

ІТЕ ІНТЕГРОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ЕНЕРГОЗБЕРЕЖЕННЯ

Щоквартальний науково-практичний журнал

2'2022

Видання засновано Харківським державним політехнічним університетом у 1998 році
(з листопада 2000 р. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»)

Держвидання
Свідчення Міністерства інформації України
КВ № 3427 від 18.08.1998 р.
Свідчення перереєстровано у Міністерстві юстиції України
КВ № 24313-ПР від 06.02.2020 р.

Журнал включений
до переліку наукових фахових видань України
(Наказ Міністерства освіти та науки України №886 від 02.07.2020)

Категорія журналу «Б»

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

Головний редактор

Л. Л. Товажнянський, член-кор. НАН України

Технічний редактор

К. О. Горбунов, канд. техн. наук, доц., професор НТУ "ХПІ"

ЧЛЕНИ РЕДКОЛЕГІЇ:

О. П. Арсенєва, д-р техн. наук, професор, професор НТУ "ХПІ".
В. Є. Вєдь, д-р техн. наук, професор, зав.каф. ІТПА НТУ "ХПІ"
П. О. Некрасов, д-р техн. наук, професор, зав.каф. ТЖПБ НТУ "ХПІ"
П. О. Качанов, д-р техн. наук, професор, зав.каф. АУТС НТУ "ХПІ"
Г. Л. Хавін, д-р техн. наук, професор, професор НТУ "ХПІ"
А. М. Ганжа, д-р техн. наук, професор, зав.каф. ТЕТ НТУ "ХПІ"
Ю. Б. Данилов, д-р техн. наук, професор, професор НТУ "ХПІ".
О. Б. Аніпко, д-р техн. наук, професор каф. інженерно-авіаційного
забезпечення, Харківський національний університет Повітряних сил
ім. І.Козедабуба
В. А. Малиаренко, д-р техн. наук, професор, професор каф. СЕЕМ
ХНУМГ
П. О. Капустенко, канд.техн. наук, професор, акад. Академії
будівництва України
Ференс Фридлер, PhD, professor, Pázmány Péter Katolikus
üniversitet, Будапешт, Угорщина
Шарифа Рафидан Ван Алви, PhD, professor, Малайзійський університет
технологій
Девид Дж. Кукулька, PhD, професор, Державний університет Нью-
Йоркського коледжу у Буффало, США
Й. Клемеш, PhD, DSc (Hon), ун-та «Паннонія» (м. Веспрем,
Угорщина), та ун-та Манчестера (Великобританія)
Євген Кеніг, д-р техн. наук, професор, університет Падерборна,
Германія
Маргін Пікон-Нуньєс, PhD, professor, Університет Гуанахуато,
Мехіко
Петар Варбанов, старший науковий співробітник NETME Center -
SPIL, Технологічний університет Брно, Чеська республіка
Майкл Уолмслі, BE, PhD ChemEng, Університет Вайкато, Окленд,
Нова Зеландія
П. Стехлік, PhD, проф., Директор Технологічного університету Брно
(Чеська республіка)
Панос Сеферліс, PhD., проф., університет Арістотеля, Салоніки,
Греція

Журнал включений до зовнішніх інформаційних систем, у тому
числі в бібліографічну базу даних OCLC WorldCat (США),
індексується пошуковими системами Google Scholar і Crossref;
зарєєстрований у світовому каталозі періодичних видань бази
даних Ulrich's Periodicals Directory (New Jersey, USA).

Офіційний сайт видання: <http://ite.khpi.edu.ua>

EDITORIAL BOARD

The editor-in-chief

L. L. Tovazhnyansky, Corresponding Member of the NAS of
Ukraine, Doctor of Technical Sciences, Professor, NTU "KhPI"

Technical editor

K. O. Gorbunov, PhD, Assistant Professor, professor NTU "KhPI"

THE MEMBERS OF THE EDITORIAL BOARD:

O. P. Arsenyeva, Doctor of Technical Sciences, Prof., NTU "KhPI"
V. E. Ved, Doctor of Technical Sciences, Prof., NTU "KhPI"
P. O. Nekrasov, Doctor of Technical Sciences, Prof., NTU "KhPI"
P. O. Kachanov, Doctor of Technical Sciences, Prof., NTU "KhPI"
G. L. Khavin, Doctor of Technical Sciences, Prof., NTU "KhPI"
A. M. Hanzha, Doctor of Technical Sciences, Prof., NTU "KhPI"
Yu. B. Danilov, Doctor of Technical Sciences, Prof., NTU "KhPI"
O. B. Anipko, Doctor of Technical Sciences, Prof., Kozhedub Kharkiv
Air Force University
V. A. Malyarenko, Doctor of Technical Sciences, Prof., Kharkov
National University of Municipal Economy named after O.M.
Beketova
P. O. Kapustenko, PhD, professor NTU "KhPI"
Ferenc Friedler, PhD, professor,
Pázmány Péter Catholic University, Budapest, Hungary
Sharifah Rafidah Wan Alwi, PhD, professor, Universiti Teknologi
Malaysia,
David J. Kukulka, PhD., professor, State University of New York
College at Buffalo, USA
Jiří Jaromír Klemes, PhD., professor, DSc (Hon) of the University
of Pannonia (Veszprem, Hungary) and the University of Manchester
(Great Britain)
Eugeniy Kenig, prof., dr.-ing., University of Paderborn, Germany
Martín Picón Núñez, PhD, professor, university of Guanajuato,
Mexico
Petar Sabevarbanov, Senior Researcher, NETME Centre -
SPIL, BRNO University of Technology, Czech Republic
Michael Walmsley, BE, PhD ChemEng, University of Waikato, New
Zealand
Petr Stehlik, PhD., professor, Director of Institute BRNO University
of Technology, Czech Republic
Panos Seferlis, PhD., professor, Aristotle University of Thessaloniki,
Thessaloniki, Greece

АДРЕСА РЕДКОЛЕГІЇ:

61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2
Тел. 70-76-958

ЗМІСТ

ЕНЕРГЕТИКА ТЕПЛОТЕХНОЛОГІЙ ТА ЕНЕРГОЗБЕРЕЖЕННЯ

Ступак О. С., Доник Т. В., Халатов А. А.

Вплив різноманітних факторів на ефективність циклу Майсоценка 3

Ведь В. Є., Миронов А. М., Ільченко М. В., Горбунов К. О.,

Пономаренко Г. В., Склярів І. С.

Пінч-інтеграційна оптимізація теплообмінної мережі процесу
концентрування гідролізної сірчаної кислоти..... 23

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ПРОМИСЛОВОГО ОБЛАДНАННЯ

Лісачук Г. В., Кривобок Р. В., Шумейко В. М., Тур Ю. І., Волощук В. В.

Термодинамічний аналіз хімічної стійкості керамічних матеріалів
на основі системи RO- Al_2O_3 - SiO_2 33

Руднєва К. Є.

Повторне використання гуматів лужних металів при очистці
слабокислих вод, які містять Cu^{2+} , Pb^{2+} 45

ІНТЕГРОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

Лебедєв В. В., Мірошніченко Д. В., Савченко Д. О., Тихомирова Т. С.,

Забіяка Н. А.

Дослідження біодеградабельних плівок на основі естерів целюлози
з бактерицидними властивостями 55

СИСТЕМИ УПРАВЛІННЯ ТА ОБРОБКИ ІНФОРМАЦІЇ

Elnaggar E.

Synthesis of highly efficient sorbents from plant waste..... 65

Затверджено Вченою радою НТУ «ХПІ» (протокол № 4 від 27.05.2022 р.)

Інтегровані технології та енергозбереження / Щоквартальний науково-практичний журнал. –
Харків : НТУ «ХПІ», 2022. – № 2. – 72 с.

Збірник наукових та науково-практичних статей з питань енергозбереження та сучасних технологій
різноманітних галузей промисловості.

© Національний технічний університет «ХПІ», 2022

Ступак О.С.¹, докт. філософ., Доник Т.В.^{1,2}, канд. техн. наук,
Халатов А.А.^{1,2}, академік НАН України

ВПЛИВ РІЗНОМАНІТНИХ ФАКТОРІВ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ЦИКЛУ МАЙСОЦЕНКА

¹ Інститут технічної теплофізики НАН України, вул. Марії Капніст, 2а, Київ, 03680,
Україна

² Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського», пр. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна

Ключові слова: тепломасообмінний апарат, непряме випарне охолодження, цикл Майсоценка, кондиціювання, нові енергоефективні технології.

Вступ

У всьому світі обсяги виробництва електроенергії, а також рівень її споживання в останні десятиліття збільшуються. Високі витрати первинних енергоресурсів та проблеми, пов'язані з екологічними питаннями забруднення оточуючого середовища, свідчать про важливість підвищення енергоефективності систем кондиціювання повітря[1]. У такому разі використання вискоефективного випарного охолодження повітря має високий потенціал для задоволення потреб у кондиціюванні при низьких затратах енергії завдяки невичерпності психрометричної енергії практично в будь-якій точці світу[2].

Психрометрична енергія – це природна нерівновага атмосферного повітря у формі різниці температур сухого і мокрого термометрів (психрометрична різниця температур, або різниця температур атмосферного повітря і повітря, що контактує з водою, яка випаровується) є рушійною силою тепломасообмінників (НМХ), що працюють за циклом Майсоценка[3].

Проф. В. Майсоценко був першим, хто звернув увагу на те, як можна використовувати психрометричну енергію, яка через невелику різницю температур на практиці не застосовувалася створити нові технології й устаткування. Його дослідження є новим та істотним кроком у термодинаміці вологого газу, а її результати можуть сприяти значному прориву в галузі створення енергетичних установок з високими характеристиками й нових тепло- і масообмінних та енергоощадних технологій.

Метою роботи є експериментальне та розрахункове дослідження впливу різноманітних факторів на ефективність непрямого випарного тепломасообмінного апарату за М-циклом на базі нової елементарної комірки з вертикально розташованими пластинчастими капілярно-пористими каналами.

Цикл Майсоценка

Цикл Майсоценка (М-цикл) – це термодинамічний цикл, який дозволяє корисне використання відновлюваної психрометричної енергії оточуючого середовища. Також

М-цикл дозволяє корисне використання енергетичного потенціалу спрямованого руху повітря, що виникає в результаті процесу випаровування води.

М-цикл базується на непрямому випарному охолодженні та реалізується у тепломасообмінному апараті з системою сухих і вологих каналів (рис. 1). Принцип роботи циклу Майсоценка полягає у використанні психрометричної різниці температур, тобто різниці температур атмосферного повітря і повітря, що контактує з водяною плівкою, яка випаровується (рис. 2) [4]. Тепломасообмінні процеси такого апарату близькі до термодинамічно оборотних процесів, що дозволяє отримати максимальний ефект охолодження повітря при мінімальних витратах енергії.

