхности, включая установку дополнительны элементов, при этом увеличивается гидравлическое сопротивление каналов. В активных методах интенсификация теплоотдачи происходит за счет приложения внешней энергии для воздействия на поток. [1]

Активные методы подразделяются на механическое перемешивание, вибрацию поверхности, пульсацию потока, электростатические поля, инжекцию потока, отсос, струйные аппараты.

Краткая характеристика активных методов интенсификации теплообмена [2]:

1. Механическое перемешивание жидкости или вращение поверхности теплообмена. Вращающиеся трубчатые теплообменники, регенеративные теплообменники с вращающейся пластинчатой или проволочной насадками.

2. Вибрация поверхностей теплообмена с низкой или высокой частотой применяется при течении однофазных теплоносителей и дисперсных систем (виброожиженные слои).

3. Вибрация или пульсация потока жидкости с колебаниями в пределах от 1,0 Гц до ультразвука (около 1,0 МГц) используется при течении однофазных и двухфазных потоков.

4. Электростатические поля, которые могут быть в форме электрических или магнитных полей или комбинации этих двух полей, могут применяться в теплообменных системах. Также они способствуют перемешиванию жидкостей и побуждают вынужденную конвекцию или электромагнитное накачивание.

5. Инжекция используется в однофазных потоках для инжектирования той же самой или другой жидкости в основной поток.

6. Отсос пара сквозь пористую поверхность теплообмена при пузырьковом или пленочном кипении, или отсос жидкости сквозь пористую поверхность теплообмен при однофазном течении.

7. Вдув перпендикулярно или по касательной к поверхности теплообмена нагреваемой или охлаждаемой жидкости с помощью форсунок при однофазном теплообмене и кипении.

Из набранного количества мы остановимся на втором и третьем методах повышения эффективности теплообмена, как оказывающих наиболее наибольшее влияние на коэффициент теплопередачи для нашего конкретного случая.

Вибрация поверхностей теплообмена

Вибрация жидкости является практичным способом интенсификации теплообмена вследствие того, что масса большинства теплообменников очень велика.

Вибрационный метод интенсификации теплообмена подразумевает наложение на поток теплоносителя или непосредственно на поверхности нагрева упругих колебаний. Использование данного метода позволяет не только повысить коэффициент теплоотдачи от жидкости к стенке, за счет нарушения пограничного слоя, но и существенно сократить затраты на очистку поверхностей нагрева от различных органических отложений.

Исследования данного метода показывают, что в зависимости от отношения амплитуды вибраций к исходному диаметру трубы и пульсаций чисел Рейнольдса возможно повышение коэффициента теплоотдачи в 20 раз по сравнению с течением в покоящейся трубе.

В некоторых работах изучалось воздействие вибраций целой камеры, содержащей нагреваемую секцию, погруженную в жидкость. Наблюдалось улучшение коэффициентов теплоотдачи при свободной конвекции около обогреваемой боковой стенки, достигающее 38%. На проволоке малого диаметра наблюдалось улучшение коэффициентов теплоотдачи до 200% [3].

Однако чрезмерная вибрация поверхностей нагрева или охлаждения может привести к возникновению такого явления, как кавитация, которая, кроме того, что может повлечь резкое снижение интенсивности теплоотдачи, может способствовать выходу из строя теплообменного оборудования в целом. [4] Существенным минусом данного метода является цена вибрационной установки, в результате чего общая эффективность работы теплообменного узла не возрастает, а в частных случаях (индивидуальный тепловой пункт) – наоборот снижается, за счет дополнительных экономических затрат [5]

Вибрационный метод интенсификации теплообмена, можно характеризовать как производную метода наложения пульсаций на поток.

Вибрации и пульсация потока жидкости

Интенсификация теплопередачи при переходе к пульсирующему режиму наблюдается в условиях ламинарного или переходного режима течения жидкости. При этом некоторые авторы не наблюдали увеличения мощности теплообменника в случае пульсаций расхода [6] и в расчетах используют формулы для расчета коэффициента теплоотдачи при стационарном режиме [7], а в некоторых публикациях указывается, наоборот, снижение теплообмена в процессе проведения экспериментов.

Факторы, влияющие на теплоотдачу от пульсирующей жидкости [8]: число Рейнольдса; частота пульсации; амплитуда пульсации; скорость пульсации; геометрия канала; место расположения генератора пульсаций; форма волны пульсации; текучая среда; собственные физические параметры системы и т.д.

В работе [9] предложен теплообменник на подающем и обратном патрубке которого установлены демпферно-упругие элементы (ДУЭ), на которые воздействует теплоноситель. Установка демпферов на выходе из теплообменника вызывает перекрытие сечения патрубка трубчатой системы, в результате чего происходит гидроудар, положительная волна распространения которого приводит к деформации ДУЭ (кручение, смещение, деформация и т.п. – в зависимости от конструкции). В результате деформации ДУЭ происходит незначительное смещение трубного пучка в сторону выходного патрубка. Затем, волна гидравлического удара, потратив часть своей энергии на ДУЭ, изменив при этом знак на противоположный приводит к открытию сечения выходного патрубка трубчатой системы, в результате чего движение теплоносителя возобновляется. Описанная схема работы теплообменного аппарата является примером использования пульсационного метода интенсификации потока телоносителя. За счет такого режима течения теплоносителя коэффициент теплопередачи между греющей и нагреваемой средой возрастает более чем в 2 раза. Также, использование пульсации потока способствует частичному самоочищению поверхности нагрева теплообменника, что в свою очередь так же позволяет повысить его эффективность.

В работе [10-12] проведены исследования по воздействию пульсаций расхода теплоносителя на теплопередачу. В работе [10] проведены исследования при изменении при этом конфигурацию волн пульсаций: синусоидальные, полусинусоидальные, и прямоугольные. Представленные различные формы волнового воздействия использовались в качестве граничных условий. В результате моделирования теплопередачи при пульсирующей подаче теплоносителя, при одном и том же массовом расходе выявлено значительное улучшение общих тепловых характеристик. Но основании исследований сделан вывод, что использование пульсирующее воздействие синусоидальной формы привело к наивысшему коэффициенту теплопередачи чем полусинусоидальное, и прямоугольное. Именно поэтому, на практике, для усиления теплообмена целесообразнее всего применять синусоидальное входное воздействие.

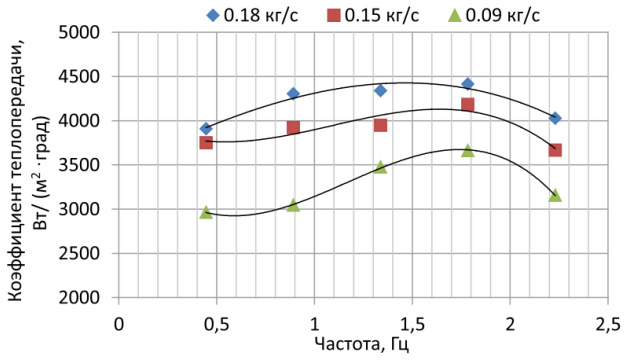


Рисунок 1 — Зависимости коэффициента теплопередачи от расхода

В работе [11] представлены результаты исследований воздействия пульсаций на пластинчатые теплообменники. В представленной экспериментальной установке установлен генератор пульсаций [13] в виде клапана, основной конструктивной особенностью которого является возможность резко перекрывать поток, тем самым создавая колебания давления и расхода теплоносителя. Изменение коэффициента теплопередачи трех разных массовых потоков на разных частотах пульсации показано на рис. 1.

Из графиков видно, что с увеличением расхода теплоносителя на всех частотах коэффициент теплопередачи растет.

Применение метода наложения пульсации на поток теплоносителя является наиболее универсальным способом повышения коэффициента теплоотдачи, однако данный способ эффективен не для всех теплоносителей. Чаще всего данный метод применяется для вязких сред (масло, мазут).

Так же наложение пульсации трудноосуществимо в разборных пластинчатых теплообменниках, в первую очередь это обусловлено конструкцией аппарата, а именно тонкостенными пластинами и уплотнительными прокладками между ними, при излишнем воздействии на которые происходит разгерметизация теплообменного аппарата. На сегодняшний день применение пульсационных теплообменников и пульсаций потока теплоносителя, равно как и других методов интенсификации теплообмена, не получило достаточно широкого применения в энергетике и требуют дополнительных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кириченко А.С. Интенсификация теплообмена в тепловом аккумуляторе за счет использования вибрации и турбулизатора потока // Итоги научно-исследовательской работы за 2017 год. – 2018. – С. 607-608.

2. Попов И.А. Гидродинамика и теплообмен в пористых теплообменных элементах и аппаратах. Интенсификация теплообмена. – Казань: Центр инновационных технологий, 2007. – 240 с.

3. Патент RU95814U1, МПК F28F 1/00, F28F 13/08. Теплообменник. Авторы: Левцев А.П., Макеев А.Н., Кудашов С.Ф. Патентообладатели: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева». Заявка: 2010108263/22, 2010.03.05.

4. Карелин Д.Л. и др. Моделирование динамических процессов в парокомпрессионной системе охлаждения // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. – 2018. – Т. 11. – №. 4. – С. 61-76.

5. Шумелишский М.Г., Эжекторные холодильные машины., М.: Гостериздат, 1961. 160с

6. Imran M., Pambudi N. A., Farooq M. Thermal and hydraulic optimization of plate heat exchanger using multi objective genetic algorithm // Case studies in thermal engineering. – 2017. – Т. 10. – P. 570-578.

7. Калинин Э.К., Дрейцер Г.А., Ярхо С.А. Интенсификация теплообмена в каналах. – М.: Машиностроение, 1990. – 208 с.

8. Кириченко А.С. Интенсификация теплообмена в тепловом аккумуляторе за счет использования вибрации и турбулизатора потока // Итоги научно-исследовательской работы за 2017 год. – 2018. – С. 607-608.

9. Овсянник А.В. Теплофизическое моделирование теплообмена при кипении на неизотермической (поперечно-оребренной) поверхности // Вестник Гомельского государственного технического университета им. ПО Сухого. – 2004. – №. 3 (16). – С. 49-58.

10. Янтовский Е.И., Пустовалов Ю.В. Парокомпрессионные теплонасосные установки. М.: Энергоиздат, 1982.

11. Кошкин Н.Н., Сакун И.А., Бамбушек Е.М., и др. Холодильные машины: Учебник для втузов по специальности «Холодильные машины и установки»., Л.: Машиностроение, Ленинградское отделение, 1985. – 510 с.

12. Повышение энергетической эффективности тепловой сети/ Л. И. Жмакин, Н. М. Шарпар, Е. О. Полуцыган // Промышленные процессы и технологии.2022. Т.2. No3(5). С.76–87. DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-3(5)-76-87

13. Gomelauri V. Influence of two-dimensional artificial roughness on convective heat transfer // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 1964. – Т. 7. – №. 6. – P. 653-663.

DOI: 10.37816/eeste-2024-2-189-195

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF LARGE CAPACITY CONDENSING GAS-FIRED HOT WATER BOILER
РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ КОНДЕНСАЦИОННОГО ГАЗОВОГО ВОДОГРЕЙНОГО КОТЛА БОЛЬШОЙ МОЩНОСТИ

Fuqiang Zhang*, Lijuan Hou**

**Harbin Hongguang Boiler General Factory Co., Ltd., China, Harbin*
***Harbin Institute of Technology, China, Harbin*

Abstract: condensing gas-fired boiler is a kind of heat energy equipment which can absorb the steam in the flue gas by increasing the tail heating surface to condense the heat transfer of the flue gas. In recent years, large-capacity condensing gas-fired hot water boiler has been widely used in the field of heating because of its environmental protection and energy saving. This paper introduces the main new condensing technology of large capacity condensing gas-fired hot water boiler, and designs the structure of low resistance compound water cycle. By using new materials, new technology and new structure to achieve the overall energy-saving boiler consumption goals. The flue gas temperature of the boiler is reduced from about 120 ° C to less than 60 ° C, the thermal efficiency of the boiler is increased by about 5%, the water resistance of the boiler system is reduced by 0.03 MPA, and the power consumption is remarkably reduced. It provides reference for the research and development of condensing gas-fired hot water boiler.

Аннотация: Конденсационный газовый котел представляет собой разновидность теплоэнергетического оборудования, которое может поглощать пар из дымовых газов за счет увеличения хвостовой поверхности нагрева для теплопередачи конденсацией дымовых газов. В последние годы конденсационные газовые водогрейные котлы большой мощности широко используются в сфере отопления в целях защиты окружающей среды и энергосбережения. В этой статье представлена основная новая технология конденсации конденсационного газового водогрейного котла большой мощности, а также разработана структура сложного водного цикла с низким сопротивлением. Используя новые материалы, новые технологии и новую структуру для достижения общих целей по энергосбережению котла. Температура дымовых газов котла снижается примерно со 120°C до менее 60°C, тепловой КПД котла увеличивается примерно на 5%, водостойкость котловой системы снижается на 0,03 МПа, а расход мощности заметно снижается. В статье представлены ссылки на исследования и разработки конденсационных газовых водогрейных котлов.

Keywords: gas, condensing boiler, compound water cycle, energy saver

Ключевые слова: газ, конденсационный котел, сложный водный цикл, Energy Saver

Introduction

The main component of natural gas is alkanes, of which methane accounts for the majority, calorific value is 2.5 times of coal gas, combustion products are mainly water and carbon dioxide. For gas-fired boiler, the main heat loss is the loss of exhaust smoke, and the content of water vapor in the exhaust smoke is large, and the vaporization of water vapor, high latent heat value, accounting for a large share of the total loss of exhaust smoke [1-2]. If we can make full use of the latent heat of steam vaporization, it will undoubtedly greatly improve the thermal efficiency of the boiler. If the exhaust temperature can be reduced to below the dew point of the flue gas temperature will be able to effectively recover and use this part of the heat. At present, the emission reduction, the main methods of flue gas temperature are: 1) increase the area of radiation and convection heating surface of boiler body. 2) enhancing the heat transfer by means of disturbing the flow, such as using the sudden change of tube bundle cross section, adding a spoiler inside the tube bundle, or using finned tube bundle, etc. 3) increase the heat transfer area of the tail of the boiler, add a condensing device to absorb the sensible heat and the latent heat of steam vaporization before the flue gas comes out of the boiler tube bundle and enters the atmosphere.

New gas-fired hot water boiler

According to the market demand, the 58MW condensing gas-fired hot water boiler of SZS58-1.6/130/70-Y.Q is designed. Based on the beneficial experience and technology of gas-fired boilers of various structural types at home and abroad, the boiler adopts heat exchanger enhanced heat transfer technology, dew point corrosion prevention and control technology, backwater, the technology of proportional adjustment realizes the innovation of condensing gas-fired boiler. The utility model relates to a "D" type double-drum natural circulation and forced circulation combined compound water circulation water tube boiler (see Fig. 1 boiler structure sketch).

The boiler is a micro-positive pressure combustion, using full-sealed structure, can effectively improve thermal efficiency, reduce low-temperature corrosion. The upper and lower pots are arranged vertically in the same vertical plane. The lower pot barrel is arranged on the pot barrel seat and is connected with the base, and the upper pot barrel is supported on the lower pot barrel through the convection tube bundles. The inner diameter of the upper drum is φ1400mm, the length of the straight part of the drum is 10200mm, the inner diameter of the lower drum is φ900mm, the wall thickness is 10100mm, and the length of the straight part of the drum is 10100mm. Convective tube bundles are arranged between the upper and lower drum, and the furnace is a membrane water wall structure. The diameter of the tube is Φ76 × 5mm, the diameter of the tube is Φ76 × 4mm, the diameter of the tube is Φ51 × 3.5 mm, the material is 20gb3087. The furnace and the convection tube bundle are separated by the membrane type, the water wall, the convection tube bundle is divided into two flue gas return, the middle is separated by the membrane type wall. The bottom of the furnace is formed by the membrane row drawn out from the lower drum, which extends upward to form the water wall on the left (right) side, and then extends right (left) into the upper drum to form the water wall on the top of the furnace. The front wall and the back wall water cooling wall are composed of a membrane-type row arranged between the upper and lower boiler tubes and the large-caliber pipes bent at the same angle. In order to consider the need of boiler sealing, the outer row of convection tube bundle is designed as film-forming tube row. “D” type water wall tube and part of the furnace inside the water wall of the medium, forced circulation, the rest for natural circulation. The flue gas leaves the boiler body after flowing through the convection tube bundle on the furnace side, and enters the energy saver and the air preheater arranged on the back side of the boiler body through the flue, and then enters the chimney to discharge into the atmosphere. The energy saver is a spiral finned tube, and the air preheater adopts heat pipe technology.

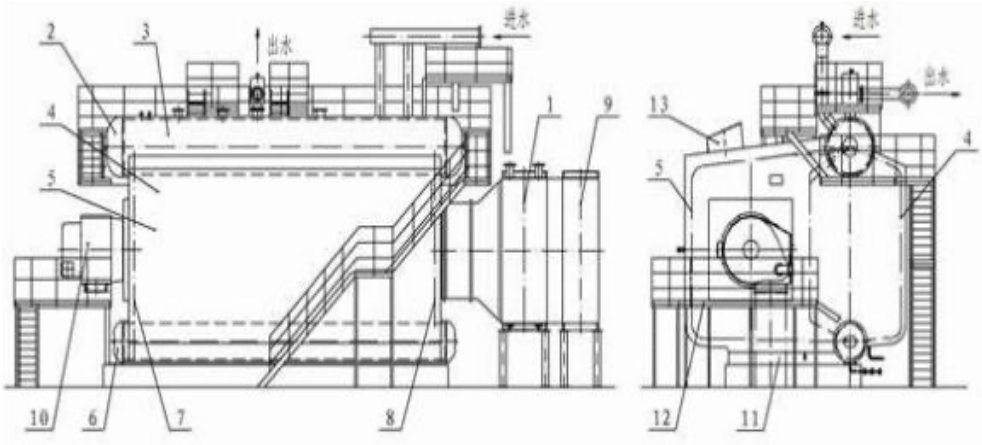


Figure 1 – Boiler structure diagram
1- energy saver; 2-upper boiler tube; 3-inner boiler device; 4-convection tube bundle; 5 - side water wall tube; 6-lower boiler tube; 7-front water wall; 8-rear water wall; 9-air preheater; 10 -burner; 11-pedestal; 12 -platform escalators; 13-blast doors

Thermodynamic calculation

The rated heat supply of the boiler is 58MW, and the rated steam pressure of the boiler drum is 1.6 mpa. After gas combustion in the furnace, the flue gas through the convection tube bundle into the rear of the boiler arranged in the energy saver and air preheater finally discharged into the atmosphere.

To improve the thermal efficiency of the boiler, it is necessary to reduce the various heat losses of the boiler. For gas-fired boiler, there is no ash after gas combustion, there is no mechanical incomplete combustion phenomenon, that is, mechanical incomplete combustion loss q 4, ash physical heat loss q 6 are zero; The incomplete combustion loss q 3 is close to zero, and the heat loss q 5 is related to the structure and heat preservation of the boiler, and in general q 5 is not large. Therefore, the main loss of gas-fired boiler is exhaust loss q 2.

The smoke loss depends on the temperature and volume of smoke exhaust. For a fixed fuel, the amount of smoke depends on the excess air coefficient, which is directly related to the combustion status. Therefore, in the case of a certain excess air coefficient, reducing the exhaust gas temperature can significantly reduce the exhaust gas heat loss q 2.

The condensing gas-fired boiler is regarded as an energy system. The energy and material input into the system are: Fuel (natural gas), air, boiler water supply; output is: boiler smoke exhaust, boiler heat dissipation, boiler water supply, boiler condensate, as shown in Figure 2.

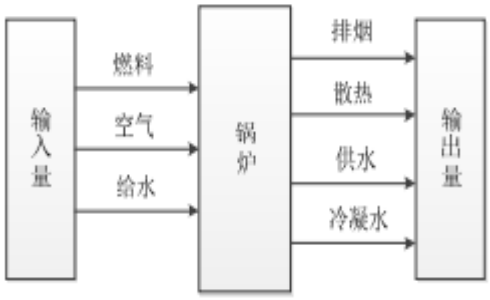


Figure 2 – Schematic diagram of condensing gas-fired water heater system

Taking the environmental temperature as the reference value, the exergy loss of boiler system is expressed by I in exergy equilibrium analysis when the system inputs exergy E _ 1 and outputs exergy E _ 2. The relationship between them can be expressed as follows:

$$E1 = E2 + I \quad (1)$$

The exergy loss of the system I consists of the internal exergy loss Iin and the external exergy loss Iout of the system, i.e.:

$$I = I_{in} + I_{out} \quad (2)$$

The exergy loss in the system directly reflects the maximum amount of useful work that can be made by the irreversible process of the system:

$$\eta_{ex} = E_2 / E_1 = 1 - I / E_1 \quad (3)$$

Exergy introduced by natural gas:

$$E_{1n} = 0.95 B_n Q_{gr} + B_n C_n \left[(t_n - t_0) - (273.15 + t_0) \ln \frac{273.15 + t_n}{273.15 + t_0} \right] \quad (4)$$

Of the form：B_n：Gas consumption, Nm^3/h; Q_{gr} : High calorific value of natural gas, kJ/m^3; C_n : Specific heat of natural gas, kJ/（kg·℃); t_n : Natural gas temperature，℃; t_0 : Ambient temperature, ℃.

Exergy of boiler air supply:

$$E_{1k} = G_k C_k \left[(t_{kn} - t_0) - (273.15 + t_0) \ln \frac{273.15 + t_k}{273.15 + t_0} \right] \quad (5)$$

Of the form：G_k：Inlet air volume，m3/h；C_k：Specific heat of air，kJ/（kg·℃); t_k : Air supply temperature, ℃.

Exergy of boiler feed water:

$$E_{1gs} = G_{gs} C_{gs} \left[(t_{gs} - t_0) - (273.15 + t_0) \ln \frac{273.15 + t_{gs}}{273.15 + t_0} \right] \quad (6)$$

Of the form : G_{gs} : Feed water flow，t/h; C_{gs} : Specific heat of feed water, kJ/(kg·℃); tg_s : Feed water temperature, ℃.

Exergy brought out by hot water:

$$E_2 = G_2 C_2 \left[(t_2 - t_0) - (273.15 + t_0) \ln \frac{273.15 + t_2}{273.15 + t_0} \right] \quad (7)$$

Of the form : G_2 : Hot water flow，t/h; C_2 : Hot water is hotter than heat, kJ/(kg·℃);
t_2 : Hot water temperature, ℃.

Exergy carried away by smoke:

$$I_y = G_y C_y \left[(t_y - t_0) - (273.15 + t_0) \ln \frac{273.15 + t_y}{273.15 + t_0} \right] \quad (8)$$

Of the form : G_y : Flue gas flow rate，m3/kg; C_y : Specific heat of flue gas, kJ/(kg·℃);
t_y : Flue gas temperature, ℃.

Exergy carried away by condensed water:

$$I_{ns} = G_{ns} C_{ns} \left[(t_{ns} - t_0) - (273.15 + t_0) \ln \frac{273.15 + t_{ns}}{273.15 + t_0} \right] \quad (9)$$

Of the form : G_{ns}: Condensate flow rate, m3/kg; C_{ns} : Specific heat of condensed water, kJ/(kg·℃); t_{ns} : Temperature of condensed water, ℃.

Irreversible exergy loss of combustion process:

$$I_r = G_r C_r \left[(t_r - t_0) - (273.15 + t_0) \ln \frac{273.15 + t_r}{273.15 + t_0} \right] \quad (10)$$

Of the form : G_r : The amount of flue gas produced by combustion in a furnace, m^3/kg;
C_r : Specific heat of flue gas, kJ/（kg·℃); t_r : Furnace temperature, ℃.

By means of the above formula, enter exergy as:

$$E_1 = E_2 + E_{1k} + E_{1gs} \quad (11)$$

Output exergy e 2, heat dissipation, heat transfer and others, loss:

$$Ic = E_1 - E_2 - I_y - I_{ns} - I_r \quad (12)$$

To qualitatively analyze the energy balance of the condensing boiler, the following model is SZS58-1.613070-Y. Q condensing gas-fired hot water boiler as an example of heat balance calculation.

Table 1 – The test and calculation data of SZS58 gas-fired condensing boiler

Name	Symbols	Unit	Non condensing boiler	condensing boiler
Ambient temperature	t0	℃	-7	-7
Air supply temperature	tk	℃	11.05	11.05
The relative humidity of the air	RH	%	5	5
Inlet air volume	Gk	m3/h	63360	63360
Specific heat of air	Cpk	kJ/(kg℃)	1.29	1.29
Natural gas temperature	tn	℃	15	15
Specific heat of natural gas	Cn	kJ/(kg℃)	1.55	1.55
High calorific value	Qgr	kJ/m3	38500	38500
Gas consumption	Gn	Nm3/h	6336	6336
Feed water temperature	gs_t	℃	70	70
Feed water flow	Ggs	t/h	824	824
Specific heat of feed water	Cpgs	kJ/(kg℃)	4.18	4.18
Boiler flue gas volume	Gy	m3/h	107712	72932
Exhaust temperature	t_y	℃	110	74
Furnace temperature	t1	℃	1800	1800

SZS58- 1.6/130/70-Y.Q The summary of calculation of condensing gas-fired hot water boiler is shown in Table 2.

Table 2 — summary of thermodynamic calculation results

Name	Unit	Furnace	Tube Bundle 1	Tube Bundle 2	Energy saver	Air preheater
Inlet gas temperature	℃	1804.15	1260.04	305.17	152.79	90.55
Outlet flue gas temperature	℃	1260.04	305.17	152.79	90.55	74.53
Heating area	m^2	166.83	764.00	506.00	1614.00	1672.00
It absorbs heat	kJ/Nm^3	11691.18	18498.62	2630.41	1055.82	825.73
Smoke speed	m/s	/	13.32	11.66	8.83	8.00
Heat transfer coefficient	$W/(m^2.℃)$	/	77.60	75.37	25.41	10.00
Inlet temperature of working fluid	℃	71.89	97.35	92.69	70.00	-7.00
Outlet temperature of working fluid	℃	92.69	130.00	97.36	71.89	11.05
Warm pressure	℃	/	534.20	118.12	44.09	79.98

Boiler hydrodynamic characteristics

SZS58- 1.6/130/70-Y.Q The water cycle of Q-type gas-fired hot water boiler adopts the compound water cycle of forced circulation and natural circulation (Fig. 3) . The mixed circulation hot water boiler is a new type of circulating hot water boiler to prevent the natural circulation hot water boiler with low loop (generally refer to 7MW and below capacity boiler) from supercooling boiling. When the combined water cycle of forced circulation and natural circulation is running, the driving force of the pump increases the circulation power and makes the flow velocity increase obviously. The equipment inside the furnace is simple in structure and convenient in site installation. The boiler backwater enters the energy saver and the boiler drum simultaneously. The circulating water flow directly into the energy saver is regulated according to the control of the outlet water, temperature and smoke exhaust temperature of the energy saver. Effectively reduce the water resistance of the system, has a significant energy-saving effect.