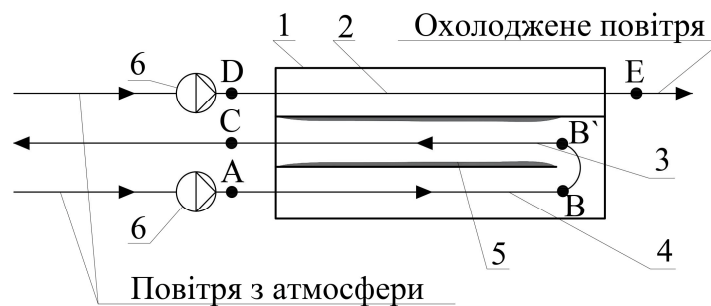


Рисунок 1 – Схема елементарної комірки тепломасообмінного апарату Майсоценка [4]

1 – тепломасообмінний апарат, 2 – робочий канал, 3 – вологий канал, 4 – сухий канал, 5 – водяна плівка на поверхні стінок вологого каналу, 6 – насоси для прокачування повітря

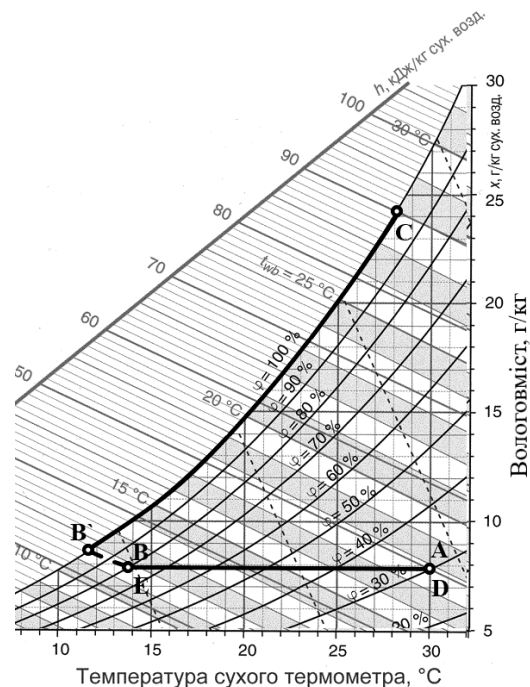


Рисунок 2 – Цикл Майсоценка на психрометричній діаграмі [1]

Ефективність непрямого випарного охолодження можна оцінювати за температурами до яких охолоджується повітря, тобто: ефективність охолодження до темпера-

тури мокрого термометра (1), температура що досягається на практиці, та ефективність охолодження до температури точки роси (2), теоретично досяжна температура.

$$\varepsilon_{\text{м.т.}} = \frac{t_A - t_E}{t_A - t_{\text{м.т.}}}; \quad (1)$$

$$\varepsilon_{\text{т.р.}} = \frac{t_A - t_E}{t_A - t_{\text{т.р.}}}. \quad (2)$$

Цикл Майсоценка має високий потенціал впровадження у велику кількість технологічних процесів, насамперед на практиці широко застосовується в системах кондиціонування та вентиляції, але також високу різницю густини охолоджуваного повітря, що нагрівається, доцільно використати як рушійну силу в енергетичних і тепло- й масообмінних технологіях. Окрім систем кондиціонування перспективними технологіями на базі М-циклу залишаються системи повітряного опалення, мікротурбіни з регенерацією тепла по м-циклу, високоефективні рекуператори, градирні нового покоління, опріснювачі морської води, утилізатори низькопотенційної теплоти. Оскільки в пристроях на основі М-циклу використовується потенційна енергія навколишнього середовища (вологого повітря атмосфери), то вартість виробленої енергії істотно менша порівняно з іншими технологіями відновлюваної енергетики [4–8].

Основними перевагами установок на основі М-циклу є екологічна безпека, висока економічність, низька питома вартість, конструкція не містить складних вузлів, невеликі експлуатаційні витрати. Оскільки всі процеси відбуваються за атмосферних умов, то не виникає проблеми герметизації установки. Важливим фактором є також відсутність високовартісного компресора і холодильного агента.

Схема елементарної комірки каналів по М-циклу

Схема досліджуваної елементарної комірки нового тепломасообмінного апарата на основі циклу Майсоценка, розроблено в ІТТФ НАНУ, показана на рис. 3.

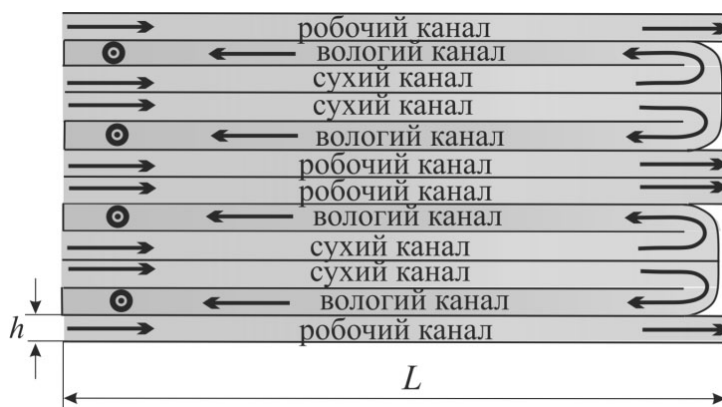


Рисунок 3 – Схема елементарної комірки по М-циклу

Комірка утворена дванадцятьма каналами – чотирма сухими, чотирма вологими та чотирма робочими – кожен має однакову висоту $h = 5$ мм. Причому, у робочому та сухому каналах теплообмін з вологим каналом відбувається через одну стінку, а у вологому каналі через одну стінку відбувається теплообмін з сухим, а через іншу – з вологим каналом. В такій компоновці робочий та сухий канали мають симетричні граничні умови теплообміну по відношенню до вологого каналу. Можна також зазначити, що повороти із сухих до вологих каналів виконано згладженими, для мінімізації місцевого гідравлічного опору.

Схема робочої ділянки показана на рис. 4. Вона представляє собою пакет вертикально розташованих пластинчатих каналів, які утворюють систему із чотирьох елементарних чарунок. Пакет своєю нижньою частиною занурений у піддон з водою. На стінках вологих каналів нанесені гідрофільні плівки. Вихід охолодженого повітря організований з поворотом на 90° у верхній відвідний короб шириною $B = 200$ мм і висотою 60 мм, яка співпадає з загальною висотою $H = 60$ мм пакету пластинчатих каналів. Довжина пакету каналів L складає 1000 мм. Стінки усіх вологих каналів утворено пластинами поліетилену товщиною $\delta = 0,2$ мм, до якого термічним способом прикріплений капілярно-пористий матеріал. Стінки, через які не передається теплота, тобто: внутрішні стінки сухих і робочого каналів та зовнішні стінки робочих каналів, утворено пластинами поліетилену товщиною близько 1 мм.

Прокачування повітря через тепломасообмінну комірку відбувалось за допомогою чотирьох витяжних вентиляторів електричною потужністю 3,24 Вт кожен – по два на робочі та сухі/вологі канали вентилятора. Прокачування повітря через тепломасообмінну комірку відбувалось за допомогою чотирьох витяжних вентиляторів електричною потужністю 3,24 Вт кожен – по два на робочі та сухі/вологі канали вентилятора.

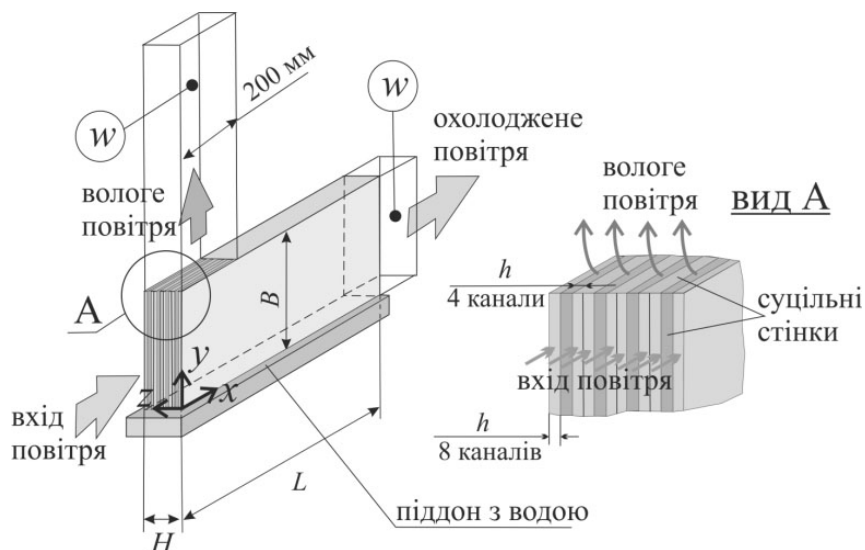


Рисунок 4 – Схема робочої ділянки

Тепло- та масообмін в представленій схемі нової елементарної комірки по М-циклу досліджується експериментально та розрахунково по ϵ -NTU методу, а також аналізується вплив різних факторів на термодинамічну ефективність комірки

Експериментальне дослідження елементарної комірки каналів по М-циклу

Експериментальні дослідження ефективності охолодження повітря проводились в діапазоні швидкості потоку в каналах від 0,5 м/с до 1,8 м/с (число Рейнольдса змінювалось від 320 до 1200). Початкові параметри потоку відповідали атмосферним умовам на час проведення експериментів. Температура потоку змінювалась від 18 до 26 °С, відносна вологість повітря була 35...50 %.

Теплові та гідродинамічні параметри

Зміну параметрів потоків показано на рис. 5 на психрометричних діаграмах повітря. На вході до сухого та робочого каналів (точки А і D) повітря має однакову температуру та відносну вологість. В сухому та робочому каналах відбувається конвективне охолодження повітря без зміни вологовмісту. Після виходу із сухого каналу потік повертає у суміжний з ним вологий канал, де відбувається підвід теплоти із робочого та сухого каналів та інтенсивне зволоження повітря до насиченого стану. Потоки із вологого та робочого каналу викидаються в атмосферу (відповідно точки С і Е). Точка В' на діаграмі не показана.

На рис. 6 та 7 показано характерне поздовжнє розподілення температури і відносної вологості повітря в сухому, вологому та робочому каналах. Як видно значення температури та відносної вологості повітря у сухому та робочому каналах практично співпадають. Температура потоку у вологому каналі після повороту (точка В' на схемі рис. 1) на 0,5...1 °С нижче температури в кінці сухого каналу перед поворотом (точка В). Очевидно, в повороті відбувається більш інтенсивний теплообмін з потоком в робочому каналі. Оскільки температура після повороту знижується, підвищується відносна вологість повітря, із збереженням величини вологовмісту.

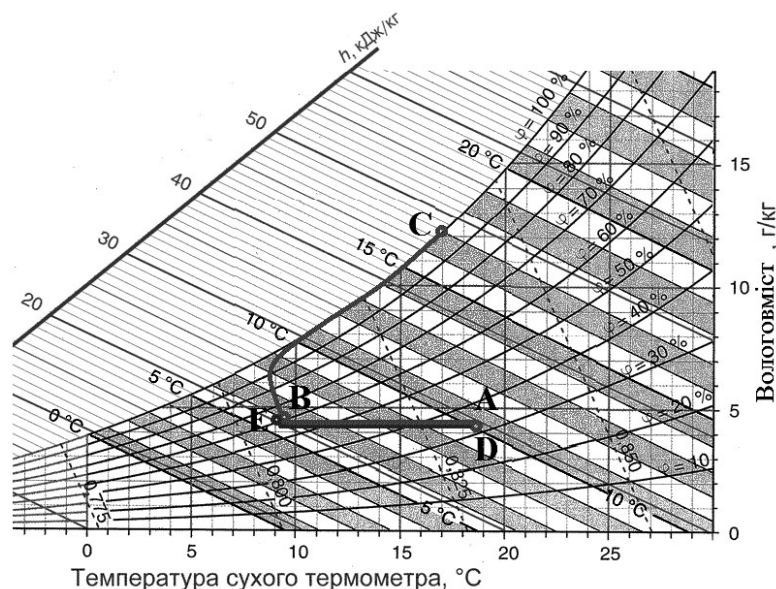


Рисунок 5 – Зміна параметрів повітря в каналах елементарної комірки з гідрофільним матеріалом – папір (дослід №5, Таблиця Б1)

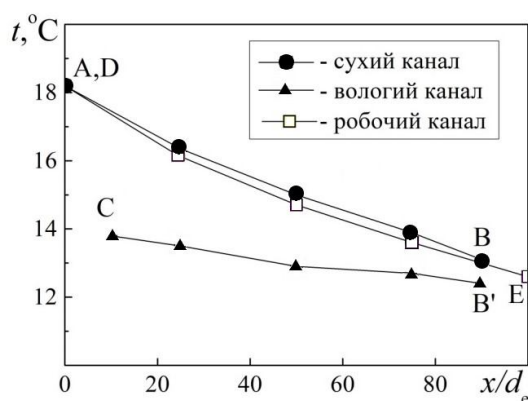


Рисунок 6 – Залежність температури повітря в каналах елементарної комірки від відносної поздовжньої координати. $w = 1,3$ м/с, $t_A = 18,2$ °C, $\phi_A = 35$ %; точки A, B, B', C, D, E відповідають точкам на схемі рис. 1

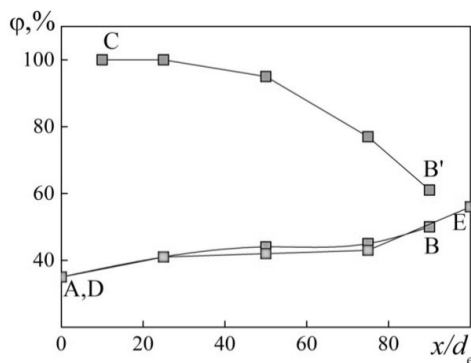


Рисунок 7 – Залежність відносної вологості повітря в каналах елементарної комірки від відносної поздовжньої координати. $w = 1,3$ м/с, $t_A = 18,2$ °C, $\phi_A = 35$ %; точки A, B, B', C, D, E відповідають точкам на схемі рис. 1

Термодинамічна ефективність

Термодинамічна ефективність елементарної комірки по М-циклу визначалась по температурі мокрого термометра (3) та по температурі точки роси (4).

$$\varepsilon_{\text{м.т.}} = \frac{t_A - t_E}{t_A - t_{\text{м.т.}}}; \quad (3)$$

$$\varepsilon_{\text{т.р.}} = \frac{t_A - t_E}{t_A - t_{\text{т.р.}}}. \quad (4)$$

Експериментальні дані по термодинамічній ефективності в залежності від числа Рейнольдса показані на рис. 8. Як видно із рисунка, термодинамічна ефективність комірки по М-циклу знижується із зростанням швидкості потоку. Причому, при $Re_d < 500$ ефективність по мокрому термометру перевищує одиницю, тобто температура вологого

потоків знижується до величини, меншої за $t_{\text{м.т.}}$. Але при проектуванні апарату охолодження повітря треба брати до уваги, що при малих швидкостях також низькою є витрата повітря, тобто необхідно знаходити оптимальний режим, який забезпечує максимальну холодопродуктивність.

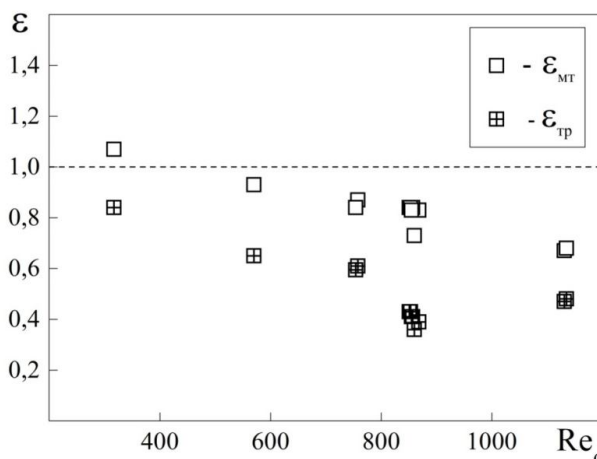


Рисунок 8 – Термодинамічна ефективність комірці по М циклу по мокрому термометру та по точці роси. $L/d_e = 100$

Методика розрахунку по ε -NTU методу та її верифікація

Розрахункове дослідження проводилося на базі модифікованого ε -NTU методу для розрахунку тепло- та масообміну в комірці по М-циклу. Ця методика дозволяє проводити розрахунки до температур, які знаходяться нижче температури мокрого термометра.

Схему триканальної тепломасообмінної комірці показано на рис. 9. Вона складається з сухого, вологого та робочого каналів. Зверху та знизу застосовано адіабатичні граничні умови.

При розрахунках будемо вважати, що температура та вологість сухого та вологого потоків в місті повороту, тобто на виході із сухого каналу та на вході у вологий канал дорівнюють один одному. Також вважаємо, що параметри потоків у сухому та робочому каналах є ідентичними. Це припущення, згідно даних математичного моделювання [9,10] виконується із досить високою точністю. В [9] моделювання проводилось за допомогою програмного пакету ANSYS FLUENT 14.0, а в [10] розв'язувалась повна система диференціальних рівнянь Нав'є – Стокса в двовимірній постановці методом кінцевих об'ємів на мові програмування FORTRAN.

Теплообмін сухого та робочого каналів з вологим каналом відбувається через одну стінку, протилежні стінки сухого та робочого каналів теплоізовані. Для діапазону швидкостей, який є характерним для комірок по М-циклу, має місце ламінарний режим. Також можна зазначити, що, оскільки температура стінки є близькою до температури мокрого термометра і змінюється в незначному інтервалі, можна прийняти, що теплообмін відбувається при постійній температурі стінки. Для стабілізованого теплообміну через одну стінку щільного каналу з відношенням $B/h > 10$ число Нуссельта для умови $T_w = \text{const}$ згідно [11] складає величину:

$$Nu = 4,86; \quad (5)$$

Для вологого каналу, який нагрівається через обидві стінки:

$$Nu = 7,54. \quad (6)$$

При розрахунках вважається, що має місце аналогія процесів тепло і масообміну. Це припущення є правомірним, оскільки для вологого повітря число Льюїса $Le = Pr/Pr_D \approx 1.0$. Таким чином, при розрахунках будемо вважати, що у вологому каналі $Nu = Nu_D$.

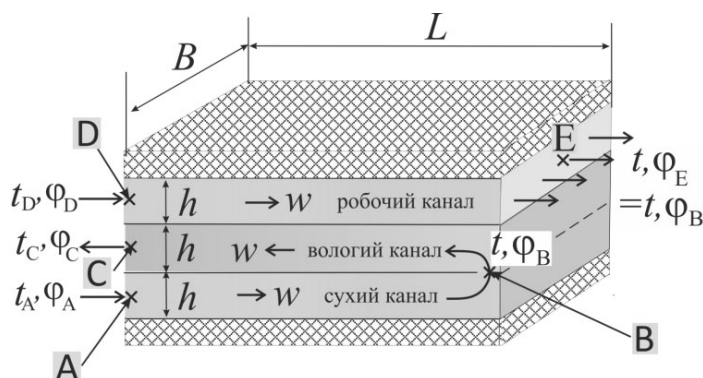


Рисунок 9 – Розрахункова схема тепломасообмінної комірки

Ефективність тепломасообміну комірки представляє собою відношення реального теплового потоку до максимального:

$$\varepsilon^* = \frac{q}{q_{\max}}. \quad (7)$$

Вона розраховується за допомогою аналітичного співвідношення для протитечійної схеми теплообміну [12] і адаптованого в [13] для тепло- та масообміну в комірці по М-циклу:

$$\varepsilon^* = \frac{1 - \exp[-NTU^* \cdot (1 - C_r)]}{1 - C_r \cdot \exp[-NTU^* (1 - C_r)]}. \quad (8)$$

У цьому співвідношенні: $NTU^* = \frac{k^* \cdot S}{C_{\min}}$ – модифіковане число одиниць переносу; S – поверхня теплообміну; $C_r = \frac{C_{\min}}{C_{\max}}$; $C_{\min} = \min(C_{\text{вол}}^*, C_{\text{сух}}^*)$; $C_{\max} = \max(C_{\text{вол}}^*, C_{\text{сух}}^*)$,

$C_{\text{вол}}^* = G_{\text{вол}}$, $C_{\text{сух}}^* = \frac{G_{\text{сух}} \cdot C_{p \text{ air}}}{a}$, a – нахил залежності ентальпії насиченого повітря від тем-

ператури, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; $k^* = \frac{1}{a \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{\delta}{\lambda} \right) + \frac{1}{\beta}}$ – модифікований коефіцієнт тепломасопереда-

чі, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; β – коефіцієнт масообміну, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$.

В даному методі розрахунку для сухого каналу в якості ентальпії використовується ентальпія насиченого повітря в її однозначній залежності від температури потоку, причому ця залежність використовується в лінеаризованому вигляді. Такий підхід застосовується тому, що інтервал температур між входом і виходом є досить вузьким, і це наближення не призводить до скільки-небудь значних похибок при розрахунку.

Для отримання значення нахилу залежності ентальпії насиченого повітря від температури в даній роботі було проведено обробку даних по ентальпії насиченого повітря за допомогою методу найменших квадратів. На рис. 10 показана залежність $h_s(t)$ та її лінійна інтерполяція в діапазоні температур 15...30 °C.

Лінія з максимальним відхиленням $\pm 4\%$ описується рівнянням:

$$h = -14800 + 3700 \cdot (t^\circ\text{C}). \quad (9)$$

Тобто $a = 3700 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})$. Для температур 10 °C та 35 °C відхилення цієї лінії від значення h_s складає 10 %, але для цих та інших температур, які не входять в інтервал 15...30 °C, можна зробити іншу інтерполяцію, яка буде мати менше відхилення. Тобто, при розрахунку потрібно враховувати робочий інтервал температур сухого каналу.

Також за допомогою методу найменших квадратів в роботі було отримано зворотну функцію $t(h_s)$ у вигляді поліному, яка є необхідною для розрахунку:

$$t = -2,06 + 0,478 \cdot h - 0,00181 \cdot h^2 + 2,858E-6 \cdot h^3. \quad (10)$$

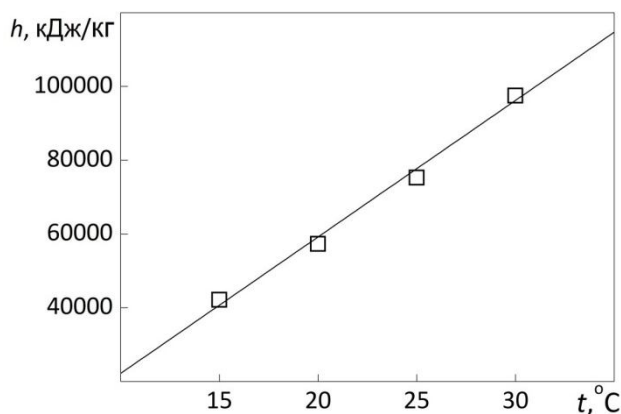


Рисунок 10 – Залежність ентальпії насиченого повітря від температури (символи) та її лінійна інтерполяція (лінія) в діапазоні 15...30 °C

Оскільки для схеми, що розглядається, параметри на вході у вологий канал є невідомими, розрахунок проводиться ітераційною процедурою, до збігу температури на виході із сухого каналу та на вході у вологий канал.

В даній методиці на виході із вологого каналу визначається ентальпія потоку, яка є функцією температури та вологості повітря. Для визначення цих параметрів проводився додатковий ітераційний розрахунок. Спочатку визначалася середня температура стінки мокрого каналу по співвідношенню:

$$\bar{t}_{wDE} = \bar{t}_{fDE} - \bar{q}_{DE} \cdot \left(\frac{1}{\alpha_{DE}} + \frac{\delta}{\lambda} \right). \quad (11)$$

Потім ітераційним методом визначалась температура потоку t_C на виході із мокрого каналу, і в кінцевому етапі – відносна вологість повітря φ_C . Необхідні для розрахунку теплофізичні параметри повітря та водяної пари брались із роботи [12].

Результати розрахунку

Для верифікації методики було проведено порівняння даних розрахунку триканальної комірки ε -NTU методом з даними робіт [9] та [10] (рис. 11). Для порівняння з даними [9] був проведений розрахунок з наступними геометричними параметрами: $L = 1,0$ м, $h = 0,003$ м, та $B = 1,0$ м. Температура повітря на вході t_A складала 25°C , 30°C та 35°C . Розрахунок проводився для двох значень вологовмісту на вході: $d_e = 0,008$ та $d_e = 0,012$.

Порівняння з даними [10] проводилось для наступних геометричних параметрів: $L = 0,3$ м, $h = 0,006$ м, та $B = 0,3$ м. Число Рейнольдса складало: $Re_d = 100$, параметри на вході $t_A = 30^\circ$, $\varphi_A = 30\%$.

Порівняння показало, що дані розрахунків ε -NTU методом перевищують дані комп'ютерного моделювання програмним пакетом ANSYS FLUENT 14.0 приблизно на 7% . Порівняння з даними [10] показує повний збіг при температурі $t_{iA} = 30^\circ$, а при $t_A = 20^\circ$ розбіжність по ефективності по мокрому термометру складає 10% , а по ефективності по точці роси – 19% . В цілому цей результат можна вважати прийнятним, враховуючи одномірність моделі та лінеаризацію функції $h_s(t)$, яка була застосована в методиці роботи [13].