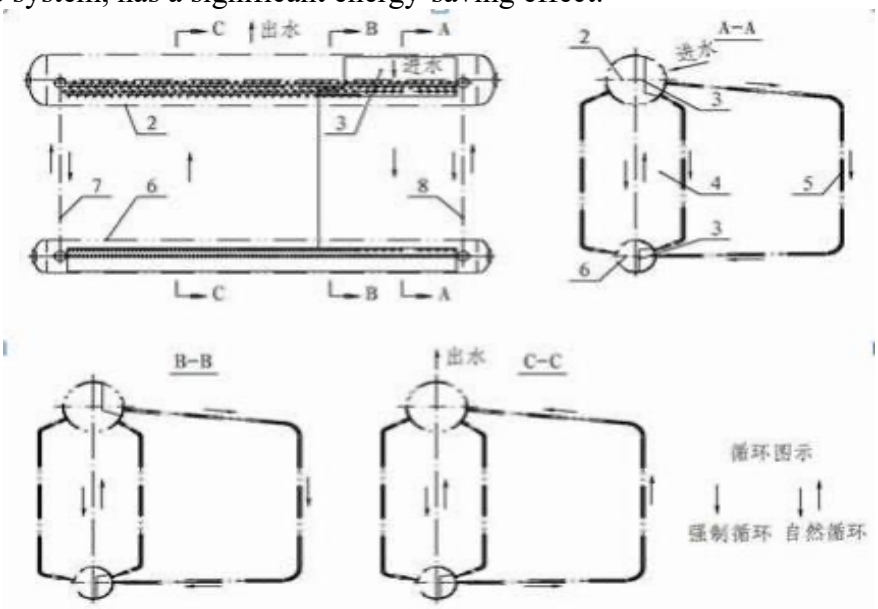


Figure 3 – Composite water cycle diagram

The boiler adopts the combination of forced circulation and natural circulation, and the forced circulation is adopted on the heating surface with high heat load, and the natural circulation is adopted on the heating surface with low heat load. The safety of water circulation is improved, and the phenomenon of tube bursting of water-cooled wall such as subcooled boiling is ensured.

The combination of natural circulation and forced circulation is beneficial to the protection of boiler power cut. Ensure boiler safety during power failure. No special power-off protection, short-term power-off without any treatment, long-term power-off timely exhaust can ensure the safety of the boiler after power-off.

Application, test and appraisal of boiler

On December 21, 2012, the national quality supervision and Inspection Center for boiler and pressure vessel of the China Academy of special equipment testing carried out energy efficiency and environmental protection tests, test site for Xinjiang Urumqi heating company Jiujiawan peak-shaving boiler room. The test was based on the standards and regulations of TSG G0003-2010, TSG G0002-2010, GB/T13271-2001, emission standard of atmospheric pollutants from boilers, GB/T16157-1996, sampling method of particulate matter and gaseous pollutants in exhaust gases from fixed pollution sources, etc., the thermal efficiency value of the test product meets the requirement of the thermal efficiency target value under the rated working condition of the boiler product specified in the code.

Test

5.1 energy efficiency test results

See Table 3 for details.

Table 3 – Summary of energy efficiency test results: (from the Boiler Energy Efficiency Test report, No. 12EF068-NG01[4])

Serial number	Project	Symbols	Unit	Conditions I	Conditions II	Average
1	Boiler output	Q	MW	57.66	58.22	57.94
2	Positive balance efficiency	ηl	%	97.83	97.86	97.85
3	Converted thermal efficiency	ηzs	%	97.83	97.86	97.85
4	Exhaust temperature	tpy	℃	74.78	77.98	76.38
5	Excess air coefficient at smoke exhaust	“py	/	1.14	1.15	1.15
6	Boiler test output: 57.94 MW			Boiler test thermal efficiency: 97.85%		

5.2 results of environmental tests

See Table 4 for details.

Table 4 – Summary of environmental test results: (from Boiler Environmental Test Report, No. 12EF068-BG01[5])

Serial number	Project	Symbols	Unit	Test results	The result of the conversion
1	NOX	Cn	mg/m^3	99 .50	93 .29
2	SO2	Cs	mg/m^3	0.00	0.00
3	Blower noise	/	dB(A)	81.90	/
4	Boiler Room Noise	/	dB(A)	84.20	/
5	Smoke blackness	/	Greenman class	1	/

Energy-saving awards: SZS58- 1.6/130/70-Y.Q, China Industrial Technology Development Foundation and machinery industry energy-saving and resource utilization center, Jan. 13,2015. Q boiler has issued the Energy Efficiency Star Certificate for industrial equipment (No. Nxzx2014-009) and the energy saving product certificate for electromechanical equipment (No. JN2014-0106).

Conclusion

SZS58- 1.6/130/70-Y.Q The test data of Q-type condensing gas-fired hot water boiler is better than the design data, and it has certain overload operation ability. Got good feedback from the market and users, praise and recognition. This type of boiler has already obtained the utility model patent, certificate (ZL201420220763.2) of“Large capacity gas-fired condensing hot water boiler with combined water cycle”, the large-capacity condensing gas-fired hot water boiler is developed rapidly under the situation of the rapid development of domestic urban heating and the increasing demand of the country for energy-saving and emission reduction of high-energy-consuming products. With the joint efforts of the colleagues in the boiler industry, the large capacity gas-fired hot water boiler has been developed and applied, realizing the cascade utilization of waste heat of flue gas, and improving the energy-saving technology of the boiler products.

REFERENCES

1. Chevelle. Condensing boiler and its systems [m]. Beijing: China Machine Press, 2002.
2. Cho chin-hsin. Oil-and gas-fired boiler [m]. Shaanxi: Xi'an Jiaotong University Press, 2002.
3. Que yun-ching. A new type of hybrid circulating hot water boiler [j]. Energy Saving Technology, 1986.
4. China Special Equipment Testing Research Institute. Boiler Energy Efficiency Test report. Id 12EF068-NG01, 2013.
5. China Special Equipment Testing Research Institute. Environmental test report for boiler. No. 12EF068-BG01, 2013.

УДК 66.02 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-196-200

СТРУЙНЫЕ ТРАНСФОРМАТОРЫ ТЕПЛОТЫ
JET HEAT TRANSFORMERS

Никита Валерьевич Дерюгин, Елена Сергеевна Бородина,
Михаил Павлович Тюрин, Ксения Сергеевна Марова
Nikita V. Deryugin, Elena S. Borodina, Mikhail P. Tyurin, Kseniya S. Marova

Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина
(Технологии. Дизайн. Искусство), Россия, Москва
The Kosygin State University of Russia, Russia, Moscow
(email: borodina-es@rguk.ru)

Аннотация: В работе рассмотрены трансформаторы теплоты, в основе работы которых лежит процесс повышения потенциала теплоты за счет кинетической энергии потока газа или пара, в которую превращается внутренняя энергия потока, подведенного к установке. Рассмотрены процессы, происходящие в струйных аппаратах, приведены основные формулы для расчета.

Abstract: The work examines heat transformers, the basis of which is the process of increasing the heat potential due to the kinetic energy of the gas or steam flow, into which the internal energy of the flow supplied to the installation is converted. The processes occurring in jet devices are considered, and the basic formulas for calculation are given.

Ключевые слова: струйные трансформаторы теплоты, эжекторные установки, параметры работы струйных аппаратов, расчет эжекторов

Keywords: jet heat transformers, ejector installations, operating parameters of jet devices, calculation of ejectors

Рассмотрим трансформаторы теплоты, в основе работы которых лежит процесс повышения потенциала теплоты за счет кинетической энергии потока газа или пара, в которую превращается внутренняя энергия потока, подведенного к установке [1]. В эжекторных установках трансформация тепла происходит по повысительной схеме.

В установку подводится рабочий пар или газ под высоким давлением $P_р$ имеющий температуру $T_р$. Сжатие инжектируемого потока пара или газа низкого давления $P_н$ и $T_н$, осуществляется за счет использования энергии потока рабочего пара или газа. Из установки выходит смесь потоков рабочей и инжектируемой среды при средней температуре $T_{ср}$ и давлении $P_{ср}$.

В зависимости от свойств и условий взаимодействия рабочего и инжектируемого потоков в струйных аппаратах возникает ряд дополнительных процессов, которые специфичны только для аппаратов определенного типа. Эти процессы существенно отражаются в работе аппаратов данного типа и должны учитываться при их расчете [2].

Процессы, происходящие в струйных аппаратах, зависят в первую очередь от агрегатного состояния взаимодействующих сред. С этих позиций можно все струйные аппараты разбить на три группы:

1. аппараты, в которых агрегатное состояние рабочей и инжектируемой сред одинаково;
2. аппараты, в которых рабочий и инжектируемый потоки находятся в разных агрегатных состояниях, не изменяющихся в процессе смешения этих потоков;
3. аппараты с изменяющимся агрегатным состоянием сред. В этих аппаратах рабочий и инжектируемый потоки до смешения находятся в разных фазах, а после смешения - в одной фазе, т.е. в процессе смешения изменяется агрегатное состояние одного из потоков.

Условия работы струйных аппаратов зависят также от упругих свойств взаимодействующих сред. Под упругими свойствами или сжимаемостью понимается значительное изменение удельного объема среды при изменении ее давления. На практике применяются струйные насосы, в которых:

1) обе среды (рабочая и инжектируемая) упруги;
2) упругая только одна из сред;
3) обе среды неупругие.

Таблица 1 — Классификация струйных аппаратов

Группа аппаратов	Состояние взаимодействующих сред	Свойства взаимодействующих фаз	Степень сжатия	Аппараты
Равнофазные	Агегатное состояние рабочей и инжектируемой сред одинаково	Упругие среды	1,2-2,5	Газо(паро)–струйные компрессоры
			> 2,5	Газо(паро)–струйные эжекторы
			> 1,2	Газо(паро)–струйные инжекторы
		Неупругие среды	любая	Струйные насосы
Разнофазные	Агрегатное состояние рабочей и инжектируемой сред одинаково	Рабочая-упругая, инжектируемая - неупругая	любая	Струйные аппараты для пневмотранспорта
		Рабочая-неупругая, инжектируемая - упругая	любая	Водовоздушные эжекторы
		Рабочая и инжектируемая - упругие	любая	Струйные аппараты для гидротранспорта
Изменяющиеся	Агрегатное состояние одной из сред изменяется	Рабочая-упругая, инжектируемая - неупругая	любая	Пароводяные эжекторы
		Рабочая-неупругая, инжектируемая - упругая	любая	Пароводяные смешивающие подогреватели

Работа эжекторных установок осуществляется по замкнутой или разомкнутой схеме. В замкнутых системах, инжектируемый поток циркулирует по кольцевому контуру. Примером установок с замкнутой системой может служить работа эжекторных холодильных машин для охлаждения воды и для кондиционирования воздуха.

В разомкнутых эжекторных установках, сжатый поток отводится из установки. По такому принципу работают струйные компрессоры для повышения давления отработавшего пара.

Струйные аппараты являются основным элементом эжекторных трансформаторов теплоты.

Рассмотрим простейшую схему работы струйного аппарата. Рис 1, 2.

Эжектирующий поток газа или пара с рабочими значениями $T_р$, $P_р$ и $W_р$ (скорость потока) подводится в канал, имеющий сужение на входе, и расширяющуюся выходную часть, называемое рабочее сопло РС (сопло Лаваля). Состояние рабочего потока перед аппаратом определяется точкой **А** на диаграмме. По линии политропы **АВ'** поток расширяется в сопле, а его давление за соплом снижается до значения $P_н$. Точка **В'** определяет состояние рабочего потока в конце расширения в сопле. Со скоростью $W_{р1}$, больше скорости звука, рабочий газ или пар выходит из сопла и затягивает и основной камеры **ОК** холодный инжектируемый

поток, который подается в основную камеру имея давление $P_н$. На схеме точкой **C** характеризуется состояние инжектируемого потока.

Массовый расход движущегося потока непрерывно увеличивается за счет присоединения массы инжектируемой среды. По мере удаления движущегося потока растет и его поперечное сечение, это характеризуется геометрическими размерами эжектора. До значения величины сечения f_1 инжектируемый и эжектирующий потоки протекают раздельно, не смешиваясь между собой. В камере смешения **КС** происходит интенсивное смешение потоков $G=G_р+G_н$. На входе в камеру смешения от сечения 1-1 до 2-2 происходит расширение рабочей (**BB'**) и инжектируемой (**CD**) среды до давления P_2.

Цилиндрическая форма камеры смешения позволяет максимально увеличить степень восстановления давления. На входе в камеру сгорания величины скоростей потоков ($W_{р2}$, $W_{н2}$) пропорциональны превращениям кинетической энергии $(H_р + H_н)\varphi_р^2$ и $H_н\varphi_р^2$. В камере смешения происходит выравнивание скоростей и повышение давления в смешанном потоке (**BE** и **DE**). Точка **E** определяет состояние потока в конце камеры смешения.

Далее поток поступает в диффузор струйного аппарата **Д**, в котором кинетическая энергия потока превращается в потенциальную энергию и теплоту. Состояние потока за аппаратом определяется точкой **F**. Статическое давление потока сжатой среды $\mathbf{P_c}$, а энтальпия $\mathbf{h_c}$ [3].

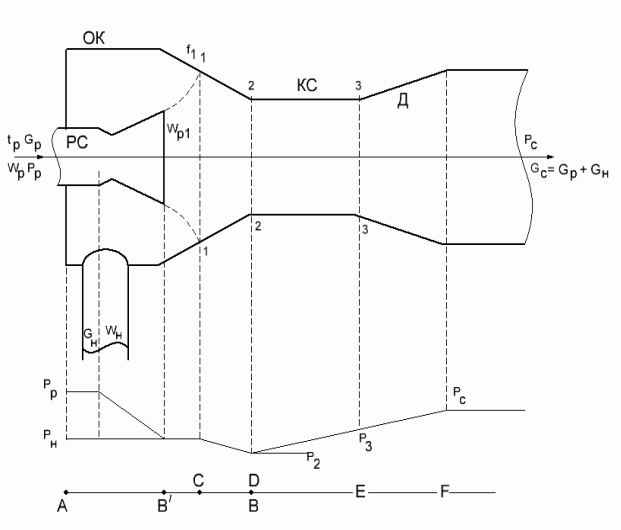


Рисунок 1 — Схема струйного аппарата

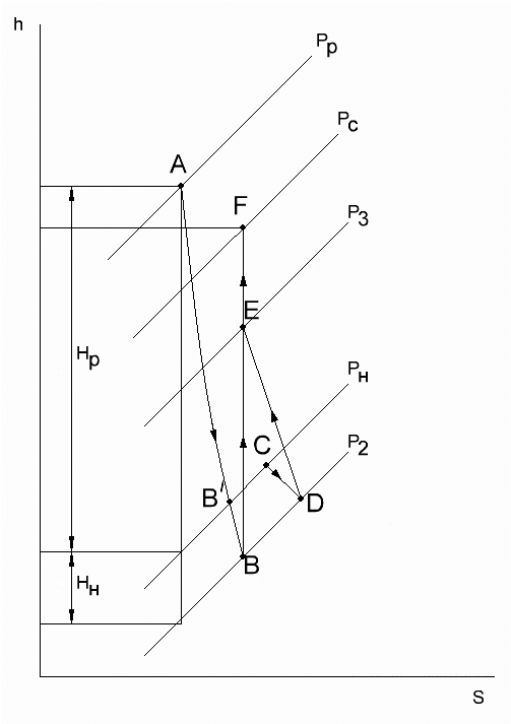


Рисунок 2 — Процессы струйного аппарата в hs-диаграмме.

Процессы, протекающие во всех без исключения струйных аппаратах, описываются тремя законами: законом сохранения энергии; законом сохранения массы; законом сохранения импульса

Отношение величины инжектируемого расхода к величине рабочего расхода называется коэффициент инжекции $U = \frac{G_н}{G_р}$. Эта величина является одним из основных показателей работы струйного аппарата, и напрямую зависит от величины степени повышения давления $\frac{P_c}{P_н}$ и давления среды $P_р$.

Коэффициент инжекции можно найти из уравнения теплового баланса:

$$G_{\text{р}}h_{\text{р}} + G_{\text{н}}h_{\text{н}} = \left(G_{\text{р}} + G_{\text{н}}\right) \cdot h_c \tag{1}$$

$$U = \frac{G_{\text{н}}}{G_{\text{р}}} = \frac{\left(h_{\text{р}} - h_{\text{с}}\right)}{(h_{\text{с}} - h_{\text{н}})} \tag{2}$$

Эксергетический баланс струйного аппарата имеет вид:

$$G_{\text{р}}e_{\text{р}} + G_{\text{н}}e_{\text{н}} = \left(G_{\text{р}} + G_{\text{н}}\right) \cdot e_c + \sum D \tag{3}$$

где $\sum D$ потери эксергии в аппарате.

Величина, показывающая отношение эксергии инжектируемого потока, к эксергии затраченной рабочим потоком - есть эксергетический КПД струйного аппарата.

$$\eta_e = \frac{U(e_c - e_{\text{н}})}{\left(e_{\text{р}} - e_c\right)} \tag{4}$$

Производя расчет струйных аппаратов, решаются следующие две задачи:

1. Определение достижимого коэффициента инжекции, согласно заданным параметрам рабочего и инжектируемого потоков перед аппаратом и заданном давлении сжатой среды $\mathbf{P_c}$.

2. Определение достижимого давления сжатия перед аппаратом при заведомо известных параметрах рабочего и инжектируемого потоков и известном коэффициенте инжекции **U**.

При расчете струйных аппаратов широко используются газодинамические функции, связывающие приведенную адиабатную скорость потока пара или газа с его значениями термодинамических параметров. Приведенная адиабатная скорость характеризуется отношением скорости газа при его адиабатном течении к критической скорости.

$$\lambda = \frac{w_a}{a_{\text{кр}}} = \sqrt{\frac{k+1}{k-1}\left(1 - \frac{T}{T_0}\right)} \tag{5}$$

Из уравнения видно, что изоэнтропийная скорость потока может изменяться от $\lambda = 0$ при $T_0 = T$ и $w_a = 0$ до $\lambda_{max} = \sqrt{(k+1)/(k-1)}$ при $T_0 = 0$, то есть при истечении потока в абсолютный вакуум. Для двухатомных газов (k=1,4) а $\lambda_{max} = 2{,}45$.

Изоэнтропийная скорость потока:

$$w_a = \sqrt{\frac{2k}{k-1}R(T_0 - T)} \tag{6}$$

где k – показатель адиабаты, равный отношению удельных изобарных и изохорных теплоемкостей $k = \frac{C_{\text{р}}}{C_v}$. Он является величиной, характерной для данного вещества для данного вещества, например, воздуха и двухатомных газов k=1,4; для перегретого пара и многоатомных газов показатель адиабаты равен k=1,3; для одноатомных газов k=1,13.

R — газовая постоянная (для потока), Дж/(кг·К); T_0 — температура торможения потока, К; T — температура потока при скорости w_a, К; $a_{\text{кр}}$ — критическая скорость потока:

$$a_{\text{кр}} = \sqrt{\frac{2k}{k+1}RT_0} = \sqrt{\frac{2k}{k+1}P_0V_0} = \sqrt{\frac{2k\rho_0}{(k+1)\rho_0}} \tag{7}$$

где P_0 – давление потока торможения, Па, V_0 – удельный объем потока торможения, м^3/кг, ρ_0 – плотность потока торможения, кг/м^3.

Так же наиболее часто используются следующие газодинамические функции:

относительная температура

$$\tau(\lambda) = \frac{T}{T^*} = 1 - \lambda^2 \frac{k-1}{k+1} \quad (8)$$

относительное давление

$$\pi(\lambda) = \frac{P}{P^*} = \left(1 - \lambda^2 \frac{k-1}{k+1}\right)^{\frac{k}{k-1}} \quad (9)$$

относительная плотность

$$\varepsilon(\lambda) = \frac{\rho}{\rho^*} = \left(1 - \lambda^2 \frac{k-1}{k+1}\right)^{\frac{1}{k-1}} \quad (10)$$

относительный (приведенный) расход

$$q(\lambda) = \frac{w\rho}{a_{\text{кр}}\rho_{\text{кр}}} = \frac{f_{\text{кр}}}{f} \quad (12)$$

Совершенство струйных аппаратов определяется значением КПД. Выражение для КПД струйного аппарата имеет следующий вид:

$$\eta = \frac{u[h_c - h_{\text{н}} - T_{oc}(S_c - S_{\text{н}})]}{h_{\text{р}} - h_{\text{с}} - T_{oc}(S_{\text{р}} - S_{\text{с}})} \quad (13)$$

где, u – коэффициент инжекции; $h_{\text{р}}, h_{\text{н}}, h_{\text{с}}$ – удельные энтальпии рабочего, инжектируемого и сжатого потоков в заторможенном состоянии, Дж/кг; $S_{\text{р}}, S_{\text{н}}, S_{\text{с}}$ – удельные – энтропии этих потоков в заторможенном состоянии, Дж/ (кг·К); T_{oc} – температура рабочего тела в состоянии равновесия с окружающей средой. Обычно $T_{oc} = 293$ К. От иных трансформаторов теплоты, струйные аппараты отличаются простотой конструкции, простотой схем внедрения в различные установки, а также относительно не сложным процессом их изготовления. Повышение давления инжектируемого потока без непосредственной затраты механической энергии является основным и принципиальным качеством струйных аппаратов. Благодаря этому качеству использование струйных аппаратов во многих отраслях техники позволяет получать более простые и надежные технические решения по сравнению с применением механических нагнетателей, таких как компрессоры, насосы, газодувки, вентиляторы и т.д. Все эти качественные характеристики обеспечили широкий спектр применения струйных аппаратов в разных сферах промышленности, в том числе и в энергетике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Софронов В.Л., Расков И.Ю., Ощепкова Т.В., Расчет струйных аппаратов: учебное пособие/ Изд-во СТИ НИЯУМИФИ, Северск 2011. – 33 стр.

2. Соколов ЕЛ. Струйные аппараты/ Е.Я. Соколов, Н.М. Зингер. -Л.: Энергоатомиздат, 1989. - 352 с.

3. Луканин П.В., Саунин В.И. Тепловые насосы – состояние и перспективы: Тезисы докладов и сообщений V Минского международного форума по тепло- и массообмену, 24 – 28 мая 2004/Институт тепло- и массообмена им. А.В.Лыкова НАН Беларусии. Минск, 2004. Т. 2. С. 103-105.

4. Анализ факторов, влияющих на эффективность работы термосифонов / М. П. Тюрин, Е. С. Бородина, Н. В. Дерюгин // Промышленные процессы и технологии. 2021. No 1. С. 77 – 88. DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-1-77-88

УДК 66.084.8 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-201-204

ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ СУШКИ ТЕКСТИЛЬНОЙ ВАТЫ
RESEARCH ON ULTRASONIC DRYING OF TEXTILE WOOL

Владимир Николаевич Хмелёв*, Андрей Викторович Шалунов*, Мария Константиновна Кошелева, Сергей Александрович Терентьев*, Иван Александрович Маняхин*, Виктор Александрович Нестеров***
Vladimir N. Khmelev*, Andrey V. Shalunov*, Mariya K. Kosheleva, Sergey A. Terentiev*, Ivan A. Manyakhin*, Viktor A. Nesterov***

** Бийский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова», Россия, Бийск*
** Biysk Technological Institute (branch) of the Altay State Technical University, Russia, Biysk*
(e-mail: sergey@bti.secna.ru)
***Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Россия, Москва*
***The Kosygin State University of Russia, Russia, Moscow*
(e-mail: oxtpaxt@ya.ru)

Аннотация: Экспериментально исследован процесс ультразвуковой сушки текстильной ваты. Проведен сравнительный анализ эффективности ультразвуковой сушки по сравнению с конвективной. Выявлены оптимальные температура и скорость потока сушильного воздуха, при которых интенсифицирующий вклад ультразвукового воздействия является наибольшим.

Abstract: The process of ultrasonic drying of textile wool was experimentally studied. A comparative analysis of the effectiveness of ultrasonic drying in comparison with convective drying was carried out. The optimal temperature and flow rate of drying air have been identified, at which the intensifying contribution of ultrasonic action is greatest.

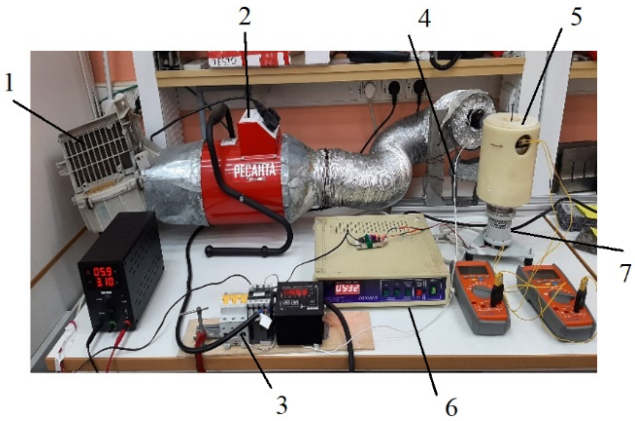
Ключевые слова: ультразвуковая сушка, бесконтактное воздействие, текстильная вата.
Keywords: ultrasonic drying, non-contact exposure, textile wool.

Вата является представителем класса волокнистых материалов. Сушка является неотъемлемой стадией производства ваты. Во-первых, сушка производится на этапе заготовления расходного материала для изготовления ваты. Сырьё должно быть предварительно промыто и очищено от примесей, высушено до определённой влажности и отправлено в хранилище. Во-вторых, операцию сушки выполняют после удаления пектина из волокон хлопка, что позволяет повысить впитываемость (гигроскопичность) ватной продукции, что особенно ценно для ваты, используемой в медицинских целях. В-третьих, при отбеливании, сырьё для изготовления ваты подвергают химическому воздействию. В зависимости от технологии производства материал может погружаться в щелочную среду, также может производиться операция кислования. После выполнения подобных операций сырьё для производства ваты должно быть тщательно промыто от химических реагентов и высушено [1, 2].

Для сушки ваты в основном используют конвективную сушку [1], однако этот метод является энергозатратным и достаточно длительным. Воздействие высокочастотными акустическими колебаниями позволяет вводить в материалы энергии, пропорциональные квадрату частоты используемых колебаний и сократить продолжительность процесса, а в ряде случаев, и энергетические затраты на процесс. Максимальный эффект от ультразвукового воздействия достигается, как правило, в комбинации с другими сушильными технологиями, например, конвективной, когда объект сушки помимо ультразвука обрабатывают потоком нагретого воздуха [3, 4].

Интенсификация процесса сушки с помощью ультразвуковых колебаний была впервые экспериментально обнаружена и подтверждена в 50-х годах XX века [5, 6]. Однако исследований по выявлению оптимальных режимов ультразвуковой сушки крайне мало.

Объектом исследования является процесс ультразвуковой сушки текстильной ваты. В промышленных условиях производства текстильная вата должна быть высушена с влажности 37% до 8 %. Для экспериментальных исследований процесса ультразвуковой сушки был разработан лабораторный стенд (рисунок 1).



1 – вентилятор; 2 – нагреватель; 3 – система управления температурой воздушного потока; 4 – термопара; 5 – сушильная камера; 6 – генератор ультразвуковых колебаний; 7 – ультразвуковой излучатель

Рисунок 1 — Лабораторный стенд для УЗ сушки.

Вентилятор 1 и нагреватель 2 формируют поток нагретого воздуха. Для поддержания заданной температуры воздушного потока используется система управления температурой 3, к которой подключена термопара 4. В цилиндрической сушильной камере 5 располагаются высушиваемые образцы ваты. На высушиваемый материал воздействуют ультразвуковые колебания, формируемые поршневым излучателем 7. Излучателем управляет ультразвуковой генератор 6. Поршневой излучатель посредством резьбового соединения может перемещаться относительно крышки сушильной камеры для создания стоячей волны в сушильной камере.

Для генерации ультразвуковых колебаний применялся ультразвуковой аппарат «СОЛОВЕЙ», модели УЗАГС-0,1/22-О с поршневым излучателем. Использование продольно-колеблющегося излучателя поршневой формы обусловлено необходимостью получения максимальной интенсивности ультразвукового поля. Конструктивной формой излучателя служит цилиндрическое тело резонансной (полуволновой) длины, соединенное с электроакустическим преобразователем. Для обеспечения равномерности колебаний торцевой поверхности на цилиндрической поверхности выполнены кольцевые проточки [7]. Такая конструкция позволяет формировать ультразвуковые колебаний частотой 22 кГц с уровнем звукового давления не менее 150 дБ.