Для порівняння з експериментальними даними, проводились розрахунки для параметрів комірки, які використовувались в даній роботі. Основні розміри комірки є наступними (див. рис. 9): $L = 1$ м; $h = 0,005$ м; $B = 0,4$ м. Режимні параметри потоку для розрахунку відповідали експериментам № 8–13, і були наступними: $t_A = 25\dots 26^\circ\text{C}$; $\varphi_A = 48\dots 50\%$. Діапазон швидкості потоку в каналах складав: $w = 0,5\dots 1,8$ м/с, а число Рейнольдса змінювалось від 300 до 1200.

Результати порівняння по температурі на виході із робочого каналу та по термодинамічній ефективності показані на рис. 12 та 13. Як видно із рисунків, має місце узгодженість розрахункових та експериментальних даних. Середня розбіжність експериментальних та розрахункових даних по ефективності складає $\pm 6\%$. Максимальна розбіжність має місце при невеликих числах Рейнольдса. Це можна пояснити більшою похибкою експериментального визначення швидкості потоку в нижній частині діапазону.

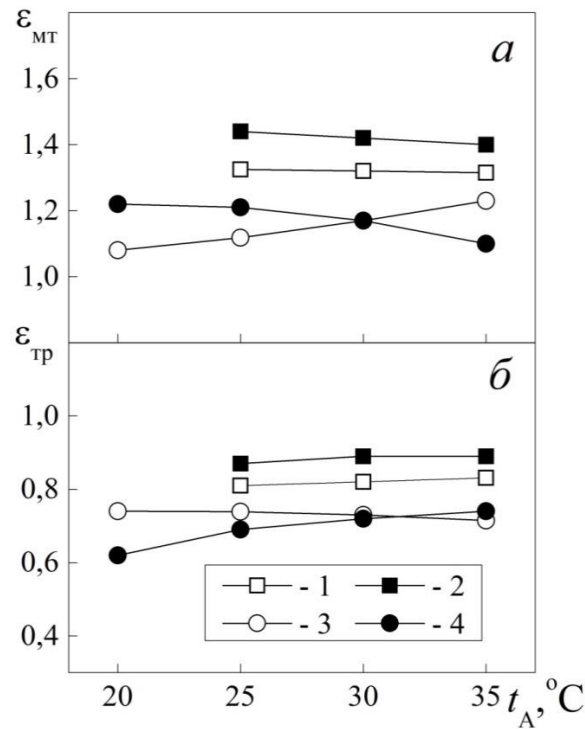


Рисунок 11 – Порівняння розрахункових даних по ефективності по мокрому термометру (а) та ефективності по точці роси (б) в залежності від температури потоку на вході
 1 – дані комп'ютерного моделювання [9] для $d_e = 0,008$ та $w = 1$ м/с; 2 – розрахунок комірки ϵ -NTU методом за методикою [13] для початкових умов роботи [9]; 3 – дані двовимірного розрахунку [10] для $\phi_A = 30\%$, $Re_d = 100$; 4 – розрахунок комірки ϵ -NTU методом за методикою [13] для початкових умов роботи [10]

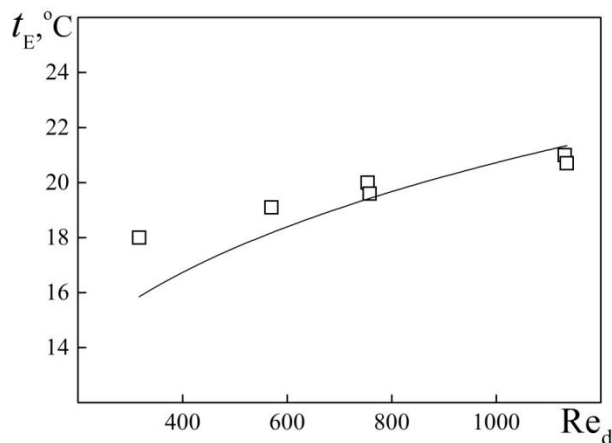


Рисунок 12 – Порівняння розрахункових та експериментальних даних по температурі потоку на виході із робочого каналу
 Символи – експеримент; лінія – розрахунок комірки ϵ -NTU методом за методикою [9]

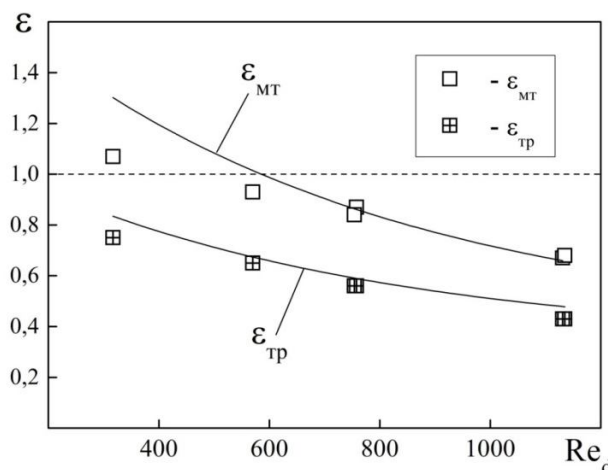


Рисунок 13 – Порівняння розрахункових та експериментальних даних по термодинамічній ефективності комірки по М-циклу

Символи – експеримент; лінії – розрахунок комірки по ϵ -NTU методу за методикою [9]

Вплив різних факторів на термодинамічну ефективність комірки

Довжина комірки

На термодинамічну ефективність комірки по М-циклу впливає багато факторів: геометрія (висота та довжина каналів), якість матеріалів (капілярні властивості, теплопровідність), початкові умови (температура та вологість повітря на вході в комірку), режимні фактори (швидкість потоку, число Рейнольдса в каналі, інтенсифікація теплообміну в сухому та робочому каналах).

Довжина комірки є важливим чинником у розробці апарату охолодження повітря, оскільки вона впливає на гідравлічний опір, і її надмірне значення суттєво погіршує теплогідравлічні властивості апарату. Тому було проведено розрахунки впливу довжини комірки на термодинамічну ефективність. Розрахунки проводились для геометрії комірки, застосованої в експериментальних дослідженнях даної роботи. Основні розміри комірки були наступними (див. рис. 9): $h = 0,005$ м; $B = 0,4$ м. Розрахунки проводились для двох значень числа Рейнольдса: $Re_d = 200$ ($w = 0,325$ м/с) та $Re_d = 800$ ($w = 1,3$ м/с). Початкові умови: $t_A = 30$ °С; $\phi_A = 30$ %.

Розрахунки впливу довжини комірки на термодинамічну ефективність проводились для діапазону довжини $L = 0,3 \dots 10$ м ($L/d_e = 30 \dots 1000$). Дані розрахунку наведено на рис. 14.

Як видно із рисунку, для варіанту $Re_d = 200$ процес практично завершується при $L/d_e = 200$ ($L = 2$ м); при $L/d_e = 100$ $\epsilon_{TP} = 0,9$. Для варіанту $Re_d = 800$ процес завершується при $L/d_e = 600$. Для ефективності по мокрому термометру асимптотичне значення приблизно дорівнює 1,6.

Аналізуючи результати розрахунку, можна відзначити, що для варіанту $Re_d = 200$ підвищення ϵ_{TP} на 4 % з 86 % до 90 % призводить до збільшення довжини комірки (а, значить, об'єму і ваги) на 20%. А підвищення ϵ_{TP} на ті ж 4 % з 90 % до 94 % збільшує довжину вже на 30 %. Тобто, прагнення досягти високої термодинамічної ефективності (в діапазоні $\epsilon_{TP} = 86 \dots 94$ %) суттєво збільшує габарити і вагу апарату.

Окрім цього, збільшення довжини призводить до збільшення витрат на прокачку теплоносія.

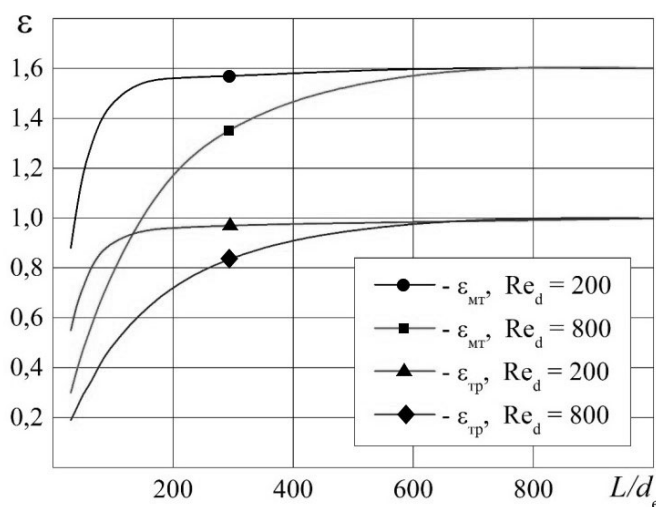


Рисунок 14 – Залежність термодинамічної ефективності по мокрому термометру та по точці роси від безрозмірної поздовжньої координати. $t_{in} = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\phi_{in} = 30\%$

Інтенсифікація теплообміну в сухому та робочому каналах

Застосування інтенсифікації теплообміну в сухому і робочому каналах призводить до підвищення термодинамічної ефективності, оскільки збільшує коефіцієнт теплопередачі між сухим /робочим каналами та вологим каналом.

Розрахунки впливу фактору інтенсифікації теплообміну в сухому та робочому каналах на термодинамічну ефективність проводились для довжини комірки $L = 0,5\text{ м}$ та для двох значень числа Рейнольдса: $Re_d = 200$ та $Re_d = 800$. Фактор інтенсифікації теплообміну задавався в діапазоні $k_i = 1,0 \dots 2,2$.

Розрахунки показали, що при однаковому значенні числа Рейнольдса фактори підвищення ефективності по мокрому термометру та точці роси практично співпадають. Дані розрахунку для підвищення термодинамічної ефективності по точці роси наведено на рис. 15. Як видно із рисунку, при збільшенні числа Рейнольдса вплив інтенсифікації стає значно сильнішим. Так, при $k_i = 1,5$ для варіанту $Re_d = 200$ термодинамічна ефективність зростає на 14 %, а при $Re_d = 800$ – на 28 %.

Відносна вологість повітря на вході

Важливим чинником, який впливає на параметри комірки по М-циклу, є відносна вологість повітря на вході. На рис. 16 показані залежності температури потоку на виході із робочого каналу та термодинамічної ефективності по точці роси від відносної вологості повітря на вході в комірку при $t_A = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Як видно з рисунку, залежності ефективності від відносної вологості повітря на вході мають максимум, причому зі збільшенням числа Рейнольдса він зміщується в сторону більших значень відносної вологості повітря. Аналогічний характер залежності має місце в роботі [10]. При $Re_d = 200$ максимальне значення ефективності по точці ро-

си складає приблизно 0,8. Як і слід було очікувати, при високих значеннях відносної вологості повітря на вході охолодження повітря у робочому каналі мінімальне.

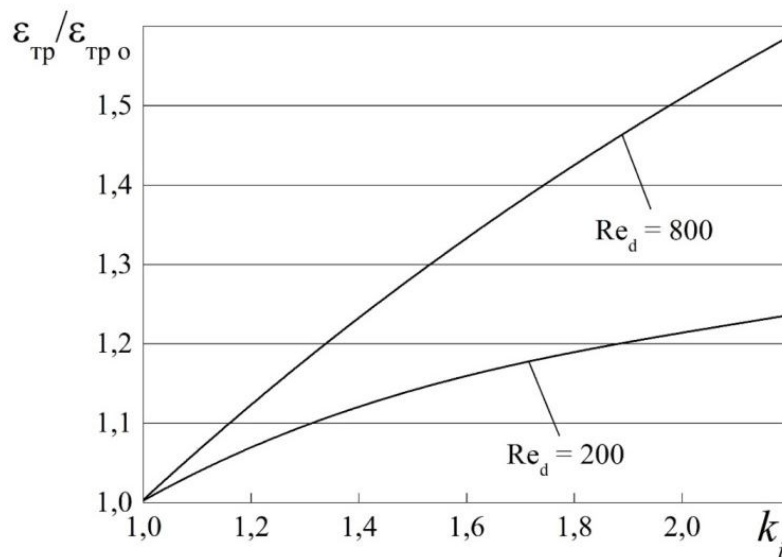


Рисунок 15 – Вплив фактору інтенсифікації теплообміну в сухому і робочому каналах на термодинамічну ефективність по точці роси. $t_A = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\varphi_A = 30\%$

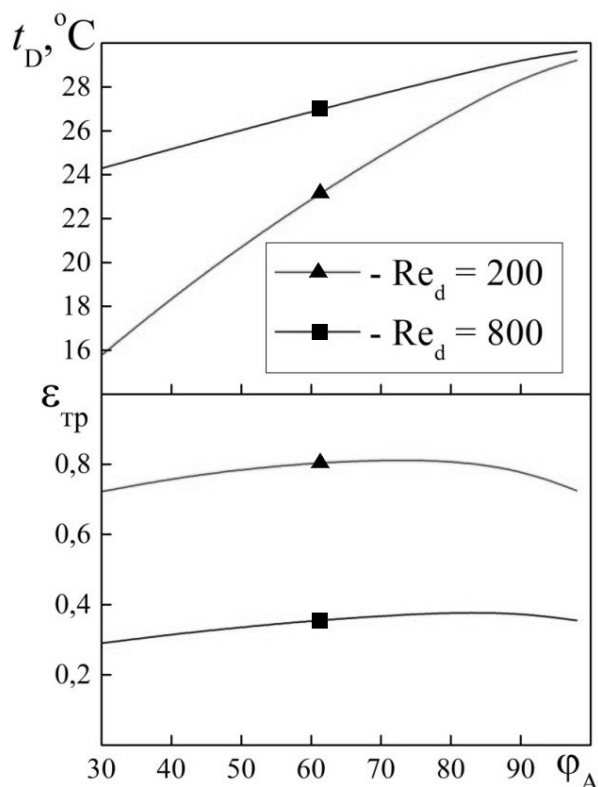


Рисунок 16 – Залежність температури потоку на виході із робочого каналу та термодинамічної ефективності по точці роси від відносної вологості повітря на вході в комірку;
 $L = 0,5\text{ м}$; $t_A = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$

Висновки

В широкому діапазоні змінення числа Рейнольдса 200...1200, температури 16...30 °C, відносної вологості повітря 30...50 % виконано експериментальне та розрахункове дослідження тепло- та масообміну в новій елементарній комірці, що працює по М-циклу. Розрахункове дослідження виконано за допомогою модифікованого ε -NTU метода.

Отримані нові експериментальні дані та закономірності по локальному та середньому тепло- та масообміну в новій елементарній комірці, що працює по М-циклу. Показано, що значення температури та відносної вологості повітря у сухому та робочому каналах практично співпадають. Термодинамічна ефективність комірки знижується при збільшенні числа Рейнольдса. При $Re_d < 500$ термодинамічна ефективність по мокрому термометру перевищує одиницю, тобто температура вологого потоку знижується до величини менше температури мокрого термометру.

Проведено верифікацію розрахункового метода порівнянням з даними комп'ютерного моделювання у тривимірній та двовимірній постановках, також виконано порівняння з результатами виконаних експериментів, яке показало, що середня розбіжність складає $\pm 6\%$.

За результатами розрахункових досліджень визначено вплив довжини комірки на термодинамічну ефективність. Показано, що в діапазоні зміни термодинамічної ефективності 86...94 % підвищення ефективності на 1 % призводить до збільшення довжини комірки на 7 %.

Розрахунки впливу фактору інтенсифікації теплообміну в сухому та робочому каналах на термодинамічну ефективність показали, що при однаковому значенні числа Рейнольдса фактори підвищення ефективності по мокрому термометру та точці роси практично співпадають. При збільшенні числа Рейнольдса вплив інтенсифікації стає значно сильнішим. Для значення фактору інтенсифікації 1,5 при $Re_d = 200$ термодинамічна ефективність зростає на 14 %, а при $Re_d = 800$ – на 28 %.

Залежність термодинамічної ефективності комірки по точці роси від відносної вологості повітря на вході мають максимум, який зі збільшенням числа Рейнольдса зміщується в сторону більших значень відносної вологості повітря.

У цілому на термодинамічну ефективність комірки по М-циклу впливає багато факторів: геометрія (висота та довжина каналів), якість матеріалів (капілярні властивості, теплопровідність), початкові умови (температура та вологість повітря на вході в комірку), режимні фактори (швидкість потоку, число Рейнольдса в каналі, інтенсифікація теплообміну в сухому та робочому каналах).

Література

1. Beccali M., Cellura M., Lo Brano V., Marvuglia A. Short-term prediction of household electricity consumption: Assessing weather sensitivity in a Mediterranean area // Renewable and Sustainable Energy Reviews Volume 12, Issue 8, October 2008, pp. 2040–2065. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.04.010>.

2. Izquierdo M., Moreno-Rodríguez A., González-Gil A., García-Hernando N. Air conditioning in the region of Madrid, Spain: An approach to electricity consumption,

economics and CO₂ emissions // *Energy*, Volume 36, Issue 3, 2011, pp. 1630–1639. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.12.068>.

3. Mahmood M.H., Sultan M., Miyazaki T., Koyama S., Maisotsenko V.S. Overview of the Maisotsenko cycle – A way towards dew point evaporative cooling // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 66, 2016, pp. 537–555. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.08.022>.

4. Халатов А.А. Термодинамічний цикл Майсоценка і перспективи його застосування в Україні / А.А. Халатов, І.М. Карп, Б.В. Ісаков // *Вісник Національної академії наук України*. – 2013. – №2. – С. 38–49.

5. Wani C., Ghodke S., Shrivastava C. A review on potential of Maisotsenko cycle in energy saving applications using evaporative cooling // *Int. J. Adv. Res. Sci. Eng. Technol.* – 2012. – V. 1, N 1. – P. 15–20.

6. Galiskan H., Hepbasli A., Dincer I., Maisotsenko V. Thermodynamic performance assessment of a novel air cooling cycle: Maisotsenko cycle // *Int. J. Refrig.* – 2011. – V. 34, N 4. – P. 980–990.

7. Gillan L., Maisotsenko V. Maisotsenko open cycle used for gas turbine power generation // *Proc. ASME Turbo Expo 2003* (June 16–19, 2003, Atlanta, USA). – P. 75–84.

8. Maisotsenko V., Gillan L., Kozlov A. The Maisotsenko cycle for power generation, waste energy recovery, and water reclamation // *Proc. Clean Energy Supercluster Forum* (October 25, 2010, Fort Collins, USA) – 41 p.

9. Cui X., K.J. Chua R.J., Yang W.M., Ng K.C., Thu K., Nguyen V.T. Study in the performance of an improved dew-point evaporative design for cooling application. 2014. *Applied Thermal Engineering*, V.63, P. 624–633.

10. Терехов В.И., Горбачев М.В., Кхафаджи Х.К. Исследование схем охлаждения потоков воздуха в ячейках косвенно-испарительного типа. Труды XV Минского международного форума по тепло- и массообмену. 2016. Минск, ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси. CD-ROM. Докл. № 2–24, 6 с.

11. Rohsenow W.M., Hartnett J.P., Young I. Cho. Handbook of heat transfer. 1998. McGraw-Hill, 1344 p.

12. Schmidt F., Henderson R., Wolgemuth C. Introduction to Thermal Sciences. New York, John Wiley & Sons. – 1984. – 445 p.

13. Hasan A. Going below the wet-bulb temperature by indirect evaporative cooling: Analysis using a modified e-NTU method. 2012. *Applied Energy*, V.89, P. 237–245.

Bibliography (transliterated)

1. Beccali M., Cellura M., Lo Brano V., Marvuglia A. Short-term prediction of household electricity consumption: Assessing weather sensitivity in a Mediterranean area // *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Volume 12, Issue 8, October 2008, pp. 2040–2065. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.04.010>.

2. Izquierdo M., Moreno-Rodríguez A., González-Gil A., García-Hernando N. Air conditioning in the region of Madrid, Spain: An approach to electricity consumption, economics and CO₂ emissions // *Energy*, Volume 36, Issue 3, 2011, pp. 1630–1639. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.12.068>.

3. Mahmood M.H, Sultan M., Miyazaki T., Koyama S., Maisotsenko V.S. Overview of the Maisotsenko cycle – A way towards dew point evaporative cooling // Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 66, 2016, pp. 537-555. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.08.022>.
4. Khalatov A.A. Termodinamichniy tsykl Maisotsenka i perspektyvy yoho zastosuvannya v Ukraini / A.A. Khalatov, I.M. Karp, B.V. Isakov // Visnyk Natsionalnoi akademii nauk Ukrainy. – 2013. – №2. – P. 38–49.
5. Wani C., Ghodke S., Shrivastava C. A review on potential of Maisotsenko cycle in energy saving applications using evaporative cooling // Int. J. Adv. Res. Sci. Eng. Technol. – 2012. – V. 1, N 1. – P. 15–20.
6. Galiskan H., Hepbasli A., Dincer I., Maisotsenko V. Thermodynamic performance assessment of a novel air cooling cycle: Maisotsenko cycle // Int. J. Refrig. – 2011. – V. 34, N 4. – P. 980–990.
7. Gillan L., Maisotsenko V. Maisotsenko open cycle used for gas turbine power generation // Proc. ASME Turbo Expo 2003 (June 16–19, 2003, Atlanta, USA). – P. 75–84.
8. Maisotsenko V., Gillan L., Kozlov A. The Maisotsenko cycle for power generation, waste energy recovery, and water reclamation // Proc. Clean Energy Supercluster Forum (October 25, 2010, Fort Collins, USA) – 41 p.
9. Cui X., K.J. Chua R.J., Yang W.M., Ng K.C., Thu K., Nguyen V.T. Study in the performance of an improved dew-point evaporative design for cooling application. 2014. Applied Thermal Engineering, V.63, P. 624–633.
10. Terekhov V.Y., Horbachev M.V., Kkhafadzhy Kh.K. Yssledovanye skhem okhlazhdeniya potokov vozdukha v yacheikakh kosvenno-ysparytel'nogo typu. Trudy XV Mynskoho mezhdunarodnoho foruma po teplo- y massoobmenu. 2016. Mynsk, YTMO ym. A.V. Lykova NAN Belarusy. CD-ROM. Dokl. № 2–24, 6 p.
11. Rohsenow W.M., Hartnett J.P., Young I. Cho. Handbook of heat transfer. 1998. McGraw-Hill, 1344 p.
12. Schmidt F., Henderson R., Wolgemuth C. Introduction to Thermal Sciences. New York, John Wiley & Sons. – 1984. – 445 p.
13. Hasan A. Going below the wet-bulb temperature by indirect evaporative cooling: Analysis using a modified e-NTU method. 2012. Applied Energy, V.89, P. 237–245.

УДК 66.045.1

Ступак О.С. докт. філософ., Доник Т.В., канд. техн. наук.,
Халатов А.А., академік НАН України

ВПЛИВ РІЗНОМАНІТНИХ ФАКТОРІВ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ЦИКЛУ МАЙСОЦЕНКА

Важливою проблемою теплоенергетики є значні витрати енергоресурсів при кондиціонування. Тому велике значення набувають енергоефективні системи холодопостачання на основі поновлювальних джерел енергії та випарного охолодження повітря, а також системи кондиціонування за циклом Майсоценка з використанням

психрометричної енергії оточуючого середовища. В даній роботі представлені результати експериментального та розрахункового дослідження впливу різноманітних факторів на ефективність непрямого випарного тепломасообмінного апарату за М-циклом на базі нової елементарної комірки.

Для експериментального дослідження був розроблений експериментальний стенд тепломасообмінного апарату з вертикально розташованими пластинчастими каналами. Експериментальні дослідження тепло- та масообміну в новій елементарній комірці проводились в широкому діапазоні числа Рейнольдса 200...1200, температури 16...30 °С, відносної вологості повітря 30...50 %. Розрахункове дослідження виконано за допомогою модифікованого ε -NTU методу. Дослідження показали, що термодинамічна ефективність по мокрому термометру при числі Рейнольдса нижче 500 перевищувала одиницю. За результатами розрахункових досліджень визначено вплив довжини комірки та інтенсифікації поверхні сухих каналів на термодинамічну ефективність. Показано, що вплив зміни термодинамічної ефективності в діапазоні 86...94 % підвищення ефективності на 1% призводить до збільшення довжини комірки на 7 %. Значення фактору інтенсифікації зростає із зростання режиму течії повітря, так при збільшенні поверхні тепломасообміну на 50% та числі Рейнольдса 200 термодинамічна ефективність зростає на 14%, а при числі Рейнольдса 800 – на 28 %. Залежність термодинамічної ефективності комірки по точці роси від відносної вологості повітря на вході мають максимум, який зі збільшенням числа Рейнольдса зміщується в сторону більших значень відносної вологості повітря.