Для определения оптимальных параметров УЗ сушки было решено провести две серии экспериментов: 1 – воздействие нагретым воздухом (контрольный эксперимент); 2 – совместное воздействие ультразвуковыми колебаниями и нагретым воздухом. В каждой серии экспериментов опыты проводились при следующих значениях параметров процесса: при температурах потока 30°С, 40°С, 50°С; для каждой температуры скорость потока устанавливалась 1 и 3,5 м/с. Для сравнительного анализа сушка проводилась конвективным способом при заданных параметрах и с добавлением ультразвукового воздействия с уровнем звукового давления 160 ± 3 дБ.

Расчёт массы влажной ваты ($m_в$) с заданной влажностью (ω) проводится по формуле (1):

$$m_в = \frac{100 * m_с}{100 - \omega} \quad (1)$$

где $m_с$ – масса абсолютно сухой ваты.

В ходе выполнения эксперимента масса сухой ваты m_c составляла 10,0 г.

Кривые конвективной и ультразвуковой сушки при скорости потока воздуха 1 м/с представлены на рисунке 2.

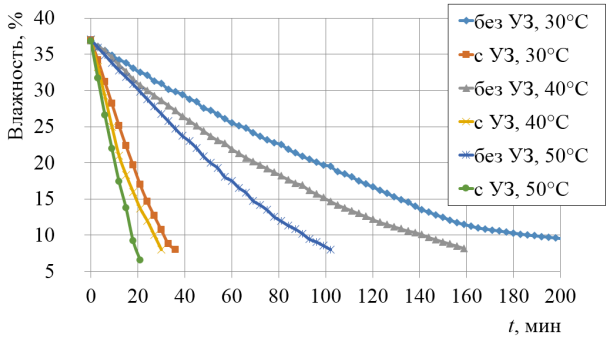


Рисунок 1 — Кривые сушки текстильной ваты при скорости воздушного потока 1 м/с.

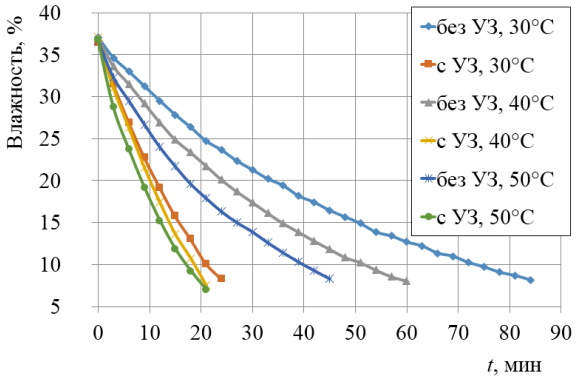


Рисунок 2 — Кривые сушки текстильной ваты при скорости воздушного потока 3,5 м/с.

Кривые конвективной и ультразвуковой сушки при скорости потока воздуха 3,5 м/с представлены на рисунке 3.

Сокращение продолжительности процесса ультразвуковой сушки оценивалось путем отношения продолжительности конвективной сушки к продолжительности ультразвуковой сушки при тех же значениях температуры и скорости воздушного потока (Таблица 1).

Таблица 1 – Результаты сушки текстильной ваты.

Скорость потока воздуха, м/с	Температура потока воздуха, °С	Сокращение сушки, раз
1	30	7,5
1	40	5,3
1	50	5,1
3,5	30	3,5
3,5	40	2,9
3,5	50	1,4

Выявлено значительное сокращение времени сушки при воздействии ультразвуковых колебаний (в 7,5 раз) при температуре воздушного потока 30°С и скорости 1 м/с. Наименьшее сокращение продолжительности сушки (в 1,4 раза) выявлено при температуре воздушного потока 50°С и скорости 3,5 м/с.

На завершающем этапе проведения исследований был выполнен анализ затрат электроэнергии, как для ультразвуковой, так и для конвективной сушки. Для расчёта энергетической эффективности комбинированной сушки по сравнению с конвективной при помощи счётчика электроэнергии были измерены значения общего потребления электричества вентилятором, нагревателем и ультразвуковым аппаратом. Потребляемая электроэнергия измерялась счетчиком электроэнергии PR15 фирмы MKS Instruments, Inc.

Энергетическая эффективность УЗ сушки E_{US} определялась по формуле (2):

$$E_{US} = \left(1 - \frac{E_{c+US}}{E_c}\right) \cdot 100\%, \qquad (2)$$

где E_c — электроэнергия, затраченная на конвективную сушку, Вт·ч; E_{c+US} — электроэнергия, затраченная на ультразвуковую сушку, Вт·ч. Полученные результаты энергетической эффективности приведены в таблице 2.

Таблица 2 — Энергетическая эффективность ультразвуковой сушки текстильной ваты по сравнению с конвективной.

Скорость потока воздуха, м/с	Температура потока воздуха, °С	Электрическая энергия, потребляемая на конвективную сушку, кВт·ч	Электрическая энергия, потребляемая на ультразвуковую сушку, кВт·ч	Энергоэффективность УЗ сушки, %
1	30	0,22	0,07	68
1	40	0,40	0,10	75
1	50	0,43	0,11	75
3,5	30	0,23	0,09	59
3,5	40	0,39	0,16	59
3,5	50	0,76	0,33	57

Максимальное сокращение потребляемой электроэнергии на процесс УЗ сушки выявлен при скорости потока 1 м/с. Следует отметить что температура потока не оказывает значительного влияния на энергоэффективность ультразвуковой сушки.

Выводы

В результате экспериментальных исследований выявлено что ультразвуковая сушка значительно (в 5,1-7,5 раз) сокращает продолжительность сушки по сравнению с конвективной при низких скоростях потока сушильного агента. Также определено, что при скорости потока 1 м/с ультразвуковая сушка позволяет сократить потребление электроэнергии на 75%. При исследованных скоростях потока сушильного агента его температура практически не влияет на сокращение энергопотребление ультразвуковой сушки.

Ультразвуковая сушка ваты является перспективным направлением для современной текстильной промышленности, так как позволяет ускорить выпуск изделий из ваты и уменьшить затраты на электроэнергию в ходе производства.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-10359, https://rscf.ru/project/21-79-10359.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сажин Б. С., Кошелева М. К., Сажина М. Б.* Процессы сушки и промывки текстильных материалов. М.: ФГБОУ ВПО «МГУДТ», 2013. 126 с.

2. ООО «Ивтехно». Производство технической текстильной ваты. https://iv-teh.ru/proizvodstvo-tehnicheskoj-tekstilnoj-vati

3. *Хмелёв В.Н., Нестеров В.А., Кошелева М.К., Генне Д.В., Тертишников П.П.* Разработка экспериментального стенда для исследования непрерывной конвективной сушки текстильных материалов при контактном ультразвуковом воздействии // Industrial Processes and Technologies. 2022. № 2 (4). С. 64–76.

4. *Шалунов А.В., Хмелев В.Н., Терентьев С.А., Нестеров В.А.* Выявление режимов и условий удаления влаги из материалов бесконтактным воздействием ультразвуковых колебаний // Инженерно-физический журнал. 2022. Т. 95. № 4. С. 925-933.

5. *Boucher R. M. G.* Ultrasonics Boosts Heatless Drying // Chem. Eng. 1959. Vol. 66, No. 23. P. 151.

6. *Greguss P.* The mechanism and possible applications of drying by ultrasonic irradiation // Ultrasonics. 1963. Vol. 1, No. 2. Pp. 83–86.

7. *Хмелев В.Н., Шалунов А.В., Боченков А.С., Нестеров В.А.* Разработка и исследование нового способа газоочистки от частиц размером менее 2,5 мкм // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2021. Т. 332. № 10. С. 127-139.

УДК 621.634 DOI: 10.37816/eeste-2024-2-205-208

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ КРИТЕРИЕВ ДЛЯ СРАВНЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ЛОПАСТЕЙ ОСЕВЫХ ВЕНТИЛЯТОРОВ
DETERMINATION OF GEOMETRIC CRITERIA FOR COMPARING THE PERFORMANCE CHARACTERISTICS OF DIFFERENT TYPES OF AXIAL FAN BLADES

Егор Владимирович Отрубянников, Каринэ Александровна Маркова, Мария Владимировна Терехова
Egor V. Otrubyannikov, Karine A. Markova, Mariya V. Terekhova

Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Россия, Москва
The Kosygin State University of Russia, Russia, Moscow
(e-mail: otrubyannikov-ev@rguk.ru)

Аннотация: В работе рассматриваются геометрические параметры лопастей, влияющие на характеристики потока воздуха, и формулируются критерии создания 3D моделей тороидальных лопастей осевых вентиляторов для проведения сравнительных экспериментов. Показано, что принятые геометрические параметры для лопаток осевых вентиляторов не характеризуют тороидальные лопасти. Предложены механизмы расчета интегральных критериев, характеризующие лопатки осевых вентиляторов, независящие от особенностей геометрии различных типов лопастей.

Abstract: The paper considers geometric parameters of blades affecting the characteristics of air flow and formulates criteria for creating 3D models of toroidal blades of axial fans for comparative experiments. It is shown that the accepted geometric parameters for axial fan blades do not characterize toroidal blades. Mechanisms for calculating integral criteria characterizing axial fan blades, independent of the geometry features of different types of blades, are proposed.

Ключевые слова: тороидальные лопасти, осевые вентиляторы, геометрические параметры лопастей, профилирование лопастей, 3D моделирование.

*Keywords:*toroidal blades, axial fans, geometric parameters of blades, blade profiling, 3D modeling.

Задача выбора оптимальной конфигурации лопастей осевого вентилятора является важной задачей проектирования аэродинамических систем. Оптимально подобранная форма лопастей напрямую влияет на показатели эффективности работы вентилятора, такие как подъемная сила, коэффициент сопротивления, динамическое давление, производительность, звуковое давление и энергопотребление [1]. На основные эксплуатационные характеристики вентилятора влияют материал изготовления и профиль лопасти [2,3]. В настоящее время ведется изучение эффективности применения осевых винтов с тороидальным типом лопасти в аэродинамических системах, сравнивая эффективность их использования с эффективностью работы классических видов лопастей. Тороидальные лопасти (или тороидальные винты) – это тип лопастей, представляющие собой конические или цилиндрические лопасти, закрученные вокруг тороидальной поверхности. Ряд источников [4-6] указывают на преимущества, связанные с эксплуатацией такого вида лопастей, не указывая по каким критериям лопасти были признаны аналогичными. С целью исследования вопроса энергоресурсоэффективности использования тороидальных лопастей требуется определить критерии сравнения, позволяющие утверждать аналогичность сравниваемых лопастей.

В данной работе рассмотрены геометрические параметры лопастей, которые оказывают существенное влияние на характеристики создаваемого потока воздуха такие как скорость потока, давление/напор, уровень шума, а также сформулированы требования к

соответствию таковых параметров при создании 3D моделей осевых вентиляторов с разными типами лопастей, для проведения качественных экспериментов по сравнению их эксплуатационных характеристик.

При построении профилей стандартных типов лопастей используются более 30 геометрических параметров (рисунок 1) в зависимости от типа и области применения [7-9], среди которых: длина профиля пера, длина входной и выходной кромки пера, хорда профиля пера, радиус входной и выходной кромки, толщина профиля пера, угол атаки и др. Часть этих параметров неприменимы или частично применимы по отношению к тороидальным лопастям. Выводы об энергоэффективности тороидальных лопастей, сделанные в работе [4], не обоснованы критериями сравнения, применяемыми при определении подобия лопастей.

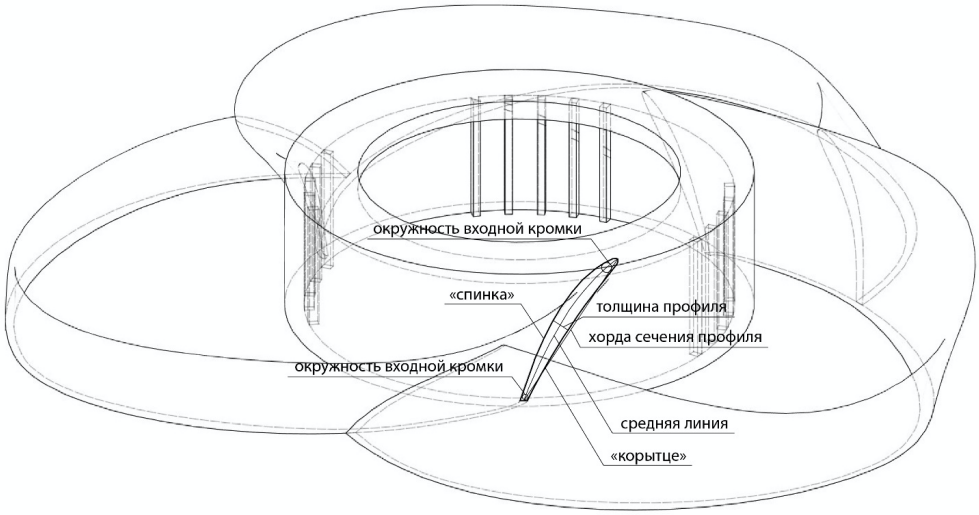


Рисунок 1 — Основные геометрические параметры используемые в профилировании лопастей.

Для проведения исследований по сравнению стандартных и тороидальных типов лопастей необходимо выполнять модель крыльчатки с тороидальными лопастями исходя из соответствия с параметрами классического варианта лопастей. Рассмотренные ниже параметры являются выделены как наиболее значимые при формировании воздушного потока как от классических, так и от тороидальных лопастей, поэтому целесообразно использовать их как геометрические критерии для выполнения сравнений. Стоит отметить, что в зависимости от типа оборудования и исходных данных по профилированию толщины лопаток используются два базовых метода построения геометрии [10]:

1) по углу атаки и толщине профиля – задается изменение толщины профиля по длине хорды и величина угла поворота лопатки относительно оси вращения;

2) по корытцу и спинке профиля – задаются основные углы построения профиля лопатки, а сам профиль определяется заданием кривой Безье 3-го и 4-го порядка, соответственно.

В задачах построения профиля тороидальных лопастей используется метод построения по корытцу и спинке профиля.

Габаритные размеры лопатки вентилятора являются главными параметрами, оказывающими влияние на аэродинамические характеристики. В частности, длина лопатки влияет на общую геометрию осевого вентилятора и его способность создавать поток воздуха, а также на площадь ометаемой поверхности (по аналогии с площадью рабочего колеса), уменьшая или увеличивая длину лопатки можно регулировать объёмный расход. В свою очередь ширина лопатки так же, как и длина влияет на объёмный расход, в частности на определение рабочей площади крыльчатки. При увеличении ширины лопатки возрастает значение динамического давления, при этом с увеличением давления так же возрастает и

лобовое сопротивление профиля лопатки, поэтому необходим подбор ширины лопатки с учетов оптимального отношения этих значений. Угол атаки или угол наклона лопатки, в зависимости от области применения, определяет подъемную силу и сопротивление. Сопоставление классической лопатки и тороидальной по данному параметру затруднен, т.к. угол может быть не показательным для тороидальной лопасти в связи с особенностями геометрии. В свою очередь, толщина профиля лопатки также оказывает влияние на аэродинамические характеристики. Более тонкие профили обычно обеспечивают большую эффективность, при проектировании необходимой балансировать толщину профиля и аэродинамические характеристики с требованиями к прочности лопатки. Признавая толщину профиля лопатки критерием сравнения, стоит отметить, что тороидальные лопасти за счет особенностей геометрии и замкнутости конструкции имеют более широкий диапазон по прочностным и вибрационным характеристикам. Целесообразно учитывать условную «суммарную» толщину профиля с множителем 1.2-1.5 для тороидальных лопастей. Важным параметром является размер и форма концевой части лопатки, которая оказывает влияние на неравномерность потока воздуха за счет концевых вихрей. Ряд источников указывают что геометрические параметры концевой части лопатки так же оказывает влияние на уровень шума, производимый лопастями. Однако, несмотря на то что первичные эксперименты [11] показали эффективность тороидальных лопастей с точки зрения шумовых характеристик, сопоставление классических и тороидальных лопастей по данному критерию невозможно из-за специфики геометрии тороидальной лопасти.

Как указано выше большинство первичных геометрических параметров, принятых для классических лопастей, плохо характеризуют тороидальные лопасти, поэтому для совместной оценки классических и тороидальных лопастей целесообразно использовать как критерии вторичные или зависимые геометрические параметры, такие как площадь ометаемой поверхности, рабочая площадь лопасти и коэффициент заполнения. Данные критерии можно рассчитать следующим образом:

1) ометаемая площадь – площадь круга, который описывает при вращении рабочая часть лопасти. Рассчитывается как [12]:

$$F = \frac{\pi D_l^2}{4},$$

где D_l – разность между диаметром рабочего колеса вентилятора и диаметром втулки рабочего колеса.

2) рабочая площадь крыльчатки – зависит от геометрических параметров лопастей и их количества, и может быть вычислена по формуле [13]:

$$S_M = \frac{0.25\pi\, d_M^7 bn \sin\gamma}{\sin\frac{a_c}{2}} * \frac{a_c}{180},$$

где n – число лопастей крыльчатки, γ – угол подъема винтовой линии лопасти, α_c – центральный угол, $d_м$ – диаметр крыльчатки, b – коэффициент максимальной ширины лопасти в плановой проекции.

3) коэффициент заполнения – критерий, характеризующий степень заполненности лопастями ометаемой площади, может быть рассчитан следующим образом [14]

$$\sigma = \frac{n\, F_П}{F},$$

где F – ометаемая площадь, n – число лопастей крыльчатки, F_n – площадь проекции одной лопасти на плоскость вращения рабочего колеса.

Выводы

В данной работе предложен подход к формированию критериев сравнения тороидальных и классических лопастей. Показано, что принятые геометрические параметры для лопаток осевых вентиляторов не характеризуют тороидальные лопасти. Оценка эффективности методом сравнения для лопастей осевых вентиляторов может выполнятся при

соответствии таких критериев как площадь ометаемой поверхности, рабочая площадь крыльчатки, коэффициент заполнения. Данные критерии являются интегральными характеристиками и позволяют утверждать возможность сопоставимости лопастей различной геометрии. Стоит отметить, что за рамками данной работы были оставлены характеристики влияющие на весовые свойства крыльчатки, в частности плотность материала изготовления. Подразумевается, что при сравнительных экспериментах данные параметры будут идентичны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аэродинамический расчет осевых вентиляторов / И. В. Брусиловский. - Москва: Машиностроение, 1986

2. Зомолодчиков Г.И., Тумашев Р.З. Повышение эффективности вентилятора на различных рабочих режимах путем изменения формы лопатки направляющего аппарата // Наука и Образование. МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2017. №01. С. 20-36.

3. Макаров В.Н., Семенов А.В., Молчанов М.В., Бельских А.М., Пешкова И.Д. Анализ исследований по повышению коэффициента полезного действия осевых вентиляторов // Сборник трудов XIX международной научно-технической конференции, проведенной в рамках Уральской горнопромышленной декады, Технологическое оборудование для горной и нефтегазовой промышленности. Екатеринбург: Уральский государственный горный университет, 2021. С. 288-291.

4. Toroidal Propeller // www.ll.mit.edu URL: https://www.ll.mit.edu/sites/default/files/other /doc/2023-02/TVO_Technology_Highlight_41_Toroidal_Propeller.pdf (дата обращения: 05.09.2023).

5. Патент № US 9,926,058 B2. PROPELLER: № US15/605,764: заявл. 25/05/2017: опубл. 27.03.2018 / G. Sharrow, Ch. Hill – 66 с.

6. ISO 5801. Industrial Fans. Performance Testing using Standardized Airways.

7. ГОСТ "Лопатки авиационных осевых компрессоров и турбин. Термины и определения" от 01.01.1980 № 23537-79 // Государственный комитет СССР по стандартам, Москва. - 1979

8. ГОСТ Р "Лопатки авиационных осевых компрессоров и турбин. Термины и определения" от 01.01.2021 № 58998-2020 // Москва, Стандартинформ. - 2020

9. ГОСТ Р "Вентиляторы осевые общего назначения. Общие технические условия" от 01.06.2021 № 11442-2020 // Москва, Стандартинформ. – 2021

10. Блинов В. Л. Разработка принципов параметрического профилирования плоских решеток осевых компрессоров ГТУ на основании результатов многокритериальной оптимизации: дис. канд. техн. наук: 05.04.12. - Екатеринбург, 2015. - 168 с.

11. Терехова М. В., Отрубянников Е. В. Сравнение эксплутационных характеристик обычных и тороидальных лопастей // Сборник материалов Всероссийской научной конференции молодых исследователей с международным участием. Том Часть 3. - М.: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)", 2023. - С. 242-244.

12. Караджи В. Г., Московко Ю. Г. Реверсирование течения в осевых вентиляторах // АВОК. - 2012. - №2. - С. 24-37.

13. Коледа Е. А. Определение рабочей площади винтовой мешалки // Сборник научных статей Международной научно-практической конференции. - Минск: БГАТУ, 2018. - С. 489-493.

14. Лисин С.П. Напорная теория несущего винта вертолета // Вестник Донского государственного технического университета. - 2011. – Т.1, №8-1. - С. 1222-1226.

КРУГЛЫЙ СТОЛ «СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРЕПОДАВАНИЯ ИНЖЕНЕРНЫХ ДИСЦИПЛИН В ТЕХНИЧЕСКИХ УНИВЕРСИТЕТАХ РОССИИ, КИТАЯ И ДРУГИХ СТРАН»

DOI: 10.37816/eeste-2024-2-209-218

GUIDING PLATFORM CONSTRUCTION AND NURTURING PRACTICE OF ENGINEERING AND TECHNICAL TALENT TRAINING FOR PROFESSIONAL TRANSFORMATION AND UPGRADING
РАЗРАБОТКА ПРАКТИКИ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ПОДГОТОВКИ КАДРОВ ДЛЯ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ И МОДЕРНИЗАЦИИ

Changqing Yu, Erlong Yang, Lixin Zhao, Yunkuo Ma, Zhihua Wang

School of Petroleum Engineering, Northeast Petroleum University, China, Daqing1
(email: zhihua_wang@126.com)

Abstract: The construction of new engineering disciplines in higher education in China is pushing the transformation and upgrading of traditional engineering disciplines. This paper focuses on the talent training in the petroleum and natural gas engineering at Northeast Petroleum University, starting from meeting the development of the oil and gas industry and current requirements, combining with the characteristics of a long industrial chain, high level of specialization, complex technological processes, large total assets of equipment, and high environmental and safety risks of the oil and gas industry. It fully utilizes the combination of virtual and real reproduction mode to construct an intelligent oil field drilling and transportation platform, and improves the ability-oriented practical teaching system. As a result, a student-centered platform operation mechanism and management mode has been formed. The construction of the guiding platform for engineering and technical talent training is in line with the direction of relying on artificial intelligence and big data technology to promote the transformation and upgrading of traditional engineering disciplines, with distinctive Chinese characteristics. It plays a positive role in training multidisciplinary, interdisciplinary, and cross-disciplinary knowledge and abilities for undergraduate and graduate students, and helps the first-class construction and high-quality development of the petroleum and natural gas engineering discipline.

Аннотация: Появление новых инженерных дисциплин в высшем образовании в Китае подталкивает трансформацию и модернизацию традиционных инженерных дисциплин. В данной статье основное внимание уделяется подготовке кадров в области нефтегазового машиностроения в Северо-Восточном нефтяном университете, начиная с удовлетворения потребностей развития нефтегазовой промышленности и текущих требований в сочетании с характеристиками длинной производственной цепочки, высокого уровня специализации, комплексного подхода к технологическим процессам, большими совокупными фондами оборудования, высокими рисками для окружающей среды и безопасности нефтегазовой отрасли. Предложенный в статье подход полностью использует сочетание виртуального и реального режимов воспроизведения информации для создания интеллектуальной платформы для бурения и транспортировки для нефтяных месторождений, а также совершенствует ориентированную на способности практическую систему обучения. В результате формируется студенто-ориентированный механизм работы и режим управления платформой. Создание направляющей платформы для подготовки инженерно-технических кадров соответствует направлению использования искусственного интеллекта и технологий больших данных для содействия трансформации и совершенствованию традиционных инженерных дисциплин с характерными китайскими особенностями, что играет положительную роль в получении междисциплинарных знаний и способностей студентов и аспирантов, а также помогает первоклассному построению и качественному развитию инженерных дисциплин в области нефти и газа.

Keywords: Talent training, engineering education, multi-discipline intersected, transformation and upgrading, petroleum and natural gas engineering.

Ключевые слова: Подгодтовка кадров, инженерное образование, междисциплинарный подход, трансформация и модернизация, нефтяное и газовое машиностроение.

1. Introduction

Facing the industry, the world, and the future, proactively laying out to address the challenges of a new round of technological revolution and industrial transformation is the focus and starting point of China's continuous deepening of engineering education reform and the emphasis on cultivating engineering and technological talents [1]. At the same time, this also requires accelerating talent training in emerging fields, and at the same time, transforming and upgrading traditional engineering disciplines. In the context of deepening the construction of new engineering disciplines, the concept of outcome-oriented education is applied and runs through the entire process of transforming and upgrading traditional engineering disciplines, so as to enhance the quality and competitiveness of talent training in future strategic and competitive fields. As the opinions on "Accelerating the Construction and Development of the Implementation of the 2.0 Plan for Training Outstanding Engineering Education" issued by the Ministry of Education, the Ministry of Industry and Information Technology, and the Chinese Academy of Engineering point out: one of the reform tasks and key measures of implementing outstanding engineering education is to focus on the orientation of industrial demand, cross-disciplinary integration, and support services, as well as taking into account the new engineering disciplines and new requirements for engineering disciplines, transforming and upgrading traditional engineering disciplines [2-4]. Therefore, fully leveraging the advantages of disciplines, focusing on the growth and development of students, and transforming and upgrading the profession according to the needs of talents required for the future industry development in the region which the discipline serves, holds both practical and strategic significance. Especially for local universities, this exploration and practice will play a strong supportive role in regional economic development and industrial transformation and upgrading.

Like other traditional engineering disciplines, the petroleum and natural gas engineering is relatively single in terms of intersecting and comprehensive aspects of disciplines, especially the degree of integration with new technologies such as information communication, electronic control, and software design [5]. With the arrival of the fifth oil and gas production technology revolution characterized by digitization, intelligence, and nanotechnology, if these new information technologies can be widely and rapidly applied in the oil and gas production field, it will significantly improve the efficiency of oil and gas extraction and reduce production costs. According to the forecast of the Economic and Technological Research Institute of the China National Petroleum Corporation, by 2020, digital and intelligent technologies will begin to be commercially applied on a large scale in the global oil and gas production field, and around 2025, they will be widely promoted in the global oil and gas production field, and will be fully applied after 2030 [6-7]. The application of digital and intelligent technologies in the oil and gas production field can increase the recovery rate of oil and gas by more than 20%, and costs can be reduced by more than 20%, undoubtedly greatly increasing the amount of global oil and gas reserves and enhancing competitiveness. Obviously, the future development of the oil and gas industry is led by intelligent technology, which poses new and higher requirements for the talent training, but at the same time, it also points out the direction. Therefore, the cornerstone and key to the transformation and upgrading of oil and gas engineering disciplines are the development of oil and gas industry and the construction of new engineering disciplines. Designing and constructing guiding practice platforms for intelligent oilfield drilling and transportation relying on artificial intelligence and big data technology, improving the ability-oriented practical teaching system and formatting the student-centered platform operation and management mode to achieve the practical teaching process of talent training. At the same time, collaborative education will promote and enhance the training of interdisciplinary, cross-disciplinary, and interdisciplinary knowledge and capabilities for undergraduate and graduate students. Through such

efforts, the central role in construction of the first-class discipline in oil and gas engineering is reflected.