На відміну від традиційних пристроїв кондиціонування повітря, тепломасообмінний апарат на базі М-циклу не використовує парокомпресійний цикл, тому затрати енергії йдуть тільки на роботу вентилятора для прокачування повітря, що являється більш екологічним та енергоефективним способом кондиціонування приміщень.

Ключові слова: тепломасообмінний апарат, непряме випарне охолодження, цикл Майсоценка, кондиціонування, нові енергоефективні технології.

Ступак О.С., докт. філософ., Доник Т.В., канд. техн. наук,
Халатов А.А., академик НАН України

ВЛИЯНИЕ РАЗНООБРАЗНЫХ ФАКТОРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЦИКЛА МАЙСОЦЕНКА

Важной проблемой теплоэнергетики является значительный расход энергоресурсов при кондиционировании. Поэтому большое значение приобретают энергоэффективные системы холодоснабжения на основе возобновляемых источников энергии и испарительного охлаждения воздуха, а также системы кондиционирования по циклу Майсоценка с использованием психрометрической энергии окружающей среды. В данной работе представлены результаты экспериментального и расчетного исследования влияния различных факторов на эффективность косвенного испарительного тепломассообменного аппарата по М-циклу на основе новой

елементарной ячейки.

Для экспериментального исследования разработан экспериментальный стенд тепломассообменного аппарата с вертикально расположенными пластинчатыми каналами. Экспериментальные исследования тепло- и массообмена в новой элементарной ячейке проводились в широком диапазоне числа Рейнольдса 200...1200, температуры 16...30 °С, относительной влажности воздуха 30...50 %. Расчетное исследование выполнено с помощью модифицированного ϵ -NTU метода. Исследования показали, что термодинамическая эффективность по мокрому термометру при числе Рейнольдса ниже 500 превышала единицу. По результатам расчетных исследований определено влияние длины ячейки и интенсификации поверхности сухих каналов на термодинамическую эффективность. Показано, что влияние изменения термодинамической эффективности в диапазоне 86...94 % повышения эффективности на 1 % приводит к увеличению длины ячейки на 7 %. Значение фактора интенсификации возрастает из роста режима течения воздуха, так при увеличении поверхности тепломассообмена на 50 % и Рейнольдса 200 термодинамическая эффективность возрастает на 14 %, а при числе Рейнольдса 800 – на 28 %. Зависимость термодинамической эффективности ячейки по точке росы от относительной влажности воздуха на входе имеют максимум, с увеличением числа Рейнольдса смещается в сторону больших значений относительной влажности воздуха.

В отличие от традиционных устройств кондиционирования воздуха, тепломассообменный аппарат на базе М-цикла не использует парокомпрессионный цикл, поэтому затраты энергии идут только на работу вентилятора для прокачки воздуха, что является более экологичным и энергоэффективным способом кондиционирования помещений.

Ключевые слова: тепломассообменный аппарат, косвенно-испарительное охлаждение, цикл Майсоценка, кондиционирование, новые энергоэффективные технологии.

Stupak Oleg, Donik Tetyana, Khalatov Artem

THE INFLUENCE OF DIFFERENT FACTORS ON THE MAISOTSENKO CYCLE EFFECTIVENESS

An important problem in the heat industry is the significant cost of energy resources for air conditioning. Therefore, energy-efficient refrigeration systems based on renewable energy sources and evaporative air cooling, as well as air-conditioning systems according to the Maisotsenko cycle using psychrometric energy of the environment are of great importance. This paper presents the results of experimental and numerical research of the influence of various factors on the efficiency of indirect evaporative heat and mass transfer apparatus on the M-cycle on the basis of a new unit cell.

An experimental stand of a heat and mass transfer apparatus with vertically arranged plate channels was developed for experimental research. Experimental studies of heat and mass transfer in the new unit cell were conducted in a wide range of Reynolds numbers 200...1200, temperature 16... 30 °С, relative humidity 30... 50 %. The calculated study was

performed using a modified ε -NTU method. Studies have shown that the thermodynamic efficiency of a wet bulb thermometer at a Reynolds number below 500 exceeded one. According to the results of computational studies, the influence of cell length and surface intensification of dry channels on thermodynamic efficiency was determined. Shown the effect of changes in thermodynamic efficiency in the range of 86...94 % increase in efficiency by 1 % leads to an increase in cell length by 7 %. The value of the enhancement factor increases with increasing air flow regime, so when the heat and mass transfer surface area increases by 50 % and the Reynolds number 200, the thermodynamic efficiency increases by 14 %, and with the Reynolds number 800 – by 28 %. The dependence of the thermodynamic efficiency of the cells at the dew point on the relative humidity of the inlet air have a maximum, which with increasing Reynolds number shifts toward larger values of relative humidity.

Unlike traditional air conditioning devices, the M-cycle heat and mass exchanger does not use a steam compression cycle, so energy costs are spent only on the operation of the fan to pump air, which is a more environmentally friendly and energy efficient way of air conditioning.

Keywords: heat and mass exchanger, indirect evaporative cooling, Maysotsenko cycle, air conditioning, new energy efficient technologies.

Ведь В.Є., д.техн.н., професор, Миронов А.М., к.техн.н., доцент,
Ільченко М.В., к.техн.н., доцент, Горбунов К.О., к.техн.н., професор,
Пономаренко Г.В., к.техн.н., доцент, Скларов І.С., студент

ПІНЧ-ІНТЕГРАЦІЙНА ОПТИМІЗАЦІЯ ТЕПЛООБМІННОЇ МЕРЕЖІ ПРОЦЕСУ КОНЦЕНТРУВАННЯ ГІДРОЛІЗНОЇ СІРЧАНОЇ КИСЛОТИ

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", Харків

Ключові слова: пінч-аналіз, пінч-інтеграція, інтеграція процесів, упарювання, сірчана кислота, концентрування, енергозбереження, енергоефективність.

Питання енергозбереження на великих промислових підприємствах є одними з найбільш гострих. В умовах необхідності економії паливно-енергетичних ресурсів, спричинених високими закупівельними цінами на енергоносії, та орієнтованістю на тип виробництва, який підпадає під принципи сталого розвитку промислової економіки, кожен заощаджений кіловат енергії набуває особливої ваги. Досвід дослідників з країн Близького сходу [1, 2], Європи [3, 4], Китаю [5, 6] та інших держав [7, 8] підтверджує необхідність у пошуку шляхів підвищення ефективності агрегатів, робота яких безпосередньо пов'язана з використанням теплової енергії. При цьому в означених роботах відзначається домінуючий вплив альтернативної енергетики, яка повинна певним чином вбудовуватися до існуючих технологічних схем виробництв у різних галузях. Наразі для української промисловості актуальним, втілюваним є дещо більш консервативний шлях – пряма безпосередня кількісна економія енергоносіїв, яка б не шкодила якісним показникам підприємства. І методика для її реалізації на сьогодні є досить відомою – це інтеграція процесів. Роботи у цій галузі [9–11] вже понад 20 років підтверджують високу ефективність, яка поєднується із усіма вказаними цілями. Використання пінч-аналізу як одного з ключових серед усієї палітри методів інтеграції хіміко-технологічних процесів дозволяє розробляти альтернативні проекти реконструкції теплових мереж виробництв досить швидко, з високою точністю, із дотриманням умови невторчання до технологічного циклу та без попередніх фізичного макетування чи випробувань.

Загальновідомо, що одними з найбільш енергоємних виробничих процесів є основні етапи хіміко-технологічної обробки речовин, зокрема упарювання розчинів та дистиляція. Цим питанням станом на сьогоднішній день присвячено чимало наукових досліджень – починаючи від традиційного та фундаментального підходу до вирішення проблеми – і до найбільш сучасних, із побудовою динамічних [12] та симуляційних [13] моделей. Майже щороку дедалі більше фахівців починають розглядати процес заощадження різних видів енергії як комплексний, здатний поєднати у собі консервативні технічні рішення та новітні розрахункові можливості – у першу чергу задля забезпечення якості та підвищення ступеню оптимізації кінцевого рішення. Окремі науковці [14] прямо закликають до спільного застосування заходів теплової інтеграції технологічних процесів та оптимізації схем теплообмінних мереж у процесах екстрагування речовин. Як показано у роботі [15], навіть енергоспоживання більш складних у розділенні рідинних систем може бути вдосконалене при застосуванні методів, які орієнтовані на конкретні цільові значення – рекуперацію теплової енергії та економію первинного палива. При цьому супутнє вирішується ціла низка екологічних проблем.

Інтеграція процесів у цілому, і пінч-аналіз зокрема відкривають надзвичайні за розмахом можливості для заощадження енергії у процесах упарювання речовин. Рамки наведеного нижче розрахункового дослідження обмежують промислову ділянку масштабами процесу концентрування гідролізної сірчаної кислоти (ГСК), яке, згідно технології, відбувається за допомогою чотирьох випарних апаратів. На рисунку 1 представлена принципова технологічна схема досліджуваного переробного підприємства.

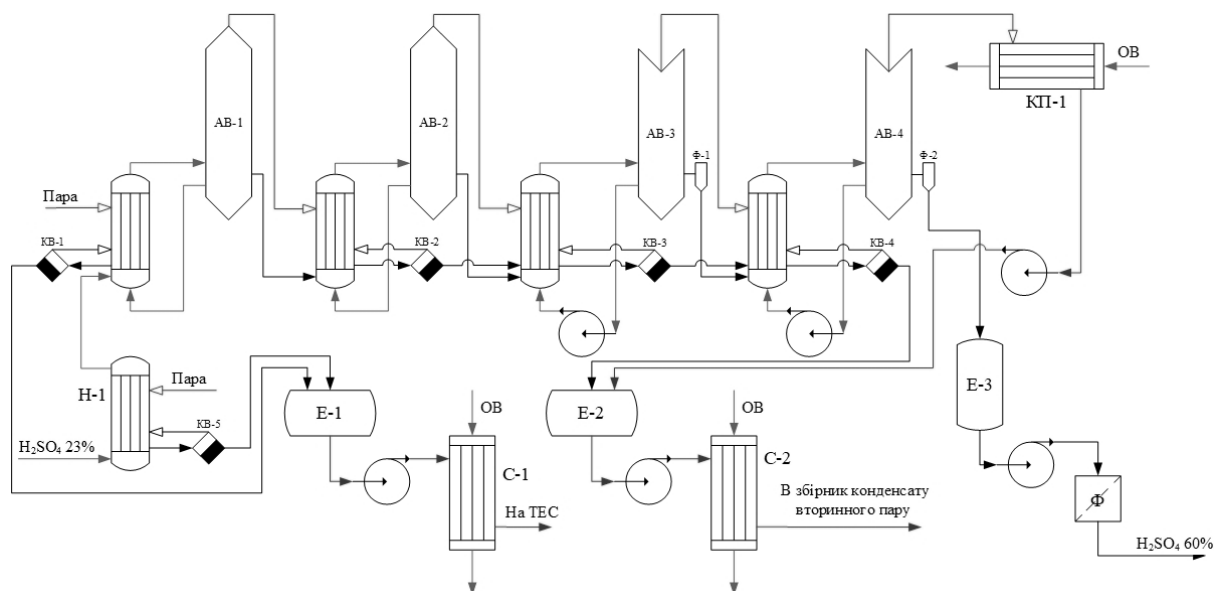


Рисунок 1 – Принципова технологічна схема концентрування ГСК

Установка призначена для концентрування гідролізної сірчаної кислоти з отриманням залізного купоросу. У технічному проекті ухвалені рішення, які при дотриманні параметрів грючої пари, вихідного розчину та технічної води, наведених у вихідних даних, забезпечують проектну продуктивність, надійність та довговічність роботи установки. До основи розробки проекту покладено результати лабораторних досліджень, інформацію про способи утилізації ГСК, про роботу діючих установок з переробки ГСК. Для даної стадії виробництва прийнято чотирьохкорпусний випарний апарат. Така кількість корпусів випарної установки прийнята з умовами максимального використання тепла грючої пари. Перші два апарати працюють з природною циркуляцією розчину, два наступних – з примусовою циркуляцією, що пов'язано з виділенням твердої фази у третьому та четвертому корпусах. Установка призначена для концентрування гідролізної кислоти до 60 % H_2SO_4 та виділення з неї домішок у вигляді твердої фази.