2. The basic ideas for the transformation and upgrading of petroleum and natural gas engineering majors

The major of petroleum and natural gas engineering at Northeast Petroleum University is based on the national key discipline of petroleum and natural gas engineering and the second-level key disciplines of oil and gas field development engineering, oil and gas drilling engineering, and oil and gas storage and transportation engineering. It includes undergraduate majors of petroleum engineering, marine oil and gas engineering, and oil and gas storage and transportation engineering. The majors of petroleum engineering and oil and gas storage and transportation engineering have been accredited by the professional engineering education. Under the opportunity of the "Double First-Class" discipline construction in Heilongjiang Province, in order to better adapt to the new demands of "new technology, new format, new model, and new industry" for talents in this major, and in combination with the characteristics of this major, six basic ideas for the transformation and upgrade of this major have been outlined after repeated demonstrations:

(1) Adhering to the current characteristics of talent training based on the domestic and international petroleum and natural gas industry. The transformation and upgrading of the major still needs to focus on the characteristics of the industry and fully leverage the traditional advantages of the major. In the whole process of talent training, such as in the decomposition of graduation requirements and indicators for students, in the planning and construction of teaching facilities, and in the measurement of teaching output, it is necessary to adhere and reflect the characteristics of the profession, making the distinctive talent training as the cornerstone of the construction and development of the major.

(2) Expanding and building students' major knowledge structure through interdisciplinary cross-fertilization. Inspired by China's new engineering discipline and oriented to the future development of the oil and gas industry, we analyze the depth and breadth of knowledge that students should master. By integrating the emerging professional knowledge such as artificial intelligence and big data technology, we expand and build the knowledge structure of students, forming a training model that emphasizes students' knowledge, abilities, qualities, and their adaptation to future industry development.

(3) It is essential to comprehensively implement various teaching elements with the concept of student-centered education. The combination of the new engineering education and the concept of outcome-based education (OBE) is not only a path for the construction and development of disciplines and majors, but also a practical requirement for education and teaching. It is important to focus on students throughout the entire process of talent training. The design of curriculum systems and teaching content should emphasize meeting the needs of students' future career development. The development and allocation of teaching resources and faculty should focus on fostering student abilities. The flexible application of teaching organization forms and methods should emphasize the stimulation of students' potential.

(4) Continuously deepen the integration of industry and education and promote the orderly operation of a collaborative education model involving multiple parties. Fully utilize existing cooperation bases of industry and education, including practical education centers and internship training platforms, to actively explore new approaches to deepen the integration of industry and education, especially targeting the requirements of engineering education accreditation for the development of non-technical skills. Improve the curriculum system with practical courses as the focus, establish a systematic evaluation method for non-technical skill attainment, and promote the orderly operation of a collaborative education model involving schools and enterprises. Ensure that the education and teaching process.

(5) Pay attention to the individual development of students and build a personalized talent training model with a dynamic adjustment mechanism. Adhering to the talent training concept of "strengthening practice, enhancing abilities; teaching students according to their aptitude, promoting diverse development." On one hand, focus on the training objectives and graduation requirements of

professional talents. On the other hand, start from the systematization of diverse talent development, the reform of practical teaching systems, and the enhancement of student management models, to form a personalized talent development model that combines classification construction and sustainable improvement, and to promote the development of diverse talents that can adapt to technological and industrial development.

(6) Explore the elements of moral education and jointly build a broad framework for moral education. While focusing on nurturing students with the spirit of Daqing and the iron man spirit, further promote the reform of moral education in curriculum teaching. This involves delving into the moral elements contained in curriculum teaching and practical training, striving for the alignment of professional courses and moral education courses to generate a synergistic effect, and fulfilling the value guidance and value identification in talent development.

3. Guiding platform construction for talent training oriented towards industrial demand

The transformation and upgrading of traditional majors need to pay more attention to industrial demand, cross-disciplinary integration, and support services [8-10]. Under the implementation of the new engineering disciplines in China, the talent training in the petroleum and natural gas engineering field should naturally shift from satisfying to leading the development of oil and gas industry. In this way, when focusing on the teaching and evaluation mechanism of professional practice, the relevant practice platforms are designed and constructed by relying on technologies such as artificial intelligence and big data, taking into account the characteristics and development of the industry. This has positive significance and guiding role in implementing the concept of "connecting with the industry, focusing on students, and output-oriented", enhancing students' ability to solve complex engineering problems, ensuring the fulfillment of graduation requirements and the achievement of talent training goals. Therefore, focusing on the transformation and upgrading of petroleum and natural gas engineering majors and concentrating on the digital transformation trend in the oil and gas industry. Some guiding practical platforms have been designed and built by using a combination of virtual and real online models, which includes intelligent platforms of drilling system, thermal oil recovery system, detection and treatment for production liquid, and fire and rescue in oil storage tanks.

3.1 Intelligent drilling system platform

In response to the complex engineering characteristics of the interrelated power drive system, lifting system, rotation system, circulation system, control system, and drilling parameter monitoring and acquisition system in oil and gas drilling operations [11], the design of an intelligent drilling system platform based on the SCADA system structure can be seen in Fig. 1, leveraging the advantages of virtual reality technology and interdisciplinary integration.

Combining a series of hardware facilities such as mud pits, derricks, top drives, drill pipes, and hydraulic regulators, the platform enables operations such as controlling the drilling table, starting up the top drive, drilling with the top drive, lifting with the top drive, lowering with the top drive, drilling with the electric rotary table, drilling with the electric rotary table, lifting with the electric rotary table, top drive drilling and reaming, and normal drilling and well closing operations. At the same time, students can autonomously build drilling sites using the platform equipment library, rotate multiple machines and roles to carry out drilling process operations in a collaborative manner, and train for intelligent warning, identification, and control of well control overflow events. The immersive and real-time interactive platform can guide students to develop digital thinking, apply digital information to analyze engineering problems, integrate professional technical knowledge, and outline solutions for intelligent oil drilling technology.

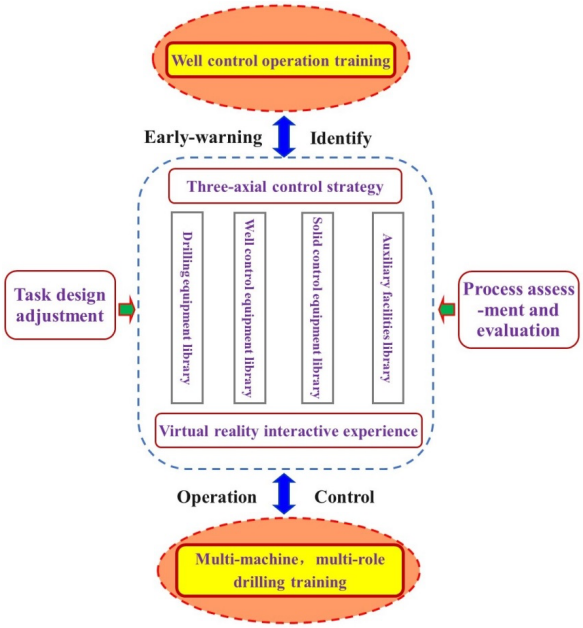


Figure 1 — Intelligent drilling system platform design

3.2 Intelligent thermal oil recovery system platform

Taking into account three typical thermal oil recovery methods including steam injection, steam drive, and steam-assisted gravity drainage [12], the intelligent thermal oil recovery system platform was established by combining the thinking and exploration of the future oil recovery operation mode，as shown in Fig. 2.

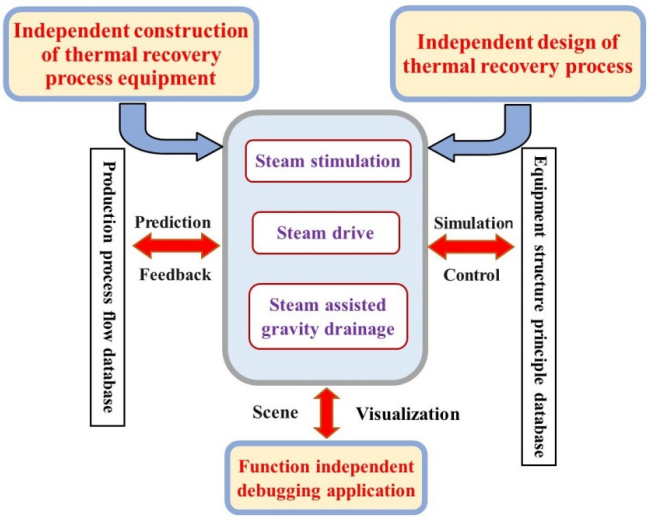


Figure 2 — Intelligent thermal oil recovery system platform design

On one hand, the platform realizes the control and simulation of the steam injection, soaking well, and oil production processes in the steam huff and puff process, as well as the intelligent prediction and information feedback of the steam huff and puff effect based on reservoir geological parameters and crude oil fluid properties. On the other hand, it achieves the intelligent and visual depiction of the steam drive process, including the layout of the injection-production well network, displacement parameter settings, front-edge migration process reproduction, temperature field changes, and steam override and channeling. At the same time, it also realizes the intelligent optimization of well pattern for steam-assisted gravity drainage, intelligent control of bottom hole temperature of production wells, and intelligent statistical analysis of temperature field, pressure field depiction, and oil saturation data. Based on the development and application of the platform's digitized and intelligent functions, students can strengthen their knowledge consolidation and capability enhancement, and construct a multidisciplinary knowledge system and capability system.

This will enable them to develop a deep understanding of the "less labor, unmanned, and intelligent" future oil and gas field, and guide them to think and explore the construction of scenario-based, visualized intelligent oil extraction technology solutions.

3.3 Intelligent produced fluid detection and processing platform

The data in the surface system of oil fields is complicated, especially with massive and diverse dynamic production data. How to explore, analyze, and utilize these data, and process them into information and knowledge, is of great significance for promoting the overall intelligent construction and development of oil fields. In this regard, considering the realistic needs of reducing labor intensity in describing the characteristics of the production medium and artificial sampling and testing in the planning and design of the surface system of oil fields, as well as the efficient treatment and process control of the complex extracted liquid, an intelligent detection and processing platform for the extracted liquid is designed and built, as shown in Fig. 3.

Online detection, transmission and history query are realized for indicators of crude oil fluidity, water content, multi-phase flow parameter and equipment energy consumption data. Intelligent connection and control of the two-stage treatment process of extracted fluid from free water removal to emulsified water separation is realized. Based on mining and analysis of categorized production data, operating parameters are optimized and adjusted in real time.

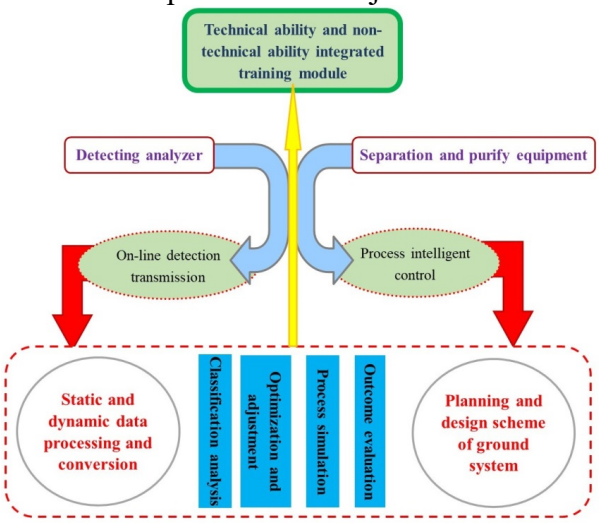


Figure 3 — Design of intelligent produced fluid detection and processing platform

Students use this platform to complete the practical training of testing and analyzing the nature of the extracted fluid, simulating and evaluating the effect of the emulsion-breaking and dewatering treatment of the extracted fluid, so as to obtain the knowledge required for graduation and cultivate non-technical abilities, and to become the professionals who can meet the future needs of the development of oil and gas technology.

3.4 Intelligent operation platform for fire fighting and rescue of oil depot

The oil storage depot receives, stores, and dispatches oil products to downstream, serving as a link to coordinate the production, processing, transportation, and supply of crude oil from the oilfield to downstream. Due to the characteristics of oil products being volatile, flammable, prone to static electricity, etc., there are high standards for safety production and efficient handling of potential fire, explosion threats, and accidents [14-15]. To address this, an intelligent firefighting and rescue operation platform for oil storage depots is designed, as shown in Fig. 4.

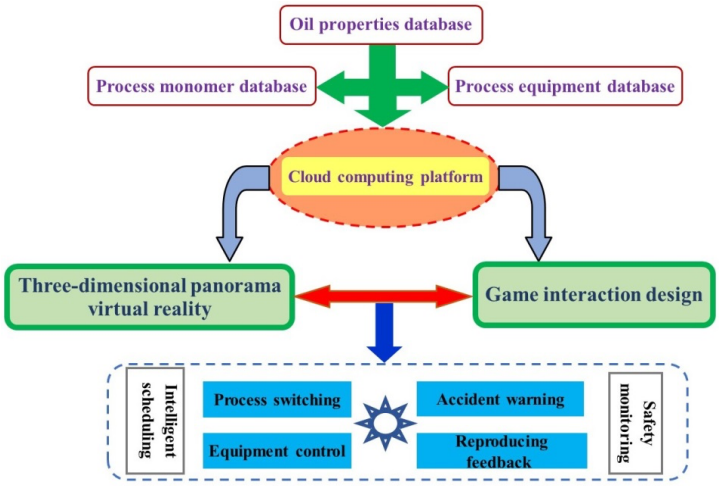


Figure 4 — Design of intelligent operation platform for fire fighting and rescue of oil depot

Based on 3D virtual reality technology, game interaction technology, and cloud service technology [16-18], the intelligent firefighting and rescue operation platform for oil storage depots is designed, which integrates process switching in the depot area, gas concentration warning, simulation of different fire situations, emergency feedback, firefighting equipment control, and firefighting and rescue into one. The platform not only demonstrates intelligent control of depot area functions, real-time feedback on production operation, and safety management and protection, but also guides students to master the concept of future intelligent production, safety monitoring, and emergency rescue in oil storage depots.

These industry demand-oriented platforms not only enable students to grasp knowledge, but also create realistic or immersive environments through interdisciplinary integration, strengthening the integration, coherence, and responsiveness of knowledge. This is a paradigm of OBE education concept under the background of the promotion of engineering education reform in the new engineering disciplines. In addition, this kind of practice platform for the transformation and upgrading of major will guide students to look forward to and think about the future development and change of the industry, which is undoubtedly a useful initiative to penetrate the elements of students' lifelong learning, social responsibility, and other non-technical abilities in engineering education.

4. Construction of multi-party collaborative educational practical teaching mode and platform operation mechanism

In addition to the above-mentioned guiding platform construction as one of the core elements of the competence-oriented talent training mode, it also relies on the collaboration between schools and enterprises, that is, to balance the development of disciplines and industries. This requires identifying the integration points of the new engineering disciplines and OBE concept based on the characteristics of petroleum and natural gas engineering, practicing multi-party collaborative education, building a three-dimensional practical teaching system from basic to professional, professional to practical training, and then to innovation and entrepreneurship, to support the achievement of graduation requirements for petroleum and natural gas engineering majors. Of course, the industry demand-oriented talent training guiding platform also needs to establish the corresponding operational guarantee mechanism, forming an orderly and efficient operation mode.

4.1 Practical Teaching System

The indicators of graduation requirements are decomposed and evaluated according to the degree of completion, and the cross practice teaching system is reconstructed according to the existing students' semester of enrollment and the cross practice teaching system formed by the professional directions of reservoir geology, oil and gas drilling, oil and gas extraction, oil and gas storage and transportation in the curriculum system. In the practice teaching system, the experimental teaching projects of basic courses are divided into modules of discipline-based practice system, the experimental teaching projects of professional direction courses including multidisciplinary cross-curricular courses are divided into modules of discipline-specific practice system, and the internship

and practical training projects, such as understanding internship, course design and production internship, are divided into modules of practical training system. At the same time, innovative experiments, various competitions, and the characteristic entrepreneurial activities formed through "guiding students to enter technology-oriented small and medium-sized enterprises as a channel, and using technology-oriented small and medium-sized enterprises as a platform to promote the transformation of teachers' scientific and technological achievements" are classified into the module of the innovation and entrepreneurship practice system. A comprehensive and three-dimensional practical teaching system is being reconstructed to adapt to the transformation and upgrade of petroleum and natural gas engineering majors. In addition, based on the practice education center jointly established with oilfield enterprises, deepening the integration of industry and education, expanding school-enterprise cooperation, sharing high-quality resources including technical and non-technical capabilities training, and enriching various collaborative educational models around professional transformation and upgrade through school-enterprise linkage, contributing to the overall design and improvement of talent training models.

4.2 Platform operation mechanism

The allocation of resources is linked to performance assessment, and an effective operational mechanism for guiding talent training platforms and collaborative educational practice platforms has been constructed from the perspectives of talent training concepts, platform resource organization and management, assessment and evaluation, and continuous improvement.

(1) Adhering to the OBE talent development concept. In the operation of the platform, it is always committed to process-oriented implementation and operation, centering on the growth and development of students, and considering the enhancement of students' theoretical knowledge and professional practical abilities.

(2) Constantly optimize the platform resource configuration, and institutionalize the organization, implementation, and management of platform operation. It focuses on the commonalities between the process in the transformation and upgrading of majors and the education of new engineering disciplines. Multidisciplinary cross-cutting projects are developed based on the continuous optimization of platform resource configuration, and corresponding organizational implementation and management systems are formulated, covering aspects such as operating workload, student benefit scale, talent training effectiveness, and safety construction.

(3) Strengthen the construction of the teaching staff. Combining the modularized practical teaching system, taking into account the professional orientation, academic affiliation, especially the engineering background and age structure, the method of introducing and training is adopted to improve the overall quality and level of the teaching staff required to ensure the orderly operation of the platforms.

(4) Improve the "bidirectional" assessment and evaluation system. On the one hand, through the measurement of graduation requirements, form a quantitative method for the achievement of practical course objectives, especially for the sharing of multi-party collaborative education and practice platforms, school-enterprise cooperation, and building a systematic evaluation method for the achievement of non-technical abilities with the weighting of the evaluation of enterprises. On the other hand, core focus should be on the benefits for students and the assessment of platform operational efficiency. Establish a dynamic evaluation and reward system and directly incorporate it into the subsequent investment allocation and function expansion plans for platform resources.

(5) Adhering to the continuous improvement and innovation. Throughout the whole process of efficient operation of the platform, optimal allocation of resources, assessment of benefits and scientific management and adjustment, insist on continuous improvement oriented by OBE, and strive for innovation guided by the concept of new engineering.

5. Educational Practice and Effects

Seizing the opportunity of the professional certification of petroleum engineering and oil and gas storage and transportation engineering and cooperating with the connotation construction of the national experimental teaching demonstration center of petroleum engineering and geology and the

national virtual simulation experimental teaching center of petroleum and natural gas engineering, intelligent oilfield drilling and transportation platforms, including drilling system platforms, thermal oil recovery system platforms, extractive fluid detection and treatment platforms and reservoir fire-fighting and rescue operation platforms, have been applied or are being applied to the teaching practice. being applied in teaching practice. It covers more than 400 students in three majors of petroleum engineering, oil and gas storage and transportation engineering and offshore oil and gas engineering in each academic year, with obvious results. Among them, the experimental project of "Virtual Simulation of Multi-Role Collaborative Drilling and Well Control Operations" developed based on the intelligent drilling system platform is recognized as the 2019 Virtual Simulation Experimental Teaching Project of Heilongjiang Province due to the full cross-fertilization of professional technology and modern information technology, and the unification of the characteristics of experimental teaching with the enhancement of the students' practical and innovative ability. Experimental Teaching Program in Heilongjiang Province. Meanwhile, the multi-party collaborative education practice platform represented by sharing HSE comprehensive simulation training with the National Emergency Rescue Training and Exercise Base of China National Petroleum Corporation has played an important role in the cultivation of students' non-technical ability. While enriching and perfecting the all-round and three-dimensional practical teaching system, these teaching practices are in line with the achievement and continuous improvement of talent cultivation goals, and have certain reference or popularization value in the transformation and upgrading of universities with strong industrial backgrounds and even traditional engineering majors.

6. Conclusions

Regardless of the trends in industry development and industrial transformation, as well as the practical needs promoted by the new engineering disciplines, it is necessary to upgrade traditional professional fields. The key to ensure the quality and effectiveness of talent training is to effectively grasp the laws of talent growth and the development of engineering and technology, break down the barriers between disciplines, schools and enterprises, promote the cross-fertilization of disciplines internally, and boost the integration of industry and education externally. This article combines the common points of the construction of new engineering discipline and OBE concept, sorting out the basic idea of upgrading the oil and gas engineering specialty, designing and constructing a guiding practice platform for talent cultivation in line with "docking with the industry, student-centered, and output oriented", constructing a multi-party collaborative educating practice mode that highlights the cultivation of students' non-technical abilities, forming a prototype of the practice teaching system for the future oil and gas industry chain talent demand, and exploring the operation mechanism that integrates the organization and management of platform resources, assessment and evaluation, and continuous improvement and innovation. It has designed and set up a guiding practice platform for talent training in line with the "industry-oriented, student-centered and output-oriented" principle, constructed a multi-party collaborative practice teaching mode that highlights the training of students' non-technical abilities, formed the prototype of a practice teaching system for oil and gas engineering majors that is geared to the future demand for talents in the oil and gas industry chain, and explored the platform's operation mechanism that combines the platform's resources organization and management, assessment and evaluation, as well as continuous improvement and innovation. It effectively supported the exploration of the path for upgrading the petroleum and natural gas engineering disciplines under the perspective of China's higher education characteristics in the context of the new engineering disciplines.

Acknowledgments

This work presented in this paper was supported by the General and Key Commissioned Projects of Research on Higher Education and Teaching Reform in Heilongjiang Province. (No. SJGY20190090; No. SJGZ20210006; No. SJGZ20220068).

REFERENCES

1. Cheng H. Emerging engineering education in local universities of science and technology: the value target and implementation paths. Research in Higher Education of Engineering. 2019, 04: 26-32.

2. Wu A, Yang Q, Hao J. The innovation and reform of higher education under the leadership of emerging engineering education. Research in Higher Education of Engineering. 2019, 01: 1-7+61.

3. Basavaiah J, Anthony AA, Patil CM. Transformation of engineering education in India through student centric learning approach. Wireless Personal Communications. 2022, 124(1): 489-497.

4. Yang Q, Chen Y, Zeng Z. Action research on transformation and upgrading of traditional engineering programs in colleges and universities with advantages in engineering. Research in Higher Education of Engineering. 2018, 06: 23-26+70.

5. Liao Q, Wang Y, Zhang H. Recent advances in intelligent oil and gas engineering. Chemical Engineering Research and Design. 2022, 188: 1011-1012.

6. Kuang L, Liu H, Ren L, Luo K, Shi M, Su J, Li X. Application and development trend of artificial intelligence in petroleum exploration and development. Petroleum Exploration and Development. 2021, 48(1): 1-14.

7. Ma J. The application of artificial intelligence technology in the safety monitoring system of oil and gas ground. Procedia Computer Science. 2023, 228: 486-493.

8. You L, Ji T, Shao B, Wu X, Shi L. Design-driven regional industry transformation and upgrading under the perspective of sustainable development. Scientific Reports. 2023, 13(1): 17071.

9. Zheng J, Li Y, Tian M, Li R. Research on the continuous innovation driving mechanism of the transformation and upgrading of traditional industries. Scientific Programming. 2022, 2022: 13.

10. Pang J, Zhang Y, Jiao F. The impact of the digital economy on transformation and upgrading of industrial structure: a perspective based on the “poverty trap”. Sustainability. 2023, 15(20): 15125.

11. Li G, Song X, Tian S, Zhu Z. Intelligent drilling and completion: a review. Engineering. 2022, 18: 33-48.

12. Telmadarreie T, Berton P, Bryant SL. Treatment of water-in-oil emulsions produced by thermal oil recovery techniques: review of methods and challenges. Fuel. 2022, 330: 125551.

13. Li C, Li J, Wang N, Zhao Q, Wang P. Status of the treatment of produced water containing polymer in oilfields: a review. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2021, 9(4): 105303.

14. Davidson P. Improving process safety in the downstream oil industry. Hydrocarbon World. 2011, 6(2): 77-79.

15. Zhao X. Tank wall thermal stress analysis and risk prevention and control of crude oil storage tank. International Journal of Heat & Technology. 2021, 39(2): 541-549.

16. Zhang R, Wu Z, Guo Y, Wang M, Liu A. Designing and realization of VR simulation system on oilfield flooding. Journal of Physics: Conference Series. 2021, 1944: 012032.

17. Alam A, Mohanty A. Educational technology: exploring the convergence of technology and pedagogy through mobility, interactivity, AI, and learning tools. Cogent Engineering. 2023, 10(2): 2283282.

18. Pafitis D. Guest editorial: digitally transforming oil fields with connected, intelligent hardware. Journal of Petroleum Technology. 2020, 72(10): 12-13.

19. Guo G, Luo B. Information literacy curricula design for application-oriented under graduate education from the perspective of OBE. Journal of Academic Libraries. 2022, 40(3): 96-104.

20. Wu Y, Lin X, Philbin SP. Evaluating the role of the communication skills of engineering students on employability according to the outcome-based education (OBE) theory. Sustainability. 2023, 15(12): 9711.

DOI: 10.37816/eeste-2024-2-219-232

PERSONALIZED RECOMMENDATION METHOD OF ONLINE LEARNING RESOURCES BASED ON LEARNER MODE
МЕТОД ПЕРСОНАЛИЗИРОВАННЫХ РЕКОМЕНДАЦИЙ РЕСУРСОВ ОНЛАЙН-ОБУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ РЕЖИМА УЧАЩЕГОСЯ

Liu Fang*, Tian Feng*, Li Xin, Lin Lin***

**School of computer & information technology, northeast petroleum university, China, Daqing*
***China. Nehe No. 1 Middle School, China, Nehe*

Abstract: In recent years, online education has been more and more widely applied, however, due to the huge amount and uneven quality of online learning resources, it is difficult for learners to locate the resources they need, which leads to the problem of “Information Lost”. Personalized recommendation of learning resources can effectively solve this problem, the learners as the main body of online learning, it’s individual characteristics are diverse, through investigation, it is found that most researchers take a certain aspect of characteristics as the research focus when constructing the learner model, it mainly focuses on the learners learning style or preference characteristics, lacks acquisition of learners’ cognitive characteristics and evaluation of students’ cognitive level, and covers the learners’ personalized characteristics too single, so the recommendation results are not accurate enough. Based on CELTS- 11 learner model specification and learning style theory, through the analysis of Solomon learning style scale, learner evaluation data and learner behavior data, this paper constructs The learner model suitable for personalized recommendation of online learning resources, and expounds the extraction of learner characteristics, the initialization of learner model and the hierarchical structure of learner model.The learning style feature representation, interest preference feature representation and cognitive level feature representation are obtained. Based on the collaborative filtering recommendation method, the static and dynamic features of the learner model are integrated to improve the collaborative filtering method, and a personalized recommendation method for online learning resources based on the learner model is established in this paper. In order to verify the effectiveness of this method, experiments and evaluations are carried out on the real historical data of students learning and examination records of C programming course in Northeast Petroleum University from March 2020 to July. The comparative test shows that the performance of the proposed method is better than that of the comparative method.

Аннотация: В последние годы онлайн-образование находит все более широкое применение, однако из-за огромного количества и неравномерного качества ресурсов онлайн-обучения учащимся трудно найти необходимые им ресурсы, что приводит к проблеме «потеря информации». Персонализированные рекомендации учебных ресурсов могут эффективно решить эту проблему: учащиеся являются основной частью онлайн-обучения, их индивидуальные характеристики разнообразны, в результате исследования выяснилось, что большинство исследователей при построении учащегося уделяют определенному аспекту характеристик основное внимание. Модель, которая в основном фокусируется на стиле обучения или характеристиках предпочтений учащихся, не обеспечивает учет когнитивных характеристик учащихся и оценку когнитивного уровня учащихся, а также слишком разрозненно охватывает персонализированные характеристики учащихся, поэтому результаты рекомендаций недостаточно точны. На основе спецификации модели учащегося CELTS-11 и теории стиля обучения, посредством анализа шкалы стиля обучения Соломона, данных оценки учащегося и данных о поведении учащегося, в этой статье создается модель учащегося, подходящая для персонализированной рекомендации ресурсов онлайн-обучения, и разъясняется получения характеристики учащегося, инициализация модели учащегося и иерархическая структура модели учащегося. Получаются представление характеристик стиля обучения, представление характеристик предпочтений интересов и представление характеристик когнитивного уровня. На основе метода рекомендаций совместной фильтрации

статические и динамические функции модели учащегося интегрированы для улучшения метода совместной фильтрации, а в этой статье установлен метод персонализированных рекомендаций для ресурсов онлайн-обучения, основанный на модели учащегося. Чтобы проверить эффективность этого метода, эксперименты и оценки проводятся на реальных исторических данных обучения студентов и экзаменационных записях курса программирования С в Северо-Восточном нефтяном университете с марта 2020 года по июль. Сравнительное испытание показывает, что производительность предлагаемого метода лучше, чем у сравнительного метода.

Keywords: Learner models, Online learning resources, Collaborative filtering, Personalized recommendations

Ключевые слова: Модели учащихся, ресурсы онлайн-обучения, совместная фильтрация, персонализированные рекомендации.

1.Introduction

In recent years, with the rapid development of Internet technology, online learning platforms are increasingly widely used. As of March 2020, the number of online education users in China has reached 423 million, an increase of 110.2% compared with the end of 2018, accounting for 46.8% of the total Internet users [1]. Especially the outbreak of novel coronavirus, at the beginning of 2020, the opening of national universities and primary schools was delayed, and the learning mode of 265 million school students shifted from offline classroom to online teaching. At the beginning of 2021, the epidemic appeared in a small range. Faced with the huge demand for online learning, online education institutions provided free online courses and shared online teaching resources, and the online education industry showed an explosive growth trend. However, with the wide use of online learning platforms, the number of online learning resources has also increased sharply. In the huge number of online learning resources, learners are difficult to quickly locate the resources they need, leading to ”information maze”. Information recommendation technology is a technology that actively recommends interested resources to users by analyzing their needs [2]. At present, information recommendation technology has been widely used in many fields. Applying the information recommendation technology to the field of education and realizing the personalized recommendation of online learning resources based on the information recommendation technology is an effective way to solve the problem of information maze in the process of online teaching. Collaborative filtering algorithm is the mainstream algorithm in information recommendation technology at present, and most of the relevant research work of this algorithm focuses on similarity calculation and optimization of user’s resource rating [3]. In terms of similarity calculation, Wang et al. calculated project similarity based on the Kullback-Leibler divergence to effectively improve the prediction accuracy [4]. Jiang et al. proposed a user similarity calculation method based on QUASI-NORM to improve the recommendation accuracy [5]. Mu et al. proposed an improved similarity measurement common Pearson correlation coefficient method to improve similarity calculation [6]. Both of them improve the quality of information recommendation by improving the measurement of user similarity. But collaborative filtering in personalized recommendation is applied to the study resources, only by improve the similarity is very difficult to improve the quality of recommendation, because the learning resources recommended by the main body compared to information resources recommended by the user, the learner’s learning style, preferences, background, cognitive level, and other personalized features more complex learners had a greater influence on the quality of online learning resources recommended, many scholars at home and abroad about the research and application. In order to provide appropriate learning resources for active learners, Wang et al. proposed the semantic relationship of knowledge discovery based on ontology in 2007, and designed an adaptive personalized recommendation model based on learner’s interest and the correlation between learners

and objects by ranking their correlation degrees [7]. Segal et al. proposed a new algorithm EDURANK in 2014 that combined collaborative filtering algorithm with social choice theory and adapted to personalized teaching content. This method is suitable for supporting teachers to customize questions and exams for individual students and students [8]. Zhang F et al. proposed the fusion of ontology with semantic relationship and collaborative filtering algorithm to make up for the semantic defects of the algorithm [9]. Aleksandra et al. proposed an improved model ranking method based on tensor factorization technology in 2017 to obtain the most effective recommendation results. The learning style model based on clustering technology is adopted to reduce the label subspace and ensure the quality of recommendation [10]. As the main body of online learning, learners have various individual characteristics. In the process of recommending learning resources, it is necessary not only to consider the improvement of the calculation method of similarity, but also to study the learner model. At present, most researchers focus on one or two aspects of learners' characteristics [11-13],and focus on learners learning style or preference characteristics. There is a lack of comprehensive analysis of the overall characteristics of learners and the integration of multiple characteristics of learners. In view of the problems existing in the application of information recommendation technology in online learning, this paper, centering on the subject of online learning – learners, proposes an online learning resource recommendation method based on learner model to improve learners' interest in learning and optimize the learning effect of online teaching. Section 1 constructs a earner model for recommending online learning resources. Section 2, based on the recommendation method of online resources based on collaborative filtering and the fusion of learner model, proposes the improvement of collaborative filtering online learning resource method based on the fusion of learner model. Section 3, the improved algorithm is tested, and the effectiveness of the improved algorithm is verified by comparing and analyzing the accuracy, recall rate and F1 value of the algorithm. In the end, the work of this paper is summarized.

2.Learner model construction

As the main body of online education services, learner model is used to describe learners' internal and external learning characteristics, and is the key and foundation of the recommendation method of online learning resources. In the construction of the learner model, it mainly contains the following three key points: First, it determines the individual characteristics of learners. This article is based on CELTS- 11[14] the learners information model specification, and integrate other indispensable personalized learner characteristic information, on the Learning style theory[15][16] and the education target classification theory as the instruction, learner characteristics can be divided into Basic information (Basic information), Learning style, Learning style), Interest preference (Interest preference), cognitive level four dimensions (the State of knowledge). The basic information, as static data, is invariable and universal, and cannot represent the degree of learners' personalized characteristics. Therefore, this study will not take it as the key data analysis. By describing the three characteristics in the learner model construction, a multi-level personalized learner model is designed, which is composed of four layers: data acquisition layer, data layer, data analysis layer and presentation layer. The learner model construction process is shown in Fig 1.

2.1.The data collection

Learners' characteristic data is the data base of the learner model. There- fore, for the construction of the model, data is essential and important infor- mation. The determination of learners' personalized characteristics is based on data collection. The basic information, learning style and initial interest and preference characteristics of the learner model are acquired by means of registration, questionnaire and questionnaire. The characteristics of dynamic interest preference and cognitive level are the computer fetches the system Web logs to dynamically acquire the learning behaviors and results of learners in the learning process.

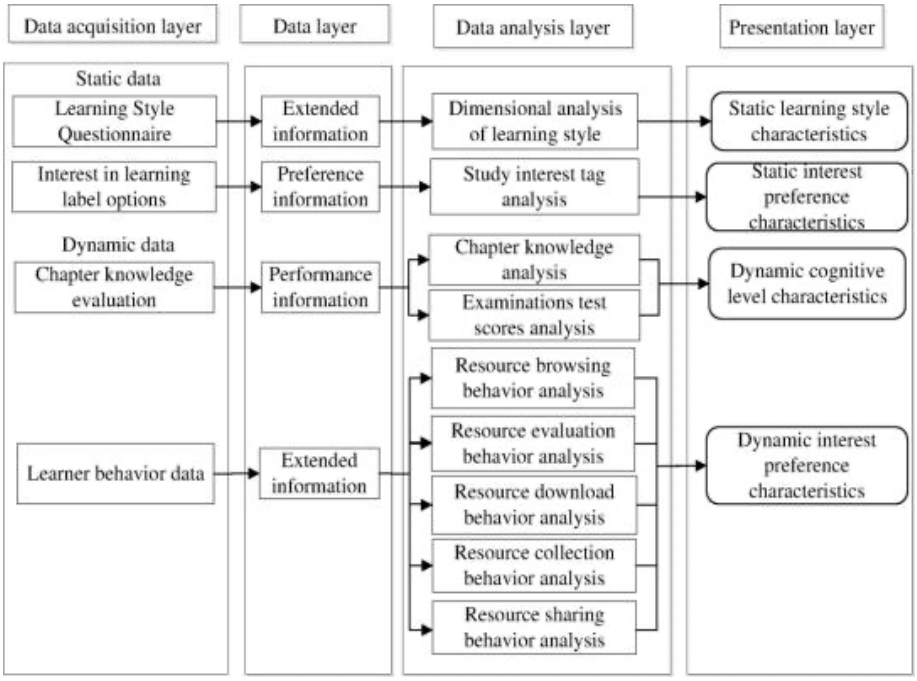


Figure 1 – The building process of learner model

2.2.Characteristic representation of learning style

Under the theoretical guidance of the Feller-Silverman Style model, this paper uses the matching Solomon Learning Style Questionnaire ILSQ (ILSQ for short)[17] to measure learners' Learning styles. Firstly, learning style is divided into four dimensions: perception, input, processing and understanding. Then, the two different style types in each of the four different dimensions and the degree of preference for styles are analyzed to represent the characteristics of personalized learning styles[18]. Learners will be tested by ILSQ questionnaire when they enter the learning resource recommendation system, based on which learning style characteristics can be obtained, which belong to static characteristics. The specific process of acquiring learners' style characteristics is as follows:

(1)Learners' learning styles are described in the form of four-dimensional vectors, respectively, to describe the style types and learning style tendency values in four different dimensions. The specific formal definition (1) is as follows:

$$\text{LearningStyle} = \{(\langle \mathbf{T1},\mathbf{S1} \rangle, \langle \mathbf{T2},\mathbf{S2} \rangle, \langle \mathbf{T3},\mathbf{S3} \rangle, \langle \mathbf{T4},\mathbf{S4} \rangle) \mid \mathbf{S}i \in [-1, 1]\} \quad (1)$$

$< T\,i,\ Si >$i=({ 1,2,3,4}) represents the value of four dimensions in IL- SQ, *Ti* represents the four dimensions of ILSQ, namely perception, input, processing and understanding. *Si* represents the value of *Ti* dimension in learning style.

(2)Learners ILSQ filling out a questionnaire, a total of 44 questions, each question contains two options *AB* to choose from, the answer results the value of the defined as *Pj*, *j* represents the question number, and the domain of*j* is [1-44].

(3)According to the results of *Pj*, screening processing, classification and accumulation, and the final accumulation results are represented by *a* and *b*. (4)The value of a and b is judged, if a > *b* ,then **S***i* = (*a*-*b*)*a*;,if a < *b* , then **S***i* = (*b*- *a*)*b*.

(5)The test results of learning Style characteristics quaterniple Leaning Style represent data for learners' learning Style characteristics.

2.3.Characteristic representation of interestpreference

After learners register in the system, the system will provide standardized tag set composed of resource features, and learners can check the interested tag as the initial interest preference features. In the process of learning, learners' various operations will generate behavioral information, which can directly reflect the current learners interest preference for

resources and the degree of interest preference. Therefore, learners' behaviors can be transformed into their interest preference characteristics [19].

(1)Learners behavior classification and weight calculation

Learners behaviors are mainly divided into five categories: learning be- havior, collecting behavior, downloading behavior, evaluating behavior and sharing behavior. Different behaviors represent different degrees of learners' interest preference.The weight is introduced here to represent the contribu- tion of different learning behaviors.There are many methods to determine weights, but the traditional method based on empiricism or expert evaluation has certain defects in weight calculation. In this paper, entropy weight method is adopted to determine weights[20] for learner behavior classification, weight distribution and weight values adopted in this paper are shown in Table 1.

Table 1 – Learners behavior classification and weight calculation

Learner Behavior	Action Description	weight values	
Learning behavior	$o1$	$w1$	0.176
Collecting behavior	$o2$	$w2$	0.193
Downloading behavior	$o3$	w3	0.212
Evaluating behavior	$o4$	$w4$	0.224
Sharing behavior	$o5$	$w5$	0.195

(2)Learners – Learning resource scoring matrix construction

According to the learning behavior and its weight allocation,the learner- learning resource scoring matrix is constructed, which can be used as the basis for learners' evaluation of learning resources,As shown in Equation (2).

$$P_{m\times n}=\begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & \cdots & s_{1n} \\ s_{21} & s_{22} & \cdots & s_{2n} \\ \mathrm{M} & \mathrm{M} & & \mathrm{M} \\ s_{m1} & s_{m2} & \cdots & s_{mn} \end{bmatrix} \tag{2}$$

The value of sjk represents the behavior weight of learner uj on resource ik, if $Pmn = 0$, then it means that no behavior is generated.

(3)Learners - Learn label matrix construction

In order to establish the direct association between learners and learn- ing resources, the label matrix of learning resources is first constructed to represent the characteristics of learning resources, as shown in Equation (3).

$$Q_{n\times l}=\begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & \cdots & r_{1l} \\ r_{21} & r_{22} & \cdots & r_{2l} \\ \mathrm{M} & \mathrm{M} & & \mathrm{M} \\ r_{n1} & r_{n2} & \cdots & r_{nl} \end{bmatrix} \tag{3}$$

Wherein, $rjk = 1$ means resource rj is labeled with tag tk, and $rjk = 0$ means resource is not labeled, then matrix Qnl is a matrix of 0 and 1, and each row represents all characteristic attributes contained in a resource.

The learner-label matrix Tml is constructed according to learner-learning resource scoring matrix Pmn and learner-learning resource label matrix Qnl.

$$T_{m\times l} = \begin{bmatrix} g_{11} & g_{12} & \cdots & g_{1l} \\ g_{21} & g_{22} & \cdots & g_{2l} \\ \mathrm{M} & \mathrm{M} & & \mathrm{M} \\ g_{m1} & g_{m2} & \cdots & g_{ml} \end{bmatrix} \tag{4}$$

Wherein, $g_{jk} = \sum_{c=1}^{n} s_{jc} r_{ck}$, g_{jk} represents the accumulated behavior weights of learner *uj* on the associated resource *tk*.By weighting the learner-labelmatrix, learners' preferences for each label can be obtained more accurately, so as to better distinguish the degree of learners' interest preference for resources.

(4)Time weight is introduced to adjust interest shift dynamically.

The key of learner scoring lies in how to distinguish learners' preferences of different degrees for different resources according to their operations. In the calculation, the average preference of learners for labels is used to improvethe differences among learners. Learners' preference for a certain label is an increasing function when it represents learners' characteristic attributes, and the calculation formula is shown in (5).

$$F_{ut_k}^{op} = e^{\frac{g_{uk}}{v_{utk}} - \lambda} \ (1 \le k \le l) \tag{5}$$

Wherein,*guk* ($1 \le k \le l$) is the weight value of learner *u*'s behavior con- tinuously accumulated on the tag *tk* of associated resources, represents the learner's preferences. *vutk* is the average preference degree of learners, the value is the number of times that the learner *u* is labeled as tag *tk*. λ represents the minimum value of learner behavior weight to eliminate the average deviation among different learners.

With the deepening of learning behavior, the characteristics of learners' interests and preferences will shift; this paper introduces the time factor to adjust learners' interest deviation. Adaptive time decay function and the idea of Ebbinghaus Forgetting Curve[21] are adopted to define the characteristics of learners based on time parameters. The time factor-based label calculation formula (6) of learners *u* is as follows.

$$F_{ut_k}^{time} = \theta + (1-\theta) e^{-\left(d_{now} - d_{ut_k}\right)} \ (1 \le k \le l) \tag{6}$$

dnow is the current time, *dutk* represents the last time when the label *tk* marked by the learner *u*, parameter θ [0, 1] is =used to adjust the influence of time factor on learners. The smaller the θ is, the greater the influence of time factor is.

The label-based representation of learners' dynamic interest features can be calculated by dot product of behavioral features and time weight features. For learner *u* and tag *tk*, the comprehensive features of learners' dynamic interest are shown in Formula (7).

$$F_{ut_k} = F_{ut_k}^{op} \cdot F_{ut_k}^{time} \ (1 \le k \le l) \tag{7}$$

2.4.Characteristic representation of cognitive level

The characteristics of learners' cognitive level describe the degree of mas- tery of a certain knowledge point obtained by testing the corresponding questions of the knowledge point after learning it.

Based on the "cognitive classification of educational objective classification theory", the learning objectives of core knowledge points are divided into six levels: {memory, understanding, application, analysis, evaluation and creation , as shown in Fig. 2. These six levels are used to represent the cognitive level of learners on core knowledge points. The characteristics of cognitive

level reflect the level required by learning objectives. In the process of learning, chapter knowledge test can accurately diagnose the degree of knowledge mastered by learners, and provide personalized learning resources matching learners according to their current cognitive level. The characteristics of learners' cognitive level are represented by (8).

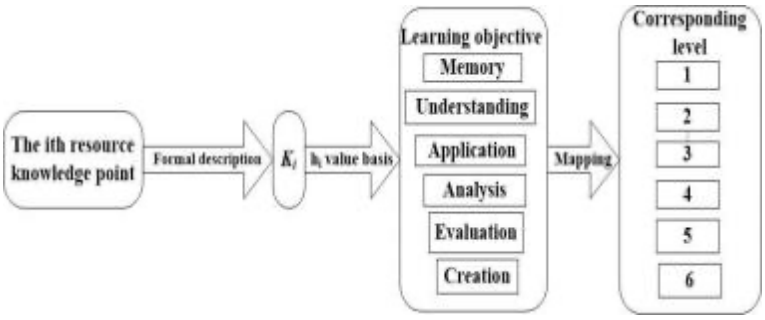


Figure 2 – The building process of learner model

$$Knowledge\ level = \{(k1, h1), ..., (ki, hi), ..., (kn, hn)\} \quad (8)$$

ki represents the i knowledge point learned by learners; *hi* represents the cognitive level of learners on the i knowledge point, namely the degree of mastery, where "0" refers to the learner's complete lack of mastery of the knowledge point, and "1-6" refers to the six learning objectives of Bloom's cognitive classification. *n* is the number of knowledge points that learners have learned.

3. Improvement of collaborative filtering recommendation method for online learning resources by integrating learner model

Collaborative filtering is a classic recommendation method in information recommendation technology. In this paper, collaborative filtering is adopted as the basic algorithm of online learning resource recommendation to realize the basic recommendation, and on the basis of the basic recommendation, the multi-dimensional features of the learner model are integrated to make accurate recommendation.

3.1.Recommendation of online learning resources based on collaborative filtering

The recommendation process of classic collaborative filtering technology is divided into three parts. First, learners' scores on learning resources are collected and a learner-learning resource scoring matrix is constructed. Secondly, the scoring matrix is used to analyze the target learners' preferences for resources. Learners whose preferences are similar to those of the target learner are counted, according to the similarity level, the former K users are selected as neighbor learners; finally, the scores of neighbor learners are used to predict the scores of target learners, and the Top-N recommendation set is generated according to the predicted value. N resources with the highest predicted value and unrated by learners are recommended to learners.

3.2. Collaborative filtering recommendation improvement combining learner- s' static characteristics

The interaction data between newly registered learners and the system is very small, so in the early recommendation stage, learners' initial interest preference and learning style are weighted to calculate the comprehensive similarity of learners. According to the similarity level, the nearest neighbor set of learners is determined, and then the target learner preference is determined according to the resource preference of the nearest neighbor, and the initial recommendation is made, so as to alleviate the cold start problem of the system.

(1)Calculation of static interest preference feature similarity

The number of initial interest preference tags for learner *un* is q, the number of initial interest preference tags for learner *um* is p, and the same number of tags between learner *un* and *um* is k? the similarity calculation formula is shown in (9).

$$sim(u_m, u_n)_{interest} = \frac{k}{q + p - k} \tag{9}$$

(2)Learning style feature similarity calculation

Learning style includes four dimensions, and the score values of different dimensions are expressed as follows $S = \{s1, s2, s3, s4\}$.After the S value is standardized, the Euclidean distance formula is used to calculate the learning style distance, as shown in formula (10)

$$d(S_m, S_n)_{style} = \sqrt{\sum_{k=1}^{4} \left(S_m^{t_k} - S_n^{t_k}\right)^2} \tag{10}$$

Equation (11) is used to obtain the learning style similarity of u_m and u_n.

$$sim(u_m, u_n)_{style} = \frac{1}{1 + d(S_m, S_n)} \tag{11}$$

(3)Static feature comprehensive similarity calculation

The comprehensive similarity of learners' static features is obtained by weighting two static feature similarity degrees. The parameter α was used to reconcile the fusion ratio of similarity of interest label and similarity of learning style, and the weight value was generally adjusted according to the accuracy of recommendation results and statistical data.

$$sim(u_m, u_n)_{static} = \alpha sim(u_m, u_n)_{interest} + (1 - \alpha) sim(u_m, u_n)_{style} \tag{12}$$

3.3. Collaborative filtering recommendation improvement combining dynamic characteristics of learners

In order to enrich the diversity of recommendation results and improve the accuracy of recommendation results, a learner-learning resource scoring matrix was introduced to update learners' dynamic interest preferences on the basis of static feature recommendation. By introducing the characteristics of learners' cognitive level, the similarity between learners' interest characteristics and their cognitive level is calculated, and the similarity is updated to obtain the final recommendation result.

(1)Interest-preference similarity calculation based on the fusion of behavioral features and time-weighted features.

It is not comprehensive and accurate to describe the characteristics of learners' interest preference by learners' scores on learning resources. When constructing the interest and preference features of the learner model, learn- ing behavior, collecting behavior, downloading behavior, evaluating behavior and sharing behavior are integrated, and these behaviors are weighted and calculated to construct the learner-learning resource scoring matrix. Combined with the time weight features, describe the deviation of learners' learn- ing interest and preference characteristics as learning behavior continues and learning deepens.

The feature vector of interest preference combining behavioral character- istics and temporal characteristics is expressed as $Fu = \{Fut1, Fut2, \ldots, Futj\}$, and Pearson correlation coefficient is selected to calculate the similarity of interest preference features based on behavioral weight among learners. The similarity between learners *um* and *un* can be calculated by Equation (13).

$$sim(u_m, u_n)_{interest_updata} = \frac{\sum_{t_i \in T_{mn}} \left(F_{m,t_i} - \overline{F_m}\right) \times \left(F_{n,t_i} - \overline{F_n}\right)}{\sqrt{\sum_{t_i \in T_{mn}} \left(F_{m,t_i} - \overline{F_m}\right)^2} \times \sqrt{\sum_{t_i \in T_{mn}} \left(F_{n,t_i} - \overline{F_n}\right)^2}} \tag{13}$$

Tmn represents the set of interest labels shared by learners *um* and *un*,*Fm,jt* and *Fn,ti* respectively represent the eigenvalues of learner M and N's interest in tag T, F_m and F_n respectively represent the average interest value of learners *um* and *un* to all tags in the set. Through the similarity calculation of learners' interests and preferences, the set $U =$

$\{u1, \ldots, um, \ldots, uk\}$which is the nearest neighbor learners with the highest similarity to the target learners is found

(2)Similarity calculation combining cognitive level features

The set of the cognitive level of the learner um on the mastered knowledge points is represented as $N(um) = \{(kum1, hum1), (kum2, hum2), \ldots, (kumj, humj)\}$. Where, $kumj$ represents the j knowledge point mastered by learner um, and $humj$ represents the cognitive level of learner ui at the j knowledge point, that is, the mastery degree. Then, the cognitive similarity of learner um and learner un, $sim(um, un)$ is calculated by using cosine similarity, as shown in Formula (14):

$$sim(u_m, u_n)_{level} = \frac{u_m \cdot u_n}{|u_m| \cdot |u_n|} = \frac{\sum_k h_{j,u_m} h_{j,u_n}}{\sqrt{\sum_k h_{j,u_m}^2} \times \sqrt{\sum_k h_{j,u_n}^2}} \tag{14}$$

Wherein, hj,um and hj,un respectively represent the cognitive level of knowledge point J corresponding to learner um and learner un.

(3)Comprehensive Similarity Calculation for Fusing Learners' Dynamic Characteristics.

The comprehensive similarity of learners' dynamic features is obtained by weighting two kinds of dynamic feature similarity. Parameter is used to harmonize the fusion ratio, as shown in Formula (15).

$$sim(u_m, u_n)_{static} = \beta sim(u_m, u_n)_{interest_data} + (1 - \beta) sim(u_m, u_n)_{style_updata} \tag{15}$$

4. Experimental results and analysis

4.1. Experimental data set

In order to verify the effectiveness of the personalized recommendation method of learning resources, we collected the learning records and real behavior data of students in the course 《 C Programmin 》 of Northeast Petroleum University from the Superstar Space Learning Platform.According to the historical data from March 2020 to July 2020, the experiment is carried out. There are mainly three types of files. The first type is static data files in learner characteristics, including students' basic information, learning style information and learning interest information.The second category is dynamic data files in learner characteristics, including knowledge assessment information, learning resource browsing, collection, downloading, evaluation and sharing behavior data; The third type is learning resource data with labeled information. After data preprocessing, there are 20,547 pieces of original data, 849 students and 19,876 learning resources, including 8,567 pieces of static data and 11,980 pieces of dynamic data. In order to verify the reliability of the algorithm in this paper, the cross-validation method is used for learners and resources in the data set. The training set and the test set in the experimental data set are divided according to the ratio of 4:1. The test set randomly selects 20% of the historical behavior records in a certain continuous period, and the training set selects the remaining 80% for the experiment.

4.2. Evaluation standard

Accuracy rate and recall rate are commonly used to evaluate the rec- ommended performance. In this experiment, these two indexes are used to evaluate the performance of the proposed algorithm. In the experiment, Pre- cision represents the ratio of all the items in the test set that learners are really interested in the list of recommended items.The more the user's actual operation of resources overlaps with the recommended items, that is,the more the number of correct recommendations, the higher the accuracy. $Precision = \sum_{u \in U} |R(u) \cap T(u)| / \sum_{u \in U} |R(u)|$ .Recall is used to measure the proportion of the actual number of learners' interest in the list of recommended resources in the test set to all the resources that learners are interested in. $Recall = \sum_{u \in U} |R(u) \cap T(u)| / \sum_{u \in U} |T(u)|$ .Where u represents learning resources,$R(u)$ represents the list of resources recommended by the system to learners, and $T(u)$ is the list of all resources

that learners are interested in on the test set. With the increase in the number of recommended learning resources, the accuracy rate will decrease, but the recall rate will increase. In order to balance the two classification indexes, F1 value is introduced. $F1 = 2 \times Precision \times Recall/(Precision + Recall)$ is used to measure the quality of the recommendation method. The larger the F1 value is, the better the recommendation effect will be obtained by the recommendation method.

4.3.Experimental results and analysis

The learner model constructed in this paper includes static features and dynamic features. The static features include static interest preference fea- tures and static learning style features. Dynamic characteristics include dy- namic behavior characteristics and dynamic cognitive level characteristics. Fusion learner characteristics algorithm effectiveness is verified from the point of view, the first score matrix based on learners learning resources to achieve the classic based on collaborative filtering recommendation, based on the fusion of various dynamic and static characteristics, in this paper, the classic of collaborative filtering algorithm using literature 2 by building a "user-project" score matrix calculation, user similarity matching neighbor users with recommendations.