Гідролізна кислота підігрівается у нагрівачі і надходить у випарний апарат АВ1 чотирьохкорпусної випарної установки. Проходячи послідовно по випарним апаратам від першого до четвертого, розчин упарюється, концентрація сірчаної кислоти підвищується до 60%, при цьому розчинені сульфати (Fe, Al, Mg, Mn, V) виділяються у вигляді твердої фази. Новоутворена суспензія сульфатів у упареній сірчаній кислоті збирається у ємності Е3, а потім насосами подається в установку фільтрування і виходить з установки як кінцевий продукт.

Грюча камера апарату АВ1 обігрівається парою, що надходить з ТЕЦ. Конденсат з грючої камери апарату АВ1 виводиться через конденсатовідвідник KB1, та подається до ємності Е1, звідки насосом через охолоджувач повертається на ТЕЦ. Вторинна

пара з апарату АВ1 використовується для обігріву грійної камери апарату АВ2, вторинна пара з апарату АВ2 використовується для обігріву грійної камери апарату АВ3, вторинна пара з апарату АВ3 використовується для обігріву грійної камери апарату АВ4, вторинна пара з апарату АВ4 конденсується у конденсаторі КП1, після чого збирається до ємності Е2. Конденсат вторинної пари з грійної камери апарату АВ-3 також збирається у ємності Е3, відкачується насосом та охолоджується у охолоджувачі С1 для подальшого використання у технологічному процесі.

У період пуску установок для створення вакууму у системі використовуються водокільцевий вакуум-насос ВВН1. Після виходу на режим пароежекторний вакуум-насос НВЕ1 та водокільцевий вакуум-насоси ВВН1 вимикаються.

У пінч-аналізі кожен процес, який піддається оптимізації, прийнято розглядати у якості сукупності холодних та гарячих потоків. Перелік потоків, обраних для інтеграції, наведено у таблиці 1 (використані наступні позначення: T_s – температура постачання, °С; T_T – цільова температура, °С; G – масова витрата, кг/год; CP – потокова теплоємність, кВт/°С; r – питома теплота пароутворення, Дж/кг; ΔH – потокова ентальпія).

Таблиця 1 – Потокові дані технологічної схеми

№	Назва потоку	Тип	T_s	T_T	G	CP	r	ΔH
1	Конденсат грійної пари	гар	179	90	2,76	11,95		1063,50
2	Вторинна пара з АВ-1	гар	147	147	2,16		1575,11	3396,11
3	Вторинна пара з АВ-2	гар	119	119	1,83		1765,84	3231,99
4	Вторинна пара з АВ-3	гар	90	90	1,61		2400,42	3859,81
5	Вторинна пара з АВ-4	гар	40	40	1,62		2406,68	3902,84
6	Конденсат вторинної пари	гар	89	40	7,22	30,38		1488,59
7	Гідролізна H_2SO_4 , 23%	хол	9	139	12,72	41,76		5428,26
8	Сірчана кислота 26%	хол	155	155	12,72		462,43	5879,85
9	Сірчана кислота 34%	хол	132	132	10,56		321,63	3396,11
10	Сірчана кислота 43,4%	хол	108	108	8,73		370,27	3231,99
11	Сірчана кислота 60%	хол	75	75	7,22		534,77	3859,81

За наведеними у таблиці 1 даними сформовано сіткову діаграму – рисунок 2. Згідно розрахунків, наявна рекуперація теплової енергії становить $Q_{REC} = 10487,91$ кВт.

Виходячи з даних табл. 1 та відомого значення рекуперації, побудовано складові криві, які являють собою графічний опис системи, розміщений на температурно-ентальпійній діаграмі – рисунок 3. За ними визначено, що існуюча мережа теплообміну працює за мінімальної різниці температур, що дорівнює $\Delta T_{min} = 39$ °С. При цьому величина гарячих утиліт (зовнішніх енергоносіїв) складає $Q_{Hmin} = 11308,11$ кВт, а холодних (зовнішніх холодоагентів) – $Q_{Cmin} = 6454,93$ кВт.

Для проекту реконструкції встановлено нову $\Delta T_{min}=10$ °С та знову побудовано складові криві – рисунок 4. Згідно обчислень отримано цільові енергетичні значення для холодних та гарячих утиліт: $Q_{Hmin} = 7879,15$ кВт та $Q_{Cmin} = 3025,97$ кВт. Максимальна потужність рекуперації складає $Q_{REC} = 13916,87$ кВт. Точку пінча локалізовано на температурах $T_{Hпінч} = 40$ °С для гарячих та $T_{Cпінч} = 30$ °С для холодних потоків.

При проектуванні мережі теплообміну початкову систему розділено на дві підсистеми: вище пінча та нижче пінча. У зоні поблизу пінча діють найменші рушійні си-

ли теплопередачі, що робить її найбільш складною областю для розміщення рекуперативних теплообмінних апаратів. Проектування оптимізованої мережі теплообмінників починалося у точці пінча, із поступовим віддаленням від нього.

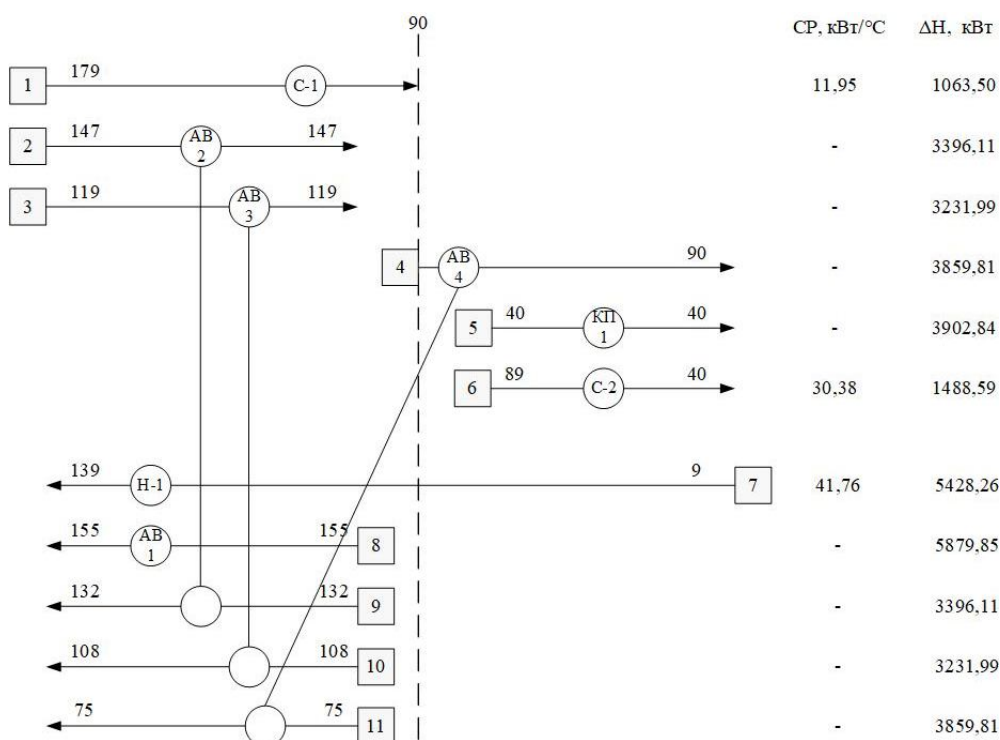


Рисунок 2 – Сіткова діаграма існуючої мережі теплообмінних апаратів з лінією пінча

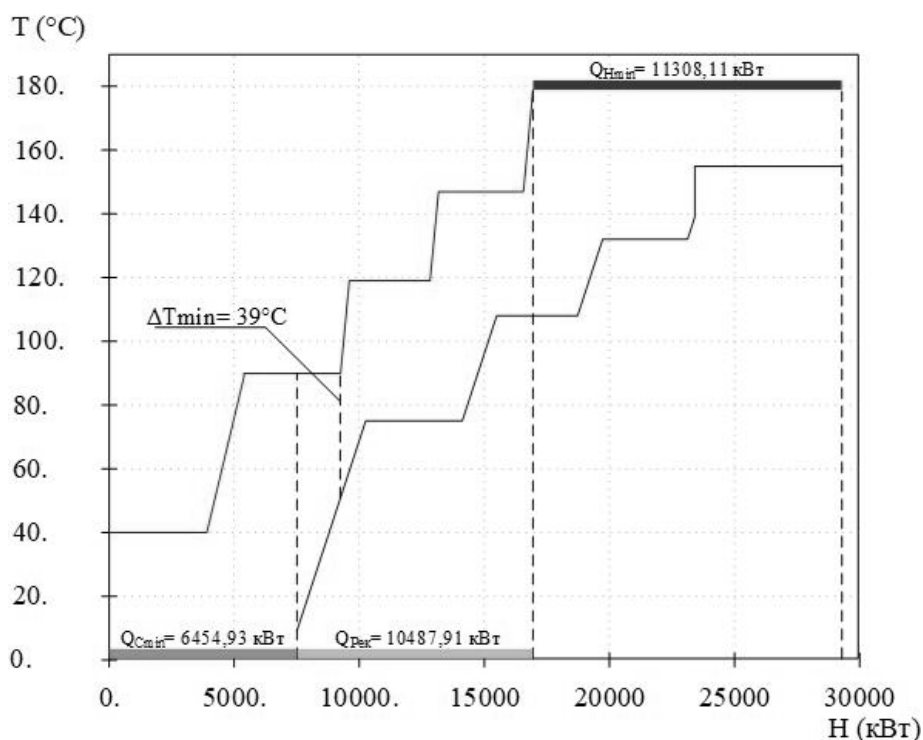


Рисунок 3 – Спільне зображення складових кривих для існуючого процесу

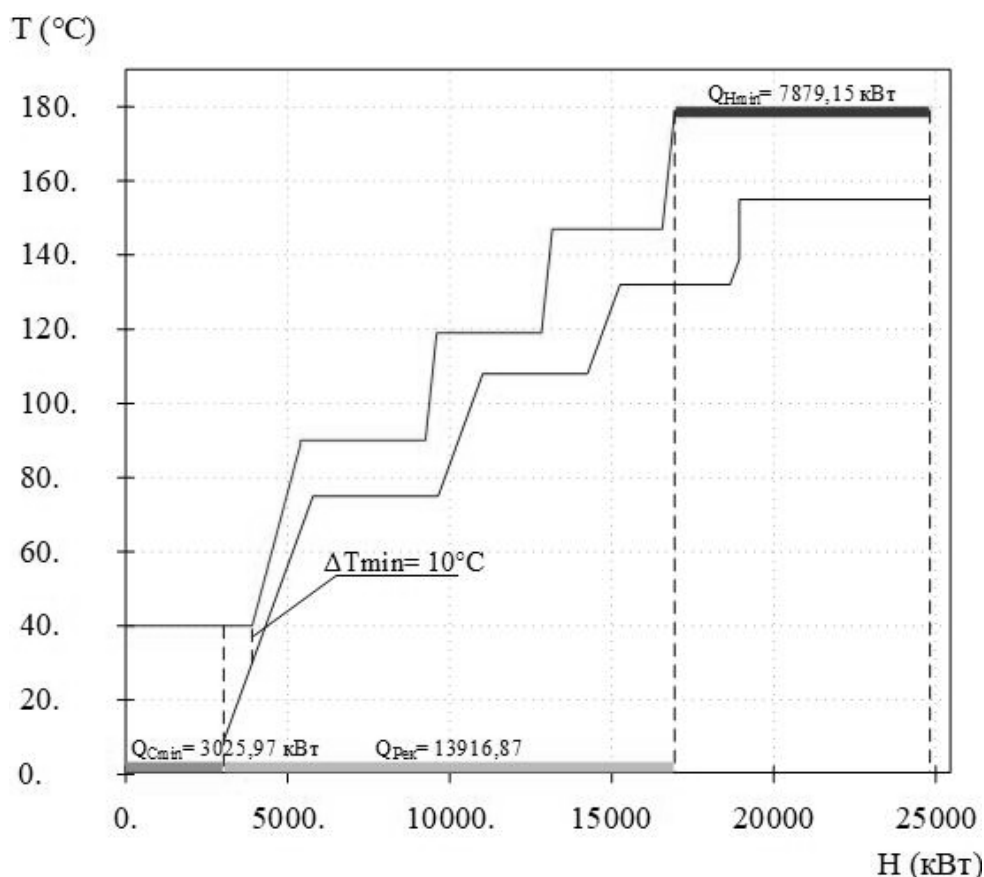


Рисунок 4 – Спільне зображення складових кривих для проекту інтеграції

Для того, щоб максимально скоротити загальну кількість теплообмінників при проектуванні нової теплообмінної мережі, до кожного потоку спрямовується така кількість теплового навантаження, яку він може прийняти, дотримуючись усіх правил. Зокрема, важливу роль відіграють *CP*- та *N*-правила, де *N* – це число потоків у підсистемі.