(1) Experimental analysis of integrating Learner's static characteristics

Based on the classical collaborative filtering method and combining the characteristics of learners' static interest preference and static learning style, the accuracy rate, recall rate and F1 value when the recommended number of learning resources is 5,10,15,20,25,30 and 35 are shown in Fig. 3. According to the experimental results, compared with the classic collaborative filtering recommendation that only relies on learners' scoring matrix of learning resources, the integration of single static features of the learner model can improve the overall recommendation performance. However, a single experiment does not lead to the conclusion that which feature has a greater impact on the recommended results, and the fusion effect of multiple features cannot be obtained through a single experiment. How to choose the fusion parameters of multiple features is also a problem to be solved.

The experiment involves the experimental parameter k of the recommended number of learning resources and the weight coefficient ? which integrates the characteristics of static interest preference and static learning style.In the course of the experiment,first define the recommended number of learning resources for five, again to the fusion parameter values from 0.1 to 1 recommended results between calculation accuracy and recall rate of F1 value, as shown in figure 4, the highest value when the alpha value is 0.6 F1, therefore in the follow-up test results to alpha was 0.6, and then through the tests and comparative analyses of the experimental fusion characteristics and static static interest preference learning style characteristics in different learning resources recommended number of cases of accuracy and recall rate.

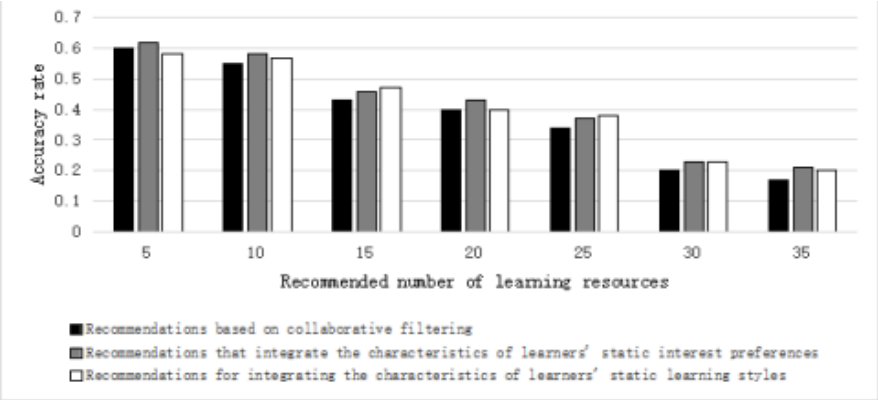
(2)Experimental analysis of integrating Learner's dynamic characteristics

The fusion of learners' dynamic features includes the cognitive level of learners' dynamic changes and the dynamic interest and preference charac- teristics reflected in learners' continuous learning of learning resources. The accuracy rate, recall rate and F1 value were compared and analyzed through several experiments. The time parameter θ and the dynamic feature fusion parameter β were adjusted to the optimal value. Finally, when θ=0.2 and β=0.7, the recommended result was the most accurate.

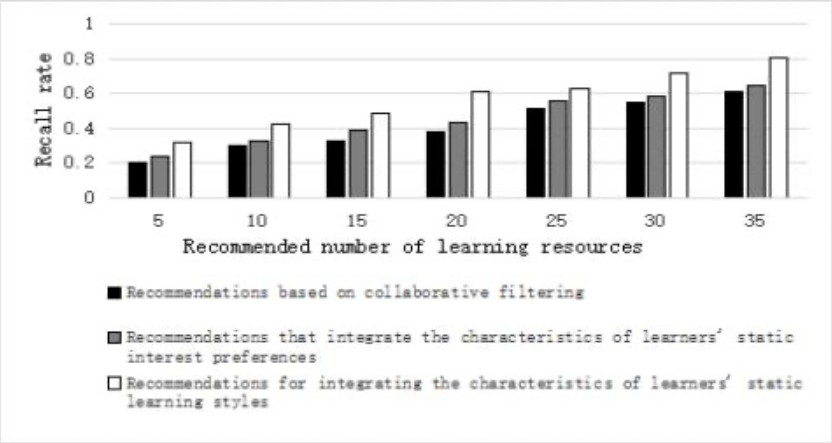
(3)Comprehensive comparative analysis

In terms of dynamic characteristics, the dynamic interest and preference characteristics that integrate behavioral characteristics and time character- istics have a relatively greater impact on the final recommendation results, while in terms of static characteristics, learners' interest and preference char- acteristics have a greater impact than learners' learning style characteristics. Of recommendation technology based on the different characteristics of the recommended results of Precision, Recall and F1 value of three kinds of evaluating

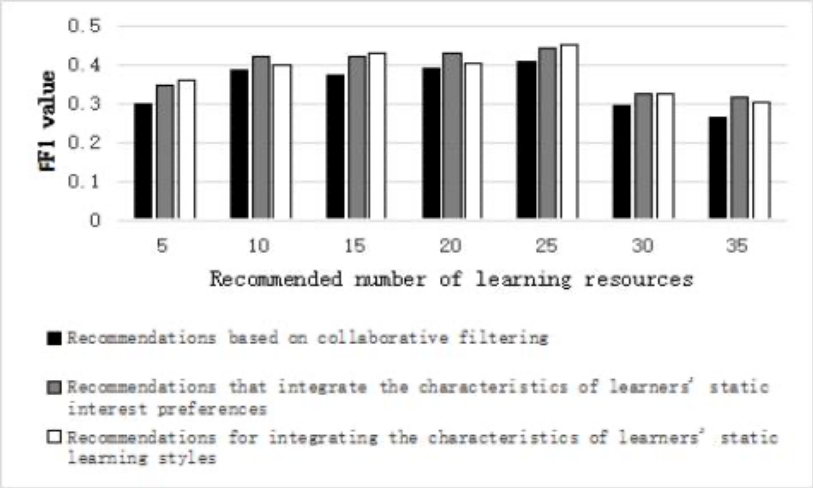
index experiment comparison, the experimental results as shown in figure 5, 6, 7, according to the results of the comparison shows that dynamic characteristics of the recommended method fusion learners on the accuracy and Recall rate and the values of F1 were superior to the fusion learners static characteristics based on collaborative filtering recommendation and recommendation.



(a) Accuracy comparison



(b) Recall rate comparison



(c) F1 value comparison

Figure 3 – The recommended performance of integrating learners' various static characteristics

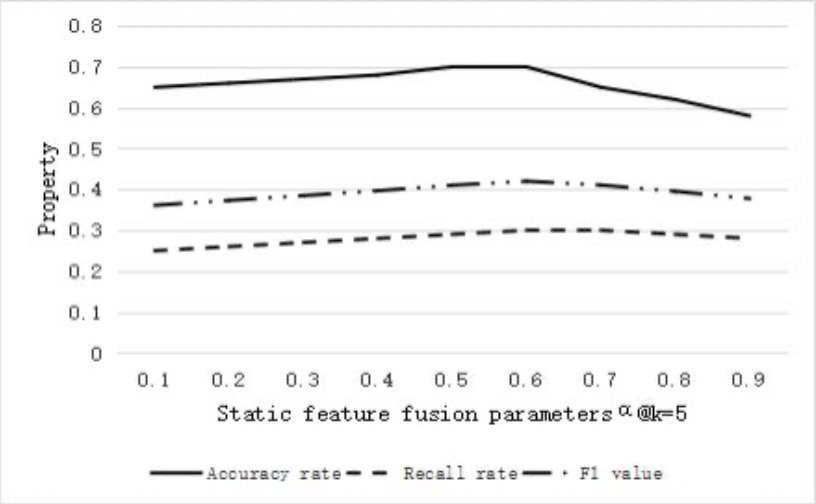


Figure 4 – Static feature fusion parameter selection comparison

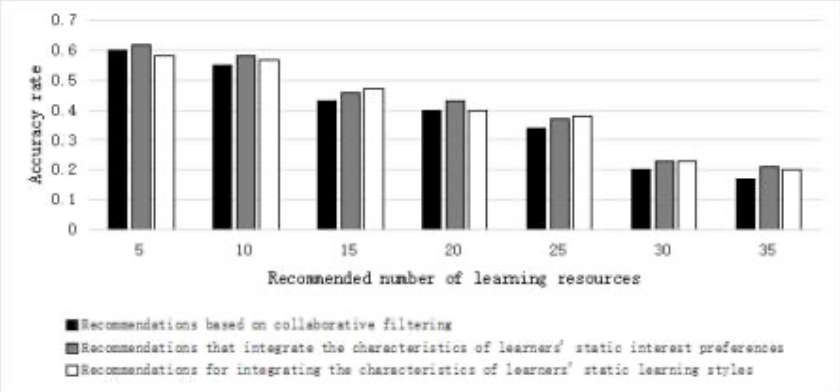


Figure 5 – The accuracy comparison of different recommended methods

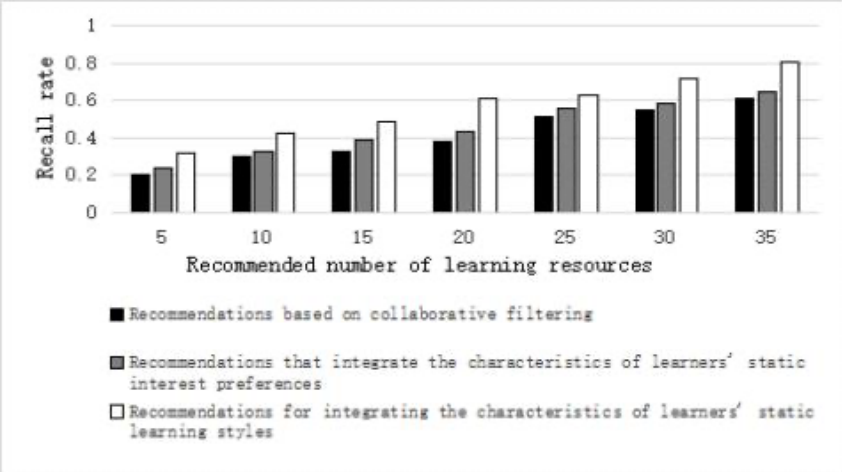


Figure 6 – The recall rate comparison of different recommended methods

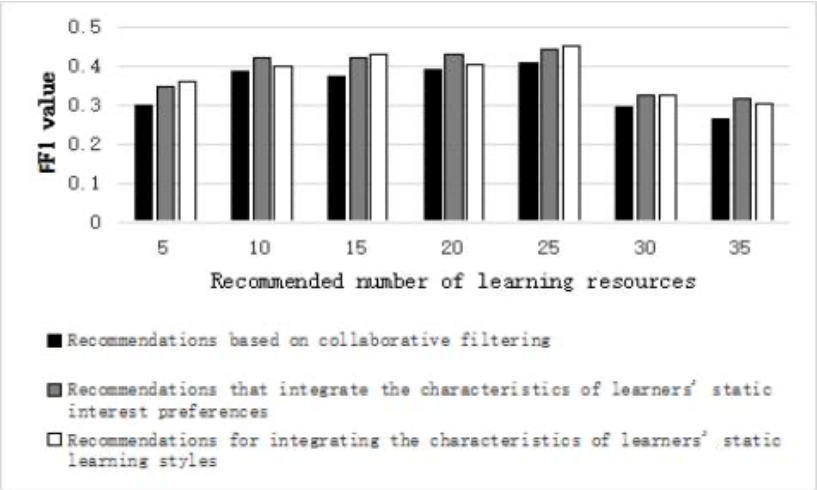


Figure 7 – The F1 value comparison of different recommended methods

5. Conclusions

At present, the vast learning resources that exist in education online learning platform, provide personalized service level, however, is not high, in view of the students ”information trek” problem in the process of learning, this article through the analysis of large amounts of personal data in learning platform and learning behavior data, digging the learner’s interest preference, learning style, cognitive level, and many other personalized features, build a model of the learners. Basic learning resource has been built based on col- laborative filtering recommendation method, and will build a learner model of static characteristics and dynamic characteristics were fused into the basic learning resources recommended method, by using data obtained from experiments confirmed that, this paper builds the learner model, and based on this model to construct the learning resources recommended method improves the effect of online learning resources recommended recommend, this method is to promote students’ learning and meet the demand of personalized learning is of great significance.

REFERENCE

1. The 45th statistical report on China’s Internet development. China Internet Network Information Center (CNNIC). 2020,4

2. AI-Shamri M Y H. Power coefficient as a similarity measure for memory- based collaborative recommender systems[J]. Expert Systems with Ap- plications, 2014, (13):5680-5688.

3. Najafabadi M K, Mohamed A, Onn C W. An impact of time and item influencer in collaborative filtering recommendations using graph-based model[J]. Information Processing & Management, 2019, (3):526-540.

4. Wang Y, Deng J, Gao J, et al. A hybrid user similarity model for col- laborative filtering[J]. Information Sciences, 2017, (12):2-118.

5. Jiang S, Fang S, An Q, et al. A sub-one quasi-norm-based similarity measure for collaborative filtering in recommender systems[J]. Informa- tion Sciences, 2019, 487:142-155.

6. Mu Y, Xiao N, Tang R, et al. An efficient similarity measure for collab- orative filtering [J]. Procedia Computer Science, 2019, (1):416-421.

7. Wang T I, Tsai, Semantic-Aware .K H, Lee M C, et al. Personalized Learning Objects Recommendation based on the Semantic-Aware Dis- covery and the Learner Preference Pattern[J]. Journal of Educational Technology Society, 2007, 10(3):84-105.

8. Segal A, Katzir Z, Shapira B, et al. Edu Rank: A Collaborative Filtering Approach to Personalization in E-learning[C]// Educational Data Mining. 2014:68-74.

9. Zhang F, Yuan N J, Lian D, et al. Collaborative Knowledge Base Em- bedding for Recommender Systems[C]// ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining. ACM, 2016:353- 362.

10. Aleksandra Klasnja-Milicevic, Mirjana Ivanovic, Boban Vesin, et al. En- hancing e-learning systems with personalized recommendation based on collaborative tagging techniques [J]. Applied Intelligence.2017 (1):1-17.

11. Baker R S J D , Corbett A T , Aleven V . More Accurate Student Modeling through Contextual Estimation of Slip and Guess Probabil- ities in Bayesian Knowledge Tracing[C]// International Conference on Intelligent Tutoring Systems. Springer-Verlag, 2008.

12. Salehi M.Application of implicit and explicit attribute based collaborative filtering and BIDE for learning resource recommendation. Data Knowl Eng. 2018 (73):130?145.

13. Kurilovas E, Serikoviene S, Vuorikari R. Expert centred vs learner centred approach for evaluating quality and reusability of learning objects. Comput Human Behav 2014 (30):526?534.

14. Celts standard system. http://www.edu.cn/html/keyanfz/yuanchengjiaoyu.shtml.

15. Roberto D. Costa, Gustavo F. Souza, Ricardo A.M. Valentim, et al. The theory of learning styles applied to distance learning [J]. Cognitive Systems Research. 2020(64):134-145.

16. Igor M. Arievitch. The vision of Developmental Teaching and Learning and Bloom's Taxonomy of educational objectives [J].Learning, Culture and Social Interaction 2020, 25.

17. Dragan Zlatkovic, Nebojsa Denic, Milena Petrovic, et al. Analysis of adaptive e?learning systems with adjustment ofFelder?Silverman model in a Moodle DLS. 2020, 28(4):803-813.

18. Dascalu M I,Bodea C N,Moldoveanu A,et al.A recommender agent based on learning styles for better virtual collaborative learning experi- ences[J].Computers in Human Behavior,2015, 45(C):243-253.

19. Gonzlez G, Lpez B, de la Rosa J L.A multi-agent smart user model for cross-domainrecommender systems[C]. Proceedings of the 2005 Interna- tional Conference on Intelligent User Interfaces:Beyond Personalization, San Diego,USA,Jan 9,2005.

20. Chen X M,Liu Y A Z.The method of group recommender systems with unkown attribute weigths in a multi-granular hesitant fuzzy linguistic term environment[J].Control and Decision,2016,31(9) :1631-1637.

21. Koren Y. Collaborative filtering with temporal dynamics. In: Proc. of the ACM SIGKDD Conf. on Knowledge Discovery and Data Mining. ACM Press, 2009. 89?97. [doi: 10.1145/1557019.1557072].

22. Koren Y. Collaborative filtering with temporal dynamics. In: Proc. of the ACM SIGKDD Conf. on Knowledge Discovery and Data Mining. ACM Press, 2009. 89−97.

23. Sun Xin, Wang YONGGU, Qiu Feiyue. Research on Personalized Recommendation System of online learning resources based on collaborative filtering technology [J]. China Distance Education: comprehensive edition, 2012, (8): 78-82

24. Zheng Jie, Qian Yurong, Yang Xingyao, et al. Coordinated filtering algorithm based on trust and project preference [J].computer application, 2016, 36(10):2784-2788.

25. Ding Yonggang, Zhang Xin, sang Qiuxia, et al. Recommendation of collaborative filtering learning resources integrating learners' social networks [J]. Modern educational technology, 2016, (2): 108-114. Shu, 2016, (2): 108- 114

26. Liu Zhongbao, song Wenai, Kong Xiangyan, et al. Research on learner modeling and Learning Resource Recommendation in cloud environment [J]. Audiovisual education research, 2017, (7): 58-63

DOI: 10.37816/eeste-2024-2-233-238

PRACTICE STRATEGIES FOR CATEGORIZATION TRAINING OUTSTANDING ENGINEERS IN THE NEW ERA UNDER THE SYNERGISTIC PERSPECTIVE OF INTEGRATION OF SCIENCE-EDUCATION AND INDUSTRY-EDUCATION
ПРАКТИЧЕСКИЕ СТРАТЕГИИ КАТЕГОРИЗАЦИИ ПОДГОТОВКИ ВЫДАЮЩИХСЯ ИНЖЕНЕРОВ В НОВУЮ ЭРУ В СИНЕРГИЧЕСКОЙ ПЕРСПЕКТИВЕ ИНТЕГРАЦИИ НАУКИ-ОБРАЗОВАНИЯ И ПРОМЫШЛЕННОСТИ-ОБРАЗОВАНИЯ

Zhihua Wang, Qinglin Cheng, Wei Sun

School of Petroleum Engineering, Northeast Petroleum University, China, Daqing
(email: zhihua_wang@126.com)

Abstract: With the expansion of the scale of China's postgraduate education and the increase in the demand for outstanding engineers in the new era, it is facing the contradiction between the quantity of postgraduates and the quality of training. The training path of the classified training mode for academic and professional degree postgraduates is not clear. This article combines the actual situation of petroleum and natural gas engineering disciplines in Northeast Petroleum University, discussing the homogenization problem that exists to a certain extent in the process of postgraduate cultivation in colleges and universities at the present stage, constructing the mode and framework as well as exploring the optimization strategy and quality enhancement path of postgraduate categorization training. With the goal of cultivating outstanding engineers in the new era, the educational reform is proposed to deepen the education reform of graduate student classification training mode. Educational practice shows that this model of postgraduate categorization training is conducive to the improvement of the innovative practice system of postgraduate education in engineering field in industrial universities, and provides a valuable reference for the training of high-level talents in engineering field with Chinese characteristics.

Аннотация: С расширением масштабов последипломного образования в Китае и увеличением спроса на выдающихся инженеров в новую эпоху возникает противоречие между количеством аспирантов и качеством подготовки. В этой статье описывается реальная ситуация с инженерными дисциплинами нефтегазовой отрасли в Северо-Восточном нефтяном университете, обсуждается проблема гомогенизации, которая существует в определенной степени в процессе последипломного образования в колледжах и университетах на современном этапе, а также строятся режим и рамки, как исследование стратегии оптимизации и пути повышения качества последипломной подготовки. С целью воспитания выдающихся инженеров в новую эпоху предлагается реформа образования, направленная на углубление реформы образования в режиме классификации аспирантов. Образовательная практика показывает, что данная модель категоризированного последипломного образования способствует совершенствованию инновационной системы практики последипломного образования в инженерной сфере в промышленных университетах и является ценным ориентиром для подготовки высококлассных талантов в инженерной сфере с китайской спецификой.

Keywords: categorization training, academic degree, professional degree, outstanding engineer, postgraduate education.

Ключевые слова: категоризация обучения, ученая степень, профессиональная степень, выдающийся инженер, последипломное образование.

1. Introduction

The report of the 20th National Congress of the Communist Party of China puts education, science and technology and talents in a "three-in-one" overall arrangement. The meeting emphasized that: “Education, science and technology, talents are the basic and strategic support for building a modern socialist country.” This is not only a very important and distinct innovation in the structure

and layout of the report, but also a profound reflection of China 's ardent expectation for education to play a fundamental, leading and overall role. Under the background of education in the new era, the competition for talents is becoming increasingly fierce. Postgraduate education in higher education plays a key role in the country's strategic development and scientific and technological innovation. Since the 9th meeting of the Academic Degrees Committee of the State Council proposed to carry out professional degree postgraduate education, the characteristics of differentiated training and the pattern of classified development of academic degree and professional degree postgraduates have been formed. The corresponding training mode and training objectives have also been recognized by the society [1]. In this context, the demand-oriented postgraduate talent training system has been continuously promoted. However, with the continuous expansion of postgraduate enrollment in China's colleges and universities, the cultivation of postgraduate students in colleges and universities is gradually facing new challenges and difficulties. For example, the homogenization of the training mode of academic degree postgraduates and professional degree postgraduates has become increasingly prominent, and the training mode of professional degree postgraduates has not completely got rid of the influence of the training mode of academic degree postgraduates [2,3]. This inevitably brings about problems such as insufficient connection between scale growth and high-quality and personalized training, insufficient fit between demand orientation and pursuit of excellence, cross-integration and engineering practice. Deepening the reform of training mode and promoting the construction of training system are the inevitable ways to narrow the gap between the quality of postgraduate training and the expected goal. Based on this situation, this paper takes "value-added evaluation" of education in the new era as the prerequisite orientation, and explores the problem of homogeneity in the cultivation process of postgraduate students in colleges and universities at this stage. Therefore, this paper takes "value-added evaluation" of education in the new era as the prerequisite orientation, explores the homogeneity of the cultivation process of graduate students in colleges and universities at the present stage, constructs the framework of the postgraduate student classification and training mode, explores the optimization strategy of postgraduate student classification and training and the path of quality enhancement, coordinates the distribution of resources, scientifically evaluates the cultivation results, and brings the role of enterprises into full play, It also coordinates the allocation of resources, scientifically evaluates the training results, gives full play to the roles of enterprises, schools, employers and other diversified subjects in the cultivation of outstanding engineers, adheres to the concept of "discipline-led, feature-emphasis, structure optimization, student-oriented", actively explores the reform of the postgraduate classified cultivation mode, and continuously improves the innovative and practical cultivation mode of engineering postgraduate education in industrial colleges and universities.

2. The construction of categorization training for postgraduate education in the new era

Postgraduate education shoulders the important mission of cultivating high-level innovative talents for the party and the country. The connotation of postgraduate training in the new era pays more attention to the process and quality of postgraduate education. It is an all-round assessment of training programs, processes and objectives. From focusing on the academic achievements of postgraduates to focusing on the self-growth and ability improvement of postgraduates, under the student-centered education concept, the high-quality connotation training of postgraduates is realized [4,5]. China's industrial types have gradually changed from labor-intensive and resource-intensive to technology-intensive and knowledge-intensive [6]. This leads to the fine division of labor and the increase of scientific and technological content, which promotes the diversified development of postgraduate training in higher education. The classified training of postgraduates has become an inevitable trend in the development of postgraduate education [7].

The training mode of professional degree postgraduate students is the optimal design and management of the elements of the talent training process under the guidance of certain educational concepts and the guarantee of training system, following certain educational concepts, educational ideas and educational laws [8]. Career orientation is the application-oriented, entrepreneurial and development-oriented talents who are mainly engaged in the advanced professional technology and

management of specific social occupations [9]. The training mode of academic degree postgraduates is mainly based on academic research, focusing on theory and research, improving students' innovative ability, and building a training mode of integration of science and education. Career orientation is mainly engaged in higher education and scientific research of university teachers and scientific research staff.

3. Synergistic optimization strategy of postgraduate categorization training in industry universities

3.1 Optimization of characteristic categorization curriculum system for academic degree and professional degree postgraduates

To optimize the classified characteristic curriculum system of academic degree and professional degree postgraduates, we should take the top-level design of the curriculum system as the guidance, take the classified training objectives of postgraduates as the basis, and base on the construction of postgraduates' knowledge structure, the shaping of innovative practical ability and the improvement of comprehensive quality, follow the law of hierarchical classification and education, and promote the intersection of disciplines. While avoiding the phenomenon of "emphasizing scientific research and neglecting courses" and "undergraduate education" of postgraduate courses, each has its own emphasis. Scientific design of the curriculum system, for academic degree postgraduate students, highlighting the basic, cutting-edge, cross-class courses, for professional degree postgraduate students, highlighting the professional experiment (practice), case and expansion development courses. The three categories of “degree course”, “elective course” and “compulsory link”, the five modules of “public course”, “frontier course”, “platform course”, “professional course” and “direction course”, and the characteristic curriculum system of “supplementary course” are optimized respectively, and the support matrix of curriculum system structure to training objectives is constructed. At the same time, the optimization of the curriculum system must promote the construction of core courses in English, online courses and excellent courses, promote the construction of excellent courses jointly built by schools and enterprises in professional ability courses, and integrate them into the frontier theory of disciplines and engineering technology to write high-level postgraduate textbooks.

3.2 The supervisor-postgraduate education community construction of academic degree and professional degree

Postgraduate education has made it clear that postgraduate tutors are the first responsible person for students. It requires tutors not only to play a guiding role in academic knowledge, ability training and career planning, but also to play a key role in the growth and development of postgraduate students ' moral character and psychological quality [1,10]. Therefore, the construction of the classified training mechanism of the learning community is conducive to promoting the overall development of postgraduate students. This paper focuses on the positive impact of the relationship between tutors and students on the quality of postgraduate training. Starting from the two dimensions of ' tutors are the first responsible person for postgraduate training ' and “postgraduates are the first-line participants in education and teaching”, taking the construction of provincial excellent postgraduate guidance team and provincial postgraduate guidance ideological and political team as a reference, combining with the classified training links of academic degree and professional degree postgraduates, a good relationship between tutors and students can be cultivated. An innovative and diversified postgraduate guidance interaction scene can be constructed from four levels: academic research, professional practice, personal life and career development. We should establish a collaborative and open teacher-student multi-interactive working matrix between tutors and guidance group members, school tutors and enterprise tutors, old teachers and young teachers, build a “blended” guidance team model, create an ' infiltrating ' guidance exchange culture, and strengthen the publicity of typical cases of guidance relationship, so as to form a paradigm of good guidance relationship to drive a virtuous circle of postgraduate education and promote the improvement of postgraduate training quality.

3.3 Exploring new ways to improve the quality of synergistic education through the integration of science-education and industry-education

The only way to implement the strategy of rejuvenating the country through science and education, strengthening the country through talents, and innovation-driven development is to cultivate students' innovative practical ability and entrepreneurial employment ability, and to build an integrated education system of science, education, industry and education with local college characteristics [11]. It focuses on the cultivation of knowledge innovation ability of academic degree postgraduates, gives full play to the supporting role of “platform-team-project”, deepens the integration of science and education, promotes frontier innovation in various forms such as interdisciplinary in our school and the combination of our school and relevant scientific research institutes, and empowers the cultivation of academic degree postgraduates. Focusing on the cultivation of practical and innovative ability of professional degree postgraduates, relying on the construction of the practice base of integration of production and education and the implementation of the "double tutor " guidance system, we will strengthen the integration of production and education, promote the practice in various ways, such as the special training of the excellent engineer support plan, the construction of the case base, the case teaching and the professional skills competition, and help to improve the quality of professional degree postgraduate training. The integration of science and education can optimize the training conditions, explore effective ways for talent training to actively adapt to the needs of economic and social development under the innovation-driven development strategy, and enhance the innovative thinking and innovative application ability of postgraduate students.

3.4 Construction of classification and evaluation system for academic and professional degree dissertations

China's postgraduate education has been promoting the classified training and evaluation of academic dissertations and professional degrees. Among them, professional degree postgraduates should be clearly distinguished from academic degree postgraduates in the training process and the requirements of dissertations [8,12]. China's postgraduate education focuses on the continuous improvement of degree awarding standards and the continuous improvement of the quality of dissertations, improves and standardizes the procedures of academic degree and professional degree postgraduate dissertations, and studies and implements the classification and evaluation mechanism of dissertations. For academic degree postgraduates, it is necessary to construct an academic-oriented evaluation index system, focusing on the result evaluation of academic innovation achievements and dissertations. For professional degree postgraduate students, it is necessary to build an application-oriented evaluation index system, focusing on the process evaluation of professional practice and project research experience, and advocating the combination of engineering design, technical research and other types of dissertations. The papers are blindly reviewed by matching “peer experts + industry experts” or “industry experts”. At the same time, we should classify and formulate the achievement conditions for achieving the degree awarding standard, further scientifically evaluate the orientation, and promote the improvement of the governance efficiency of postgraduate education in the new era.

3.5 Construction of managing system in the process of categorization training of academic and professional degree postgraduates

The construction of classified training process management system for postgraduate students is conducive to protecting their own rights and interests and improving the quality of training. In order to accelerate the high-quality development of postgraduate education and create high-level innovative talents, the management system is based on the “basic norms for the construction of postgraduate education quality assurance system in degree awarding units” of the Ministry of Education of China [13] and the series of documents system of Northeast Petroleum University, combined with the characteristics of disciplines and specialties, based on the credibility and enforceability of the system. In order to establish a complete management system, we should establish and improve the curriculum system construction and teaching quality management system, the management and assessment system of each link in the training process, the system of diversion and elimination in the school system, the responsibility and right guarantee system of tutor-guidance group member-evaluation expert-education management personnel. Adhering to the principles of unity of orientation and

incentive, unity of Scientific and operability, it will strengthen the mechanism for continuous improvement of curriculum system construction, the mechanism for supervising the quality of education and teaching and the mechanism for evaluating and guaranteeing the quality of dissertation, and construct a quality monitoring system for the process of postgraduates' categorical cultivation with demonstrative effect.

4. The training effect of multi-subject synergistic optimization mechanism on postgraduate students

Through years of exploration and practice, the petroleum and natural gas engineering discipline of Northeast Petroleum University has always adhered to the first standard of firmly establishing teachers ' morality and style in the construction of teaching staff. The school attaches great importance to the cultivation of academic elites, selects and adds postgraduate tutors from lecturers, selects competent enterprise tutors, and implements the “double tutor” guidance system. In terms of the creation of the education platform, the university fully relies on the scientific research platform at the provincial and ministerial levels and above, and builds a postgraduate innovation practice platform based on postgraduate self-management. Off-campus, the school relies on oil and gas fields and builds a practice base for the integration of production and education for high-tech private enterprises. In terms of the tracking and evaluation of the training process, teachers, tutors, members of the steering group and counselors work together to track and evaluate the performance of postgraduate students in the training process, establish timely early warning and support mechanisms and measures, and constantly improve the system, measures and quality monitoring mechanism, implement the daily supervision and inspection and ensure the quality of postgraduate education. From the above four aspects, the classified training mode of graduate students has greatly realized the connotation construction of excellent engineer training in the new era. In educational practice, the main results are reflected in four aspects: comprehensive ability, academic achievement, students' self-evaluation and future development.

In terms of comprehensive ability, through the classification and optimization of the characteristic curriculum system of academic degree and professional degree postgraduate students, the differences between the two courses are further clarified. For professional degree postgraduate students, under the premise of practical application research-oriented, independent subject design, program exploration and experimental improvement, the innovative thinking ability of postgraduate students has been greatly exercised. For academic degree postgraduates, scientific theoretical research is oriented to strengthen their in-depth exploration and basic analysis of project mechanisms, and to learn the dynamics of knowledge in international frontier fields, which further consolidates their basic theoretical knowledge and theoretical innovation ability.

In terms of students' self-evaluation, it follows the management system of the process of classified cultivation of academic and professional degree postgraduates, strengthens the supervision of the process of postgraduates' education and practice, and standardizes the organization, guidance, implementation and management of professional practice. Through the questionnaire satisfaction survey, students indicate that the characteristic synergistic classification cultivation program has a high degree of satisfaction in terms of application operation ability, scientific thinking, innovative thinking and employment prospect. This cultivation program not only makes students clear about their professional direction and goals, and cultivates their lofty ideals of serving the oil and gas industry, but also makes students themselves motivated to different degrees in the learning process, which is conducive to the specialized cultivation of talents.

In terms of future development, the implementation of the new teaching method of collaborative education through the integration of science, education, industry and teaching is conducive to the cultivation of postgraduate students' innovative ability, which will help their employment and future development. Postgraduate students are employed not only by large oil companies, where a number of postgraduates have grown to become the backbone of major oil fields and pipeline companies, but also by institutions of higher learning and research institutes. Adherence to and improvement of the categorized training model under the synergistic perspective of science-education convergence and industry-education integration will help diversify employment channels.

5 Conclusions

Postgraduate education plays an important role in China's higher education. By analyzing the defects and challenges existing in the training mode of postgraduate education, this paper further combines the connotation of classified training of postgraduate education from the perspective of "value-added evaluation" in the new era, and proposes a collaborative optimization strategy for classified training of postgraduates for outstanding engineers. Through years of practice and summary, Northeast Petroleum University has entered the ranks of domestic first-class universities in Heilongjiang Province, and the oil and gas engineering discipline has been selected as the domestic first-class discipline construction discipline. The school has constructed a close school-enterprise cooperation model and an organized integration of production and education, and established a complete set of innovative postgraduate training programs. On the premise of following the basic requirements and norms of postgraduate training, the established collaborative optimization strategy of postgraduate classified training is helpful to promote the improvement of postgraduate ability, comprehensively deepen the reform and practice of postgraduate education and teaching, and cultivate different types of high-quality talents. This will help to further enhance the competitiveness of Chinese postgraduate students in the global market and international education, and promote the high-quality development of China's higher education, society and science and technology.

REFERENCES

1. Wang M, Zhou C. How does graduate training promote sustainable development of higher education: evidence from China's "double first-class" universities' programs. Sustainability. 2023,15(944): 944.

2. Mok KH. Promoting national identity through higher education and graduate employment: reality in the responses and implementation of government policy in China. Journal of Higher Education Policy and Management. 2018, 40(6): 583-597.

3. Liu Y, Li G, Yin Y, Zhang L. Visualization and data analysis of multi-factors for the scientific research training of graduate students. Applied Sciences-Basel. 2022, 12(24): 12845.

4. Han X, Xu Q, Xiao J, Liu Z. Academic atmosphere and graduate students' innovation ability: the role of scientific research self-efficacy and scientific engagement. European Journal of Psychology of Education. 2023: 1-18.

5. Cen Y. Teaching for developmental growth: learning partnerships and student development in graduate education in China. Teaching in Higher Education. 2018, 23(1): 30-46.

6. He Z, Chen Z, Feng X. Different types of industrial agglomeration and green total factor productivity in China: do institutional and policy characteristics of cities make a difference? . Environmental Sciences Europe. 2022, 34(1): 64.

7. Hu J, Huang Q. Study on classified collaborative training mode of the applied graduate. Measurement Technology and Engineering Researches in Industry. 2013, 333-335: 2210.

8. Dai W, Lin Q, Li H. Engineering quality cultivation for professional degree graduate. Engineering Solutions for Manufacturing Processes. 2013, 655-657: 2156.

9. Coetzee M, Ngope MM. Influence of career orientations and career guidance need on students' employability attributes. Journal of Psychology in Africa. 2023, 33(4): 358-367.

10. Zhang Y, Jian J, Yuan Y. How supervisors' academic capital influences business graduate students' perceived supervisor support and creativity: Evidence from the tutorial system in China. The International Journal of Management Education. 2022, 20(3): 100732.

11. Xiong T, Zhang J, Huang H. Entrepreneurship education for training the talent in China: exploring the influencing factors and their effects. Sustainability. 2023, 15(15): 11664.

12. Xu L, Yu F, Ma Z, Zhou T, Geng X, Huang H. The exploration and practice of the comprehensive reform in graduate education on professional degree of clinical medicine. Chinese Education & Society. 2014, 47(3): 97-102.

13. Li D, Zhang W, Wang S, Lai Y, Tao Y. Comparative study of Medical Technology development in China and abroad. Journal of Shanghai Jiaotong University. 2021, 41(12): 1551-1556.

DOI: 10.37816/eeste-2024-2-239-244

RESEARCH ON THE IMPLEMENTATION PATH OF IDEOLOGICAL AND POLITICAL CONSTRUCTION OF COLLEGE PROGRAMMING CURRICULUM BASED ON SYNERGISTIC EFFECTS
ИССЛЕДОВАНИЕ ПУТИ РЕАЛИЗАЦИИ ИДЕОЛОГИЧЕСКОГО И ПОЛИТИЧЕСКОГО ПОСТРОЕНИЯ УЧЕБНОЙ ПРОГРАММЫ КОЛЛЕДЖА НА ОСНОВЕ СИНЕРГИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

Tieliang Liu, Xiuqin Wu

School of Computer and Information Technology,
Northeast Petroleum University, China, Daqing

Abstract: The program design course is a crucial foundational course for information majors in colleges and universities, serving as an ideal entry point for curriculum thinking and politics. In light of the existing issues in ideological and political teaching within this course, a new approach to curriculum ideological and political education has been developed and implemented, based on the teaching concept of "emphasizing ability and strengthening quality." This approach involves the organic integration of knowledge impartation, ability cultivation, and value guidance through the construction of "one goal, three functions, and five groups of links." It fully explores the ideological and political elements embedded in the course's knowledge points while seamlessly integrating them into the teaching content. As a result, it achieves a synergistic effect that realizes imperceptible fusion between technology and philosophy.

Аннотация: Курс по разработке программ является важнейшим базовым курсом для информационных специальностей в колледжах и университетах и служит идеальной отправной точкой для изучения учебной программы и политики. В свете существующих проблем идеологического и политического преподавания в рамках данного курса был разработан и реализован новый подход к учебной программе идеологического и политического образования, основанный на концепции обучения «подчеркивание способностей и усиление качества». Этот подход предполагает органическую интеграцию передачи знаний, развития способностей и ценностного руководства посредством построения «одной цели, трех функций и пяти групп связей». Он полностью исследует идеологические и политические элементы, заложенные в знания курса, и легко интегрирует их в содержание обучения. В результате достигается синергетический эффект, реализующий незаметное слияние технологии и философии.

Keywords: Synergy effect, Programming courses, Curriculum Ideology and Politics.

Ключевые слова: эффект синергии, курсы программирования, учебная программа «Идеология и политика»

0. Introduction

Since the 18th National Congress of the Communist Party of China, General Secretary Xi Jinping, standing at the strategic height of adhering to and developing socialism with Chinese characteristics, building a modern socialist strong nation, and realizing the great rejuvenation of the Chinese nation, has put forward a series of new concepts, ideas, and viewpoints on the reform and development of education. He has made important instructions on the implementation of ideological and political education in higher education institutions. In June 2020, the Ministry of Education issued the "Guidelines for the Development of Ideological and Political Education in Higher Education Institutions", clearly pointing out that to implement the fundamental task of cultivating morality and nurturing talents, it is necessary to integrate value shaping, knowledge transmission, and ability cultivation. Comprehensively promoting the construction of ideological and political education in courses is to integrate value guidance into knowledge transmission and ability cultivation, helping students shape a correct worldview, outlook on life, and values. This is the inherent meaning of talent

cultivation and an essential content. For engineering and technology majors, it is necessary to emphasize the enhancement of engineering ethics education, cultivating students' spirit of excellence as great nation's craftsmen, and stimulating students' patriotic sentiments and mission responsibilities towards the country.

The programming courses in higher education institutions are characterized by their theoretical, practical, applied, and engineering aspects. They have a strong coupling relationship with students' team project development and job seeking, making them an ideal entry point for ideological and political education in courses. They are also the main battlefield for vocational literacy education among students. The programming courses in higher education institutions are characterized by their theoretical, practical, applied, and engineering aspects. They have a strong coupling relationship with students' team project development and job seeking, making them an ideal entry point for ideological and political education in courses. They are also the main battlefield for vocational literacy education among students.

1 Analysis of the ideological and political education status quo in programming courses

The implementation of ideological and political education in courses requires starting from the characteristics of the courses and the objectives of talent cultivation. Programming courses have characteristics such as theoretical abstraction and strong practicality, focusing on cultivating students' ability to solve complex problems. At the same time, through ideological and political education in courses, students are helped to establish a correct view of skills, adhere to professional ethics, and cultivate the spirit of master craftsmen of excellence and a sense of social responsibility to contribute to the country through science and technology. However, at present, judging from the implementation of ideological and political education in programming courses, the ideological and political education in programming courses is still in its infancy, and there is a lack of top-level design for the integration of professional education and ideological and political education in courses, making it difficult to reflect the synergistic effect. The main problems are as follows:

(1) Lack of integration of ideological and political education elements. Some programming courses overly focus on the cultivation of technical and practical skills, neglecting the integration of ideological and political education elements. Some teachers lack the awareness and ability to organically combine ideological and political education elements with professional knowledge in the teaching process.

(2) The separation of ideological and political education from professional education. Some courses integrate ideological and political education in a rigid manner, aiming solely at "ideological and political education" for the sake of it, leading to a separation of ideological and political education from professional education. Students find it challenging to apply the concepts and values from ideological and political education to their actual programming practices.

(3) The single teaching method. The traditional lecture-based teaching method makes the implementation of ideological and political education relatively singular, unable to fully stimulate students' interest and enthusiasm, affecting the effectiveness of ideological and political education.

(4) Lack of Practical Link. Programming courses typically focus on the cultivation of theoretical knowledge and practical programming skills. However, there is a lack of a practical link in applying the ideologies and values of ideological and political education to real-world programming projects, making it difficult to cultivate their sense of social responsibility and innovative spirit.

(5) The evaluation system is not perfected: The evaluation system of programming courses mainly focuses on students' technical ability and programming achievements, lacking effective evaluation indicators and methods for the effectiveness of ideological and political education, resulting in insufficient emphasis on ideological and political education from both teachers and students.

2. The Ideological and Political Education Design of Programming Courses

2.1 Objectives of the ideological and political reform in programming courses

Incorporating ideological and political education elements into programming courses, realizing the trinity of value shaping, knowledge transmission, and ability cultivation, and implementing the fundamental task of cultivating morality and nurturing talents, the objectives of ideological and political reform in programming courses are as follows:

(1) Cultivate students' scientific thinking and innovative capabilities. Through coursework, students are trained to analyze and solve problems, as well as to master new technologies, equipment, and systems.

(2) Cultivate students' spirit of craftsmanship that emphasizes dedication and professionalism. Through methods such as case studies and professional role-playing, the spirit of craftsmanship is instilled in the curriculum, cultivating students' qualities of dedication, excellence, attention to detail, and focus and patience.

(3) Cultivate students' teamwork abilities. Through comprehensive case development, cultivate students' teamwork abilities, communication and expression abilities, self-management abilities, and problem-solving abilities.

(4) Cultivating students' sense of social responsibility: Through extracurricular activities, we aim to cultivate students' rigorous work ethic and diligent work attitude, fostering a correct worldview, outlook on life, and values.

(5) Cultivating Students' Professional Attainments: Through ideological and political education elements such as professional ideals and professional ethics, we aim to reinforce software engineering ethics education among students, fostering their awareness of punctuality, quality, standards, integrity, and responsibility, thereby enhancing their professional competence.

2.2 The Ideological and Political Education Framework Design for Programming Courses

Based on the analysis of the problems existing in the ideological and political education process of programming courses, combined with the reform goals of ideological and political education in programming courses, and guided by the teaching philosophy of "emphasizing ability and strengthening quality", a new approach to ideological and political education in programming courses has been constructed, which is "one goal, three functions, and five groups of links" (as shown in Figure 1).

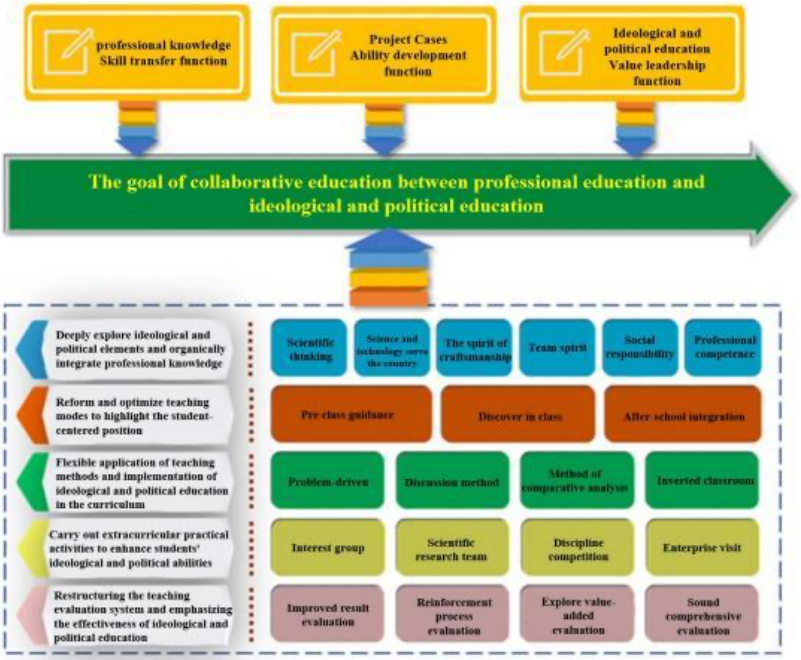


Figure 1 — "One goal, three functions, five groups of links" curriculum ideological and political education framework

This approach aims to achieve the goal of collaborative education between professional education and ideological and political education, integrating the skill-transfer function of professional knowledge, the ability-development function of project cases, and the value-guiding function of ideological and political education. Through in-depth exploration of ideological and political elements, reform and optimization of teaching models, flexible application of teaching methods, extracurricular practice activities, and reconstruction of the teaching evaluation system, the ideological and political elements contained in the knowledge points of the course are fully excavated and organically integrated into the teaching content, forming a synergistic effect, and realizing an effective way to educate people with ideological and political education in the course.

3. The Implementation of Ideological and Political Education in Programming Courses

3.1 Deeply exploring ideological and political elements, integrating them organically into professional knowledge

From the theoretical and practical teaching content of the course, we should deeply excavate and meticulously sort out the ideological and political education resources contained in the course. We should make good use of the vivid and lively deeds and typical cases around us, and meticulously design the best "fit point" of ideological and political education and the teaching content of the course. For example, when explaining the exception handling of knowledge points, we can guide students to value shaping and ideological guidance through the principles and methods of exception handling mechanisms, letting them reflect on how to actively think of solutions and prepare for the future when facing difficulties or exceptions in life. When explaining the "class" knowledge point in object-oriented programming, we can guide students to understand that in actual work, a complete software project contains numerous classes, which are often written by different programmers in a division of labor. This involves team awareness and the art of communication among members. The concept of ideological and political education "promoting team communication and learning to collaborate for win-win" is naturally integrated into the process of explaining the knowledge points. Additionally, we can combine current politics, design software development cases that are closely related to life and in line with the forefront of the era, helping students establish a sense of social responsibility and a consciousness of using technology to serve the country. We can integrate traditional cultural achievements into the explanation of knowledge points, enhancing students' national pride, cultivating their patriotism and innovative spirit.

3.2 Reforming and optimizing teaching models to emphasize the central role of students

In light of the "integrated theory and practice" characteristics of programming courses, we adopt an "online and offline task-driven" teaching model, establishing a teaching process that includes "pre-class guidance, in-class exploration, and post-class integration." This allows students to actively engage, complete the internalization of knowledge, and enhance their capabilities. It cultivates students' abilities to independently study, communicate, and solve problems, as well as their pursuit of excellence and perfectionism. For instance, during the in-class exploration phase, students are required to not only listen to the lectures but also practice writing code and engage in group discussions on the extended tasks assigned by the teachers. They are encouraged to integrate roles, allowing them to learn and practice simultaneously. In the post-class integration phase, teachers provide students with additional extension tasks, allowing them to further deepen their understanding and mastery of the knowledge while also addressing more practical problems. This transition moves the learning process from traditional classroom activities to a continuous learning body that integrates online and offline elements.

3.3 Flexibly apply teaching methods to implement ideological and political education in courses

In the process of ideological and political education construction, we constantly explore diversified teaching methods, integrating ideological and political education into various aspects of classroom instruction, after-class learning, and experimental practices, stimulating students' interest in learning, guiding them to think deeply, and enhancing the level of integrating ideological and

political education into curriculum teaching. For instance, considering the abstract theories and strong practicality of programming courses, during the process of knowledge explanation, we adopt a problem-driven teaching design approach, skillfully setting up suspenseful situations, fostering students' scientific thinking and craftsmanship spirit. Reasonably utilizing discussion methods and comparative analysis methods, comprehensively cultivating students' critical thinking and scientific exploration spirit. Effectively introducing flipped classrooms, enhancing students' independent thinking and self-directed learning abilities.

In the process of explaining knowledge points, actively use case teaching methods. When designing course cases, focus on ideological and political themes, starting from current political issues or students' concerns, and construct cases that combine knowledge, ability, and value. For example, when explaining control cases, use heroic deeds as development materials, with the ideological and political theme of "loving the country, loving the party, and loving the family, learning from heroes, and establishing a sense of social responsibility". The implementation process of the case itself is a process of ideological and political education combined with professional practice. It not only improves students' ability to analyze and solve practical problems by comprehensively applying what they have learned, but also cultivates their engineering awareness, sense of responsibility, and sense of mission.

3.4 Carrying out extracurricular practical activities to enhance students' ideological and political education capabilities

Conducting a variety of extracurricular activities and integrating ideological and political education into these activities, achieving a harmonious interaction between classroom instruction and extracurricular activities, is of profound significance for cultivating students' innovative thinking, competitive awareness, and teamwork spirit. For instance, organizing students to participate in programming competitions can not only help students improve their programming skills, enhance their self-confidence and teamwork abilities, but also cultivate their competitive awareness and innovative spirit. Encouraging students to participate in their teachers' research projects, through the development of actual projects, can not only help students master the actual project development processes and skills, but also cultivate their practical abilities, research spirit, and teamwork abilities. Organizing students to participate in community service activities, developing application websites or mini-programs for the community, students can better understand social needs, and can also better cultivate their sense of social responsibility and dedication.

3.5 Reconstruct the teaching evaluation system, focus on the effectiveness of ideological and political education

In the process of implementing ideological and political education evaluation, a diversified evaluation dimension should be constructed, with an emphasis on improving the evaluation of outcomes, strengthening the evaluation of processes, and exploring the evaluation of added value. This not only evaluates students' mastery, understanding, and application of professional knowledge, but also evaluates students' emotions, attitudes, values, and their cognition of the value of their disciplines and majors. In the final assessment of students' performance, a combination of process evaluation and summative evaluation, as well as a combination of teacher evaluation and student evaluation, is used. The process evaluation includes various forms such as students' online MOOC learning, classroom questioning, group discussions, student mutual evaluations, after-class assignments, and group report presentations. In addition to final exam papers, the summative evaluation also includes comprehensive project development, innovation ability demonstration, and thesis writing, to comprehensively evaluate students' knowledge mastery and application. During the assessment process, the role of ideological and political education in students' thought enlightenment and value guidance is emphasized. According to students' learning trajectories and individual differences, when assigning homework, experiments, and assessment projects, a step-by-step and open-ended design is implemented based on difficulty. Through the evaluation of added value, students are encouraged to constantly strive and stimulate their intrinsic motivation to reach new heights.

4 Conclusion

Programming courses are the main front for the construction of ideological and political education in universities. This article constructs and practices an ideological and political education approach for programming courses, which is based on "one goal, three functions, and five groups of links". Relying on professional standards and professional ethics, it refines the humanistic perspective of professional courses, making the courses not only able to impart knowledge and cultivate abilities, but also contain ideological and political education concepts, realizing the collaborative cultivation of professional education and ideological and political education, moving in the same direction and pace. However, there are still some problems and difficulties in the process of reforming and implementing the courses, such as the repetition of ideological and political cases among the courses and the large workload of ideological and political case development. In the subsequent teaching process, continuous improvement and perfection will be made to further enhance the quality of the courses and truly implement the fundamental goal of fostering morality and nurturing talents.

Fund Project: Heilongjiang Province Higher Education Teaching Reform Project (SJGY20220227); Education Science Planning Project of Heilongjiang Province (GJB1422170); Research Project on Higher Education of Heilongjiang Higher Education Association (23GJYBF012)

REFERENCES

1. Pu Qingping, He Liling. The Practical Path for Enhancing the Quality and Efficiency of ideological and Political Education in College Courses in the New Era [J]. Studies in Ideological and Political Education, 2022, (01): 109- 114.

2. Ministry of Education of the People's Republic of China. Ministry of Education's Notice on Issuing the "Guidelines for the Development of Ideological and Political Education in Higher Education Courses" [EB/OL].

<http://www.moe.gov.cn/srcsite/A08/s7056/202006/t20200603_462437.html >. May 28, 2020.

3. Xie Yuru, Qiu Yi, Zhang Rui, Luo Wenjing. The Implementation Path and Evaluation Innovation of Ideological and Political Education in College Courses Empowered by Digital Transformation [J]. China Educational Technology, 2022, (09): 7- 15.

4. Jiang Dazhi, Xiong Zhi, Du Zhiqiang. Research on the Implementation Strategy of Ideological and Political Education in Computer Science Courses [J]. Computer Education, 2021, (03): 85-89+94.

5. Song Chunli, Li Guangjing, and Chen Mian. "Analysis of the entry points for ideological and political education in college courses from the perspective of 'big ideological and political courses' [J]. Food Industry, 2023, 44(12): 270-272.

6. Wang Saijiao. Research on the Teaching Design of "Curriculum Ideological and Political Education" in Computer Major Courses under the OBE Concept — Taking the Python Programming Course as an Example [J]. Computer and Information Technology, 2023, 31(06): 117- 120+124.

7. Feng Dan, Luo Ling, Li Yu, Peng Xiaoyun, He Xu, Wu Ya. Exploration of Programming Course Teaching Incorporating Ideological and Political Education [J]. Computer Education, 2022, (09): 72-76.

DOI: 10.37816/eeste-2024-2-245-250

EXPLORATION AND PRACTICE OF BLENDED TEACHING MODE OF ONLINE AND OFFLINE IN PROGRAMMING COURSE TEACHING UNDER THE PERSPECTIVE OF NEW ENGINEERING

ИЗУЧЕНИЕ И ПРАКТИКА СМЕШАННОГО ОНЛАЙН И ОФЛАЙН РЕЖИМА ОБУЧЕНИЯ В КУРСЕ ПРОГРАММИРОВАНИЯ В ПЕРСПЕКТИВЕ НОВОЙ ИНЖИНИРИИ

Xiuqin Wu, Tieliang Liu

School of Computer and Information Technology,
Northeast Petroleum University, China, Daqing

Abstract: In order to overcome the drawbacks of traditional teaching models and fully leverage the complementary advantages of offline and online teaching resources, this article is based on the perspective of new engineering construction, combined with the characteristics of complex teaching content, high level of informatization, and strong practicality of university program design courses, and explores and practices the blended online and offline teaching mode of program design courses from multiple aspects such as teaching design, teaching implementation, and course evaluation, in order to achieve the transformation of program design courses from "teaching centered" to "student-centered", improve students' comprehensive literacy, and improve the quality of course teaching.

Аннотация: Чтобы преодолеть недостатки традиционных моделей обучения и в полной мере использовать взаимодополняющие преимущества офлайн- и онлайн-обучающих ресурсов, в данной статье описана перспектива нового инженерного подхода в сочетании с характеристиками сложного содержания обучения, высокого уровня информатизации, и высокой практичности университетских курсов по разработке программ. Также в статье исследуется смешанный онлайн- и офлайн-режим обучения для курсов по разработке программ с точки зрения различных аспектов, таких как построение обучения, реализация обучения и оценка курсов, чтобы добиться трансформации курсов по разработке программ от «ориентированного на преподавание» до «ориентированного на студента», улучшить всестороннюю грамотность студентов и улучшить качество преподавания курсов.

Keywords: New engineering, Programming course, Blended Teaching Mode of Online and Offline.

Ключевые слова: Новая техника; Курс программирования; Смешанный онлайн и оффлайн режим обучения

Introduction

In response to the emerging demands for engineering talents posed by new technologies, industries, and economies, the Ministry of Education initiated and implemented the New Engineering Construction strategy in 2017.This strategy sets higher standards for talents' applied practical abilities, innovative capabilities, and international perspectives. It also imposes more stringent criteria and expectations on universities in terms of professional talent cultivation. As core foundational courses in computer, software, and other information-related majors, programming courses are charged with fostering students' computer application abilities, cultivating computational thinking, understanding cutting-edge information technologies, and guiding innovative consciousness. In the context of the New Engineering Construction, it is particularly crucial to carry out teaching model reforms that align with the demands of the era.

Traditional programming courses are typically delivered through face-to-face instruction, with a focus on the teacher's knowledge transmission in the classroom. The teacher places greater emphasis on imparting theoretical knowledge, often overlooking the students' proactive role in the

learning process. This approach does not facilitate the development of students' practical abilities, communication skills, and teamwork competencies. Moreover, programming courses require fostering strong coding abilities and fostering computational thinking in students. These are challenging that face-to-face classroom instruction alone cannot address effectively. To overcome the limitations of traditional teaching models and leverage the complementary strengths of both face-to-face instruction and online educational resources, this paper introduces an online-offline blended teaching model to the programming curriculum. It explores and practices this approach in terms of instructional design, implementation, and course evaluation, aiming to further enhance students' comprehensive literacy and improve the quality of programming instruction.

1. Hybrid Teaching Model Online and Offline and Analysis of Student Performance

1.1 Introduction to the Hybrid Teaching Model Online and Offline

Blended learning refers to the integration of online and offline teaching methods, leveraging information technology and online platforms to extend the classroom into a virtual space. This integration, building upon traditional classroom instruction, integrates teaching resources from online platforms and employs advanced teaching tools for online learning. This blended learning model allows students to acquire a broader range of knowledge through online learning, achieving personalized learning objectives. Students can also allocate their study time effectively, covering key concepts frequently. Meanwhile, through offline classes, teachers can engage in face-to-face interactions and communication with students, enhancing their learning experience and fostering stronger interactions between teachers and students. Furthermore, through offline classes, teachers can strengthen their supervision over students, ensuring teaching quality and enhancing learning efficiency.

1.2 Analysis of the Learning Situation in the "Object-Oriented Programming" Course

This article takes the typical course in the field of programming, "Object-Oriented Programming," as an exemplar for conducting a learning analytics analysis. The "Object-Oriented Programming" course is a compulsory foundational subject for computer, software, and related information majors. It is characterized by abstract theories and intricate content, and also demands high levels of practical from students. The primary target audience for this course is typically freshman students. The results of the learning analytics are as follows:

(1) Weak programming foundation. Students generally have shortcomings such as weak programming foundation, insufficient programming experience, and weaker self-learning abilities. It is necessary to strengthen coding practical exercises during the teaching process, and at the same time, cultivate students' practical abilities and self-learning capabilities through phased case development and comprehensive case development.

(2) Strong Will to Learn. Most first-year students exhibit a strong will to learn, possessing active minds and adept at utilizing mobile media and the internet to swiftly acquire information. As a result, it is feasible to guide students to utilize self-directed learning time for online studies and discussions, expanding the duration and scope of learning.

(3) The self-learning time is fragmented. Freshmen have multiple foundational courses and heavy academic loads, and although they have some self-learning time, it is generally fragmented. Therefore, the design of online video teaching resources should be as short and precise as possible, and the assignment of after-class tasks should fully consider the actual ability of students, and the time required should not be too long.

2. Design of an Online-Offline Blended Learning Model

In light of the results of the aforementioned educational analysis, and in alignment with the graduation requirements for the course, based on the existing teaching conditions, a blended teaching model and method for the "Object-Oriented Programming" course has been designed, encompassing "pre-class guided learning, in-class exploration, and post-class integration," as illustrated in Figure 1.

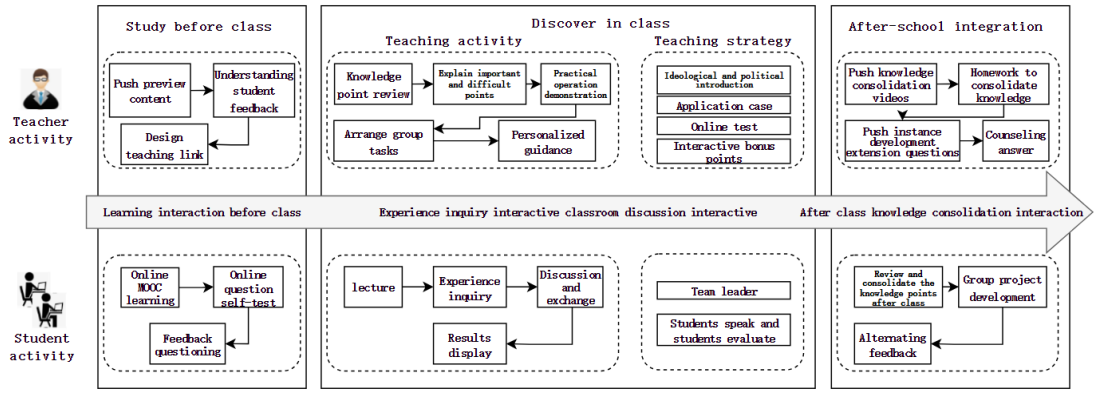


Figure 1 – Design of an Online-Offline Blended Teaching Model

In the "Pre-course Learning" phase, teachers initiate the pre-reading assignments, and students are required to complete the study of the relevant sections of the MOOC videos as per guidelines.

In the "In-Class Exploration" phase, teachers engage in activities such as reviewing knowledge points, explaining key and difficult concepts, and demonstrating coding practices to assist students in organizing their knowledge framework. Furthermore, students, in addition to listening in class, are also required to personally practice coding, engage in exploration, and collaborate in groups to complete extended tasks assigned by the teacher, allowing them to "learn by doing and do while learning".

In the "Post-Class Integration" phase, teachers provide students with relevant examples to develop extended questions, allowing students to further deepen their understanding and mastery of knowledge points while implementing projects. Let the learning process shift from traditional classroom learning activities to a learning continuum that integrates online and offline learning.

Throughout the entire teaching activity, a comprehensive interactive process is constructed, encompassing pre-class guided learning interactions, in-class experience and exploration interactions, classroom discussion interactions, and post-class knowledge consolidation interactions. This not only integrates online and offline components of the curriculum but also fosters a deep emotional connection between teachers and students, truly motivating students to engage in proactive and passionate learning.

3. The implementation of a blended learning model combining online and offline activities

3.1 Teaching Auxiliary Platform

With the continuous advancement of information technology, the teaching methods in the curriculum have gradually become intelligent. Platforms such as Learning Link and Rain Classroom, which assist teaching, have gradually entered the classroom and completed functions such as learning resource push, classroom sign-in, online testing, homework correction, and message notifications, assisting teachers in enhancing classroom management and improving teaching efficiency. To create a conducive learning environment and ensure the smooth implementation of the blended teaching model, both online and offline, when selecting teaching assistance platforms, the platform should possess the following functions: (1) Video push and learning duration statistics; (2) Online testing, question bank exercises, and homework submission; (3) Classroom sign-in, student grouping, and activity evaluation; (4) Preliminary data statistics and analysis; (5) Message notifications and question-answering functions.

3.2 Pre-course Learning Guides

In the "Pre-class Learning" phase, the primary responsibility of the teacher is to promote videos related to the course. When creating these videos, it is essential to regulate their duration, with each segment lasting approximately 5-10 minutes. The videos primarily address the key concepts, pitfalls, and intricate operations of the course, as well as case studies for course introduction. To prevent students from engaging in ineffective "video-watching" activities and enhance the efficiency of previewing, questions can be introduced at various points within the videos, with continued

viewing contingent upon correct answers. Additionally, teachers can access data, such as the duration and number of times students view the videos, on an auxiliary platform designed for curriculum delivery, thereby facilitating the adjustment of teaching strategies as needed.

After students have completed the corresponding learning in the "Pre-class Guided Learning" phase, they are required to practice preview test questions. The questions primarily focus on memorization, and the types of questions include multiple-choice, true-false, and fill-in-the-blank. The answer time is approximately 3-5 minutes. Teachers can also view the students' answer patterns on the teaching support platform, fine-tuning the content of the classroom instruction accordingly.

3.3 In-Class Exploration

In the "In-Class Exploration" phase, teachers will integrate the results of students' preview tests to discuss the key points and difficulties of the course. Meanwhile, they will assist students in organizing their knowledge systems through coding practical demonstrations and case discussions. Additionally, students are expected to engage in coding exercises personally to integrate learning with practice. To fully stimulate students' enthusiasm and initiative in classroom learning and enhance learning efficiency, the following teaching strategies can be adopted during the "In-Class Exploration" segment:

(1) Hierarchical student progression and cultivation

In the past, whether it was having students engage in practical exercises in class or allowing them to engage in independent development after class, the topics and requirements given by teachers to students were typically the same. However, the actual development capabilities of students vary significantly, leading to some students "not getting enough" and others "not being able to handle it." To ensure that each student maximally acquires the knowledge they can "reach for," a strategy of "tiered student progression training" can be adopted. This involves setting up different levels of difficulty for the topics and requirements given to students, including basic requirements, A-level extension requirements, and B-level extension requirements. Apart from allowing students to choose the corresponding practice level according to their abilities, it also encourages them to "take a leap" and "reach a bit further" to constantly elevate and challenge themselves.

(2) Case Teaching and the Infiltration of Ideological and Political Education into Courses.

Programming courses are highly practical and foundational subjects in the field of professional education. During the instructional process, a significant amount of case studies is utilized. In designing these cases, apart from introducing examples that are familiar to students and closely related to their daily studies and lives, it is also imperative to center around the fundamental mission of fostering moral and ethical individuals. By deeply exploring and extracting the ideological and political values and spiritual connotations inherent in the curriculum, appropriate cases are designed that incorporate ideological and political elements. For instance, when explaining and practicing control components, the deeds of "heroes" are selected as development materials, fostering ideological and political education alongside the acquisition of knowledge.

(3) Individual Learning in Conjunction with Team Learning.

The technologies utilized in programming courses are rapidly evolving. To keep pace with these advancements and understand the direction of the field, it is imperative that our students not only possess strong coding and development skills but also demonstrate robust self-learning abilities. In the practical components of these courses, whether it is the development of periodic case studies, comprehensive case studies, or post-class extension projects, there may be challenging or undiscussed knowledge points. At these times, students can be organized into groups or teams, fostering a collaborative and interactive learning environment. Additionally, encouraging students to genuinely "compete" in terms of their technical abilities not only offers a rapid learning pathway but also instills a sense of "crisis awareness" from their peers.

3.4 Post-class Integration

In the "Post-class Integration" phase, carefully selected extension questions closely related to the course content are provided for students to consolidate their knowledge and address any gaps. Meanwhile, teachers can utilize the teaching assistance platform to provide guidance and answer

questions, both leveraging the teacher's guiding role and achieving personalized student development. In the "Post-class Integration" phase, the following teaching strategies can be appropriately adopted:

(1) Advanced-Level Homework Allocation.

Set up some difficult homework after class, and this homework happen to be set on the students' itchy flesh. After giving students basic ideas in class, let them try to complete it themselves after class, and give "bonus points" rewards to students who perform well. For instance, during the class discussion of a practical example, a random red envelope distribution algorithm is implemented using the "doubled mean" method. This algorithm falls under the "fairness" category, ensuring that each recipient receives a similar amount. As students experience the convenience and magic of linked list storage and random functions, they naturally want to enhance the algorithm and create a "luck-based red envelope" game. At this point, the teacher will guide students, analyzing the "crux" of the original algorithm, leading to the introduction of the "line segment segmentation method." Students will then need to utilize their after-class time to understand and delve into the specific logic of the algorithm, refining and enhancing the code. As this topic is one that students genuinely wish to complete, with the completion of the program, they will experience the joy of problem-solving and develop a greater interest in learning.

(2) Integration of In-Class Teaching and Out-of-Class Practice.

Activities Practical activities play a unique and irreplaceable role in enhancing students' comprehensive qualities and fostering their innovative spirit and practical abilities, serving as an important pathway to improve the quality of talent cultivation. Building upon the knowledge foundation of programming courses, after students have acquired a certain foundational level of coding and project development skills, we encourage them to form software development interest groups and actively participate in their teachers' research projects, allowing students to enhance their hands-on abilities, research capabilities, adaptability, and innovative capacity through more immersive practical experiences.

3.5 Course Assessment and Evaluation

Restructure the teaching evaluation system, establish diversified evaluation dimensions and criteria, enhance outcome evaluations, emphasize process evaluations, explore value-added evaluations, and improve comprehensive evaluations. Taking the "Object-Oriented Programming" course as an example, the course evaluation encompasses process evaluations, comprehensive evaluations, and outcome evaluations. Among them, process evaluations primarily assess the completion status of students' MOOC video learning, classroom tests, course experiments, post-class practices, and extended projects. Comprehensive evaluations primarily evaluate the completion status of students' comprehensive project development, covering aspects such as team collaboration, system design, program coding, document writing, and independent learning. Outcome evaluations primarily refer to the final exam, assessing the students' mastery of foundational knowledge.

In the evaluation process, both the mastery, understanding, and application of students' professional knowledge are evaluated. Additionally, the emotions, attitudes, values, and cognition towards the professional value of the subject expressed by students during the learning process are also evaluated. For instance, when students engage in post-class practices and extensions, even though some of the code remains "insufficient," the students have made significant progress in the development process and have demonstrated a very positive attitude. In such cases, appropriate "emotional bonuses" can be awarded to the students as encouragement.

4. Conclusion

In the context of information technology advancement, and to overcome the shortcomings of traditional teaching models, this study, from the perspective of new engineering construction, has conducted reforms and practices in the online and offline blended teaching model for university programming courses, achieving a shift from a "teacher-centered" to a "student-centered" approach. Through student performance and course feedback, it can be observed that the online and offline blended teaching model has significantly enhanced the interaction between teachers and students, effectively boosting students' enthusiasm for learning. Notably, the reform and practice of the course have also yielded notable results in cultivating students' coding abilities, innovative consciousness,

and comprehensive qualities. However, there remain some challenges and difficulties in the course reform process, such as inconsistent connection between online and offline classes in individual class periods and a significant workload in producing and updating teaching resources. In subsequent teaching phases, we will continually refine our teaching methods and approaches to further enhance teaching quality and effectiveness.

Fund Project: Heilongjiang Province Higher Education Teaching Reform Project (SJGY20220227); Education Science Planning Project of Heilongjiang Province (GJB1422170); Research Project on Higher Education of Heilongjiang Higher Education Association (23GJYBF012).

REFERENCES

1. Xu Xiaofei, Shen Yi, Zhong Shisheng. Exploration and Reflection on the Construction of New Engineering Courses and Educational Model Innovation Practices in Chinese Universities [J]. Computer Education, 2021, (02): 99-103.
2. Xia Na, Wan Jiashan, Du Huazheng et al. Exploration of a Progressive New Engineering Talent Cultivation System [J]. Higher Education Journal, 2023, 9(35): 35-38.
3. Guo Dong'en, Jia Ziqi, Tang Man, and Wu Zechen. The Design and Practice of an Online-Offline Blended Learning Model for Python Program Development Based on OBE. In Computer Education, 2022, (10): 174-178.
4. Yang Jundan, Wang Shixin. Research and Practice on Course Construction Based on the Online and Offline Blended Education Model—Taking the First-class Course in System Analysis and Design as an Example [J]. Modern Commerce and Industry, 2023, 44(23): 257-259.
5. Zhu Yinxia, Zhang Jian, Hu Jing, Tian Xiang, Cheng Jian. Research and Exploration on the Blended Learning Model Online and Offline [J]. Industrial and Information Technology Education, 2023, (11): 5-9.
6. Wang Xin, Zhao Yue. Typical Experiences in Implementing the "Overall Plan for Deepening Educational Evaluation Reform in the New Era" [J]. Yunnan Agriculture, 2023, (06): 45-48.

DOI: 10.37816/eeste-2024-2-251-253

INDEPENDENT TRAINING OF OUTSTANDING ENGINEER TO SUPPORT THE CONSTRUCTION OF MANUFACTURING POWER — EXPLORATION OF DEEPENING THE REFORM OF PROFESSIONAL DEGREE POSTGRADUATE EDUCATION IN LONGJIANG POLYTECHNIC INSTITUTE OF HARBIN ENGINEERING UNIVERSITY

НЕЗАВИСИМАЯ ПОДГОТОВКА ВЫДАЮЩЕГОСЯ ИНЖЕНЕРА ДЛЯ ПОДДЕРЖКИ СТРОИТЕЛЬСТВА ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ МОЩНОСТЕЙ--ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ УГЛУБЛЕНИЯ РЕФОРМЫ ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ПОСЛЕДИПЛОМНОГО ОБРАЗОВАНИЯ В ЛУНЦЗЯНСКОМ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ ХАРБИНСКОГО ИНЖЕНЕРНОГО УНИВЕРСИТЕТА.

Jianhua Cheng, Jianan Ma

Longjiang Polytechnic Institute of Harbin Engineering University, China, Harbin

1. Disruption

Restructure the training organization of Outstanding Engineer

In the 1940s and 1950s, a group of pioneers and settlers of New China sowed the seeds of equipment manufacturing on the land of the Great Wilderness despite the poor natural conditions and lack of materials. It can be said that the growth course of the Heilongjiang equipment manufacturing industry is a history of self-reliance. In the new era, with Heilongjiang advancing from a large industrial province to a strong industrial province, the equipment manufacturing industry in the province is also moving towards high-quality development.

Standing at the crossroads of The Times, in the important period of Heilongjiang's all-around revitalization, Harbin Engineering University takes the initiative to serve the national strategy and serve the construction goal of Heilongjiang's industrial powerhouse. In collaboration with 12 subordinate and provincial universities and 38 key equipment manufacturing enterprises, Harbin Engineering University has led the establishment of a talent training institution -- Longjiang Polytechnic Institute, which is coordinated by the provincial level and jointly organized by the university and enterprise. The College aims to further promote the integration of industry and education and cooperation between schools and enterprises, deepen the reform of professional degree and postgraduate education by reshaping the training system, restructuring the mentor team and rebuilding the evaluation mechanism, and provide strong support for the strategy of a strong manufacturing and industrial province.

The continuous evolution of the development of science and technology has prompted the graduate education governance system to pay more attention to the division of labor and cooperation of power involving multiple subjects. As the elements of the education system become more closely related and interact more strongly, the requirements for the cooperative operation of each subject in the system are also getting higher and higher. Complex environmental changes and diversified strategic development demands put more emphasis on the goals, opportunities and responsibilities of each subject, as well as on the effective convergence and integration of each subject and various advantageous resources. Therefore, it is necessary to form a new pattern in which government departments take the lead, graduate education departments take the main responsibility, industry entrepreneurs take the lead, and other forces take the lead, to solve the problems existing in the current multi-subject collaborative education.

Longjiang Polytechnic Institute explores the government-industry-university- research cooperative education cooperation mechanism guided by government departments, and innovates the cooperative education of "1 College (Longjiang Polytechnic Institute) +1 alliance (high-end intelligent equipment production-education Integration education Alliance)". The College strengthens the guidance and management of government departments, gives full play to the core role

of universities in basic scientific research and education, collaborates with the high-end intelligent equipment manufacturing industry, integrates the resources of the three parties in the form of integration of production and education alliance, from administrative promotion to administrative mechanism, from external resource supply to coordination and jointly promotion of external resource supply and endogenous development, from shallow level teaching cooperation to deep integration of close collaboration in various stages, comprehensively promote the deep integration of politics, industry, academia, and research.

2 Momentum Building

Organized scientific research promotes the deep integration of industry and education

Longjiang Polytechnic Institute aims at the real problems of enterprises, generates real topics for teachers and students, forms real results to help enterprises develop, guides the scientific research team in the school, integrates superior forces, and forms an interdisciplinary and cross-organizational science and technology revitalization of Longjiang destiny community with enterprises.

Establish teachers' "immersion" into the enterprise mechanism. The Institute has strengthened in-depth exchanges with enterprises, conducted in-depth research on the key "bottleneck" problems of enterprise transformation and development, cooperated with high-level scientific research teams of relevant disciplines and professional forces of enterprises in the school, guided students to participate in first-line engineering practice, built a bridge for school-enterprise cooperation, and act as a go-between to promote school-enterprise deep cooperation.

Establish a school-enterprise cooperation mechanism on the "bottleneck" problem. Considering that enterprises have insufficient investment in basic scientific research and limited scientific and technological strength in the early stage of scientific and technological innovation, the school pays attention to the organization of research topics, research processes, research tools and collaborative innovation of different research subjects, emphasizes systematic, oriented and cross-cutting promotion collaboratively. Setting up the "Longjiang Special Project" and joint funds of 10 million yuan with enterprises, promoting teachers to join enterprises in joint research and development, and forming an interdisciplinary, optimal allocation, strong integration and high-efficiency mechanism for deep integration of industry, university and research.

To build platforms for innovation in science and education. Based on deepening university-enterprise cooperation in scientific research, the College takes enterprises as the main body to promote collaborative innovation and transformation of achievements, carries out collaborative innovation around key technologies, core processes and common problems of the industry, builds new research and development institutions and key laboratory platforms with enterprises, deepens cooperation with enterprises, and realizes high-quality transformation of scientific and technological achievements. To lead teachers to understand the real needs, do the real topics, and solve the real problems.

Up to now, the college has led 178 teachers to connect with 147 enterprises in the province. Through the "immersion" of teachers into enterprises, the college has explored the "bottleneck" problem of enterprises, and led nearly 1,000 engineering masters and doctors to practice in 46 provincial enterprises to participate in the joint research of universities and enterprises; Set up 677 "Longjiang Special Project" involving 12.25 million yuan to support teachers and enterprises to jointly tackle key problems; The provincial cooperative innovation center and the joint innovation and development center were jointly established with Harbin Electric Group Co. LTD, Aviation Industry Aerodynamics Research Institute of China and other units, and takes enterprises as the main body to jointly promote collaborative innovation and achievement transformation based on deepening cooperation in scientific research between schools and enterprises,.

3. Transformation

Reengineering master and doctor training system

The change in industrial patterns and the development of emerging industries have put forward new requirements for talent training, especially high-quality composite innovative talents in the field

of engineering science and technology. It is necessary to adjust and rebuild the talent training system according to the new development needs of the standard industry.

Longjiang Polytechnic Institute actively explores new models and new paths for higher education to serve regional economic and social development. By deepening the integration of industry and education and school-enterprise cooperation, Longjiang Institute of Engineering will break through the talent chain, fill the innovation chain and service industry chain, and deepen the reform of professional degree graduate training.

First, the implementation of project-based composite cross-training. At the beginning of enrollment, the College starts from the supply side of enterprises, and the enterprises put forward the enrollment fields, enrollment plans and requirements of cooperative mentors. The College is responsible for matching the enrollment resources and mentor resources related to the actual "bottleneck" problems and key core technologies, focusing on the major strategic needs of equipment manufacturing, intelligent manufacturing and other regions, to carry out customized joint talent training with key enterprises based on the real needs and real problems led by scientific research first.

Second, cutting through the "2+1+X" career development channel. "2" refers to graduation certificate and degree certificate, "1" refers to engineer title certificate, and "X" refers to various professional qualification certificates. Through the "integrated" practical curriculum system setting, "one-stop" engineering practice and performance assessment, the college implements the professional title certification of engineering master's degree, doctor engineer and senior engineer, shorting the life span and improving the working ability of engineering and technical personnel.

The third is to build a Longjiang information service platform for the integration of industry and education. With the alliance as the link, the College has established an information-sharing platform featuring multi-subject participation, multi-factor efforts and multi-mode promotion by the government, industry enterprises and universities, focusing on such problems as information asymmetry, poor communication and inconsistent evaluation standards for school-enterprise cooperation, to promote the sharing of teaching information in colleges and universities, the sharing of industrial technology needs and the real-time sharing of government and production-oriented information, making the needs of enterprises reflected in every key link of talent training.

Since its establishment, the construction of Longjiang Polytechnic Institute has been strongly supported by the Heilongjiang Provincial Party Committee and the provincial government. In 2022, the college has been included in the annual work report of the Heilongjiang provincial government, the "14th Five-Year Plan" education development Plan of Heilongjiang Province, one of the five key tasks of "60 Items for the Revitalization of Longjiang Talents in the New Era", the "Special Action Plan for the Industrialization of Scientific and Technological Achievements of Colleges and Universities in Heilongjiang Province (2022-2026)", and the Implementation Plan for the training of Excellent Engineers in Longjiang(2022-2026) and a series of working documents and plans, which has been authorized by the Heilongjiang Provincial Department of Human Resources and Social Security to pilot the work of titles and qualifications of master and doctor of engineering, engineer and senior engineer. At the same time, the initial construction results of the college have also been highly concerned and recognized by the Ministry of Industry and Information Technology and the Ministry of Education.

In the future, the college will focus on major strategies such as intelligent manufacturing, military technology, digital economy, and energy conservation and carbon reduction in Heilongjiang Province, and will lead internal and provincial universities to promote the construction of the college through disciplinary and professional collaboration, departmental and provincial collaboration, and capacity system collaboration. The college will use "advantages" to lead "strengths", "strengths" to support "weaknesses", and "strengths" to supplement "weaknesses", give full play to the advantages of the discipline and jointly promote the construction of the college. At the same time, the college will also establish a more core school-enterprise party-building alliance, coordinate and guide the deep integration of government, industry, university and research, find the key meeting point of party-building and business integration, and continue to explore the long-term mechanism of government, school and enterprise cooperation.

Научное издание

ЧЕТВЕРТЫЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОСЫГИНСКИЙ ФОРУМ «ПРОБЛЕМЫ ИНЖЕНЕРНЫХ НАУК: ФОРМИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО СУВЕРЕНИТЕТА», ПОСВЯЩЁННЫЙ 120-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ А. Н. КОСЫГИНА

МЕЖДУНАРОДНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ СИМПОЗИУМ «ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТИ, ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОЦЕССОВ И АППАРАТОВ ХИМИЧЕСКОЙ И СМЕЖНЫХ ОТРАСЛЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ», ПОСВЯЩЕННЫЙ 120-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ П. Г. РОМАНКОВА (ISTS«EESTE-2024»)

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ
(ТОМ 2)

20–22 февраля 2022 года

Технический редактор Бородина Е. С.
Компьютерная верстка и макет Бородина Е. С., Гужавина Е. Н.

Материалы публикуются в авторской редакции