Після розстановки рекуперативних теплообмінних апаратів надлишок теплового навантаження на потоках кожного типу компенсується встановленням утилітних теплообмінників. На сітковій діаграмі під кожним теплообмінним апаратом вказано значення його теплового навантаження – рисунок 5.

Проектування оптимізованої мережі теплообміну завершено. Оновлена принципова технологічна схема містить 3 нових рекуперативних теплообмінника (ТР-1, ТР-2, ТР-3), два нагрівача (Н-1 та АВ1) та один холодильник (КП1) – рисунок 6.

Порівняти початкові та zaproєктовані витрати енергії утиліт можна за даними, наведеними у таблиці 2.

Таблиця 2 – Порівняння енергетичних характеристик теплообмінної мережі для існуючого процесу та проекту реконструкції

Схема	Рекуперация, Q_{REC} , кВт	Гарячі утиліти, Q_{Hmin} , кВт	Холодні утиліти, Q_{Cmin} , кВт
Існуюча мережа	10487,91	11308,11	6454,93
Проект реконструкції	13916,87	7879,15	3025,97
Відсоткова зміна	+32,7%	-30,3%	-53,1%

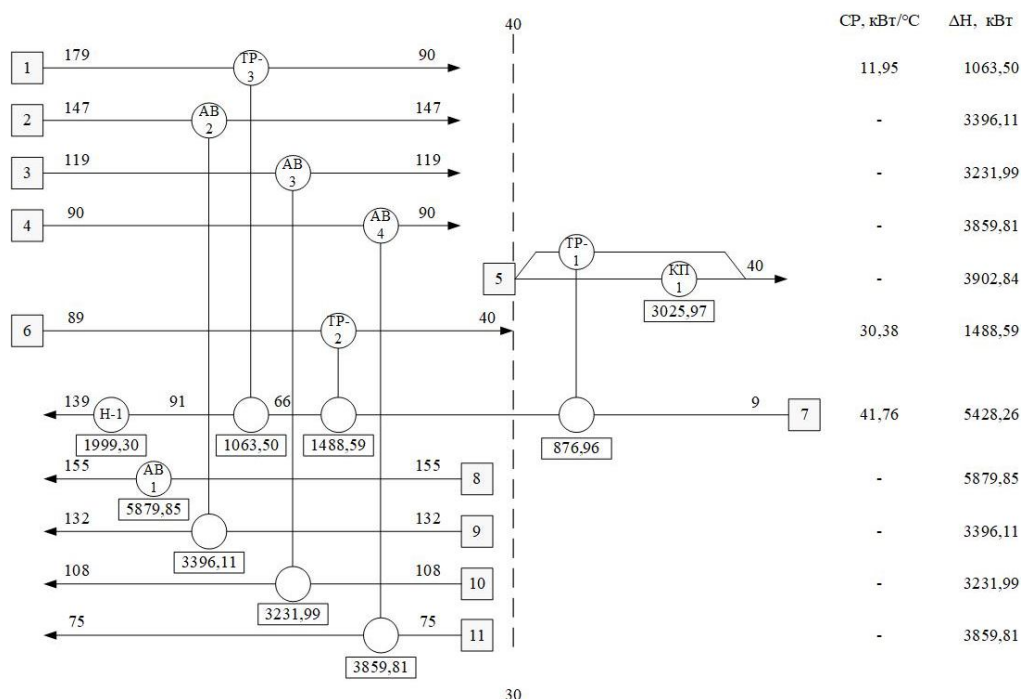


Рисунок 5 – Сіткова діаграма для проекту інтеграції

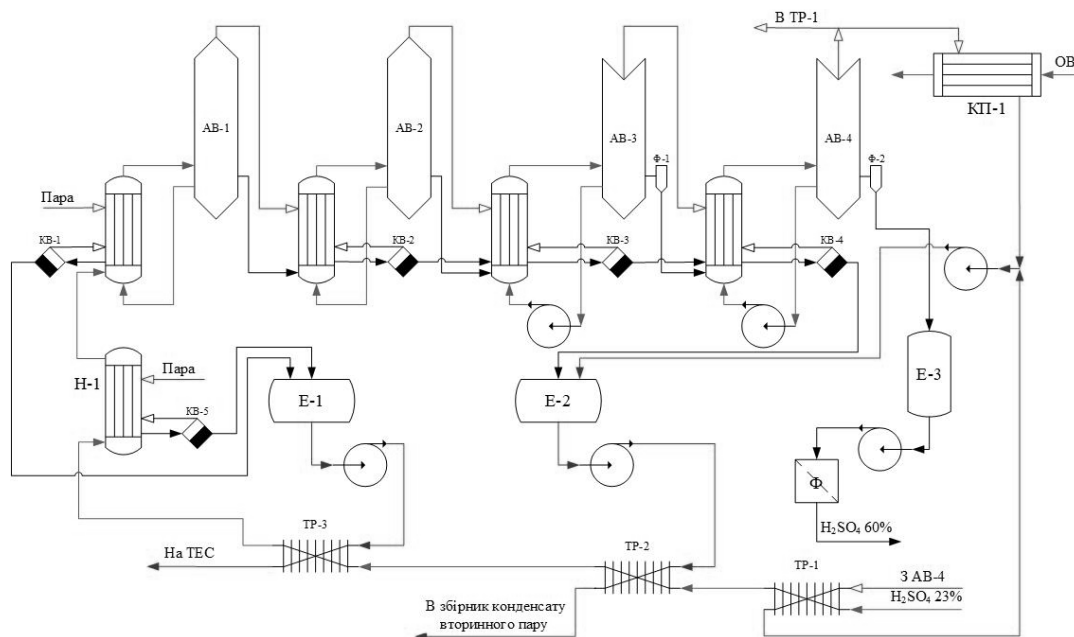


Рисунок 6 – Оптимізована принципова технологічна схема теплообмінної мережі установки концентрування гідролізої сірчаної кислоти

Висновки. Досліджено технологічну схему установки концентрування гідролізої сірчаної кислоти. Встановлено наявність потенціалу енергозбереження у системі. Проведено пінч-інтеграцію теплообмінної мережі процесу, яка передбачає інсталяцію нових та переобв'язання наявних теплообмінних апаратів – рекуперативних та утилітних. Розрахунково показано, що запропонована теплообмінна мережа здатна забезпечити

збільшення рекуперації на 32,7 %, зменшивши потребу у тепловій потужності зовнішніх енергоджерел: гарячих утиліт – на 30,3 %, а холодних – на 53,1 %.

Література

1. Hosseini S., Khandakar A., Chowdhury M.E.H. et al. Novel and robust machine learning approach for estimating the fouling factor in heat exchangers // Saleh Hosseini, Amith Khandakar, Muhammad E.H. Chowdhury, Mohamed Arselene Ayari, Tawsifur Rahman, Moajjem Hossain Chowdhury, Behzad Vaferi // *Energy Reports*. Volume 8, November 2022, Pages 8767–8776.
2. Ibrahim S., Aamir N., Mousa A.A.A. et al. Improving performance evaluation coefficient and parabolic solar collector efficiency with hybrid nanofluid by innovative slotted turbulators // Syed Ibrahim, Nudrat Aamir, Abd Allah A. Mousa, Haneen Hamam, Awatif Al-howaity, Vakkar Alie Muhammad Ibrahim, Tareq Saeed // *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. Volume 53, Part A, October 2022, 102391.
3. Freisleben V., Jegla Z., Krňávek M. Analytical approach for energy retrofit of waste gas-to-energy units // Vít Freisleben, Zdeněk Jegla, Martin Krňávek // *Applied Thermal Engineering*. Volume 214, September 2022, 118828.
4. Lawrence A., Karlsson M., Nehler T. et al. Effects of monetary investment, payback time and firm characteristics on electricity saving in energy-intensive industry // Akvile Lawrence, Magnus Karlsson, Therese Nehler, Patrik Thollander // *Applied Energy*. Volume 240, 15 April 2019, Pages 499–512.
5. Zhu W.-K., Wang C.-y., Wang L.-s. Analysis of energy-saving and environmental benefits from power structure adjustment in China: A comparative study from 2020 to 2060 // Wen-Kai Zhu, Cheng-yuan Wang, Li-song Wang, Xiao-han Wu, Qiang Yue // *Sustainable Production and Consumption*. Volume 31, May 2022, Pages 750–761.
6. Du J., Zheng J., Liang Y. et al. A hybrid deep learning framework for predicting daily natural gas consumption // Jian Du, Jianqin Zheng, Yongtu Liang, Xinyi Lu, Jiří Jaromír Klemes, Petar Sabevarbanov, Khurram Shahzad, Muhammad Imtiaz Rashid, Arshid Mahmood Ali, Qi Liao, Bohong Wang // *Applied Thermal Engineering*. Volume 214, September 2022, 118828.
7. Naderipour A., Kamyab H., Klemes J.J. et al. Optimal design of hybrid grid-connected photovoltaic/wind/battery sustainable energy system improving reliability, cost and emission // Amirreza Naderipour, Hesam Kamyab, Jiří Jaromír Klemes, Reza Ebrahimi Shreeshivadasan Chelliapan, Saber Arabi Nowdeh, Aldrin Abdullah, Massoomah Hedayati Marzbali // *Energy*. Volume 257, 15 October 2022, 124679.
8. Yap K.Y., Chin H.H., Klemes J.J. Future outlook on 6G technology for renewable energy sources (RES) // Kah Yung Yap, Hon Huin Chin, Jiří Jaromír Klemes // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Volume 167, October 2022, 112722.
9. Tovazhnyansky L.L., Kapustenko P.A., Uliev L.M. et al. Application of process integration for energy saving and pollution reduction in Ukraine // Budapest: PRES'99 Proceedings, ed. by F. Friedler and J. Klemes (Hungarian Chemical Society) – 1999. – PP. 659–664.
10. Moodley A., Majozi T. Development of a unified mass and heat integration framework for sustainable design. An automated approach // *Chemical Engineering Transactions* – 2005. – № 7. – PP. 465–470.
11. Kapustenko P.O., Ulyev L.M., Ilchenko M.V. et al. Integration processes of benzene-toluene-xylene fraction, hydrogenation, hydrodesulphurization and hydrothermoprocess-

ing on installation of benzene unit // P.O. Kapustenko, L.M. Ulyev, M.V. Ilchenko, O.P. Arsenyeva // Chemical Engineering Transactions – 2015. – Vol. 45. – PP. 235–240.

12. Markowski M., Trafczynski M., Kisielewski P. The dynamic model of a rectification heat exchanger using the concept of heat-integrated distillation column // Mariusz Markowski, Marian Trafczynski, Piotr Kisielewski // Energy. Volume 256, 1 October 2022, 124622.

13. Zhang D., Zeng S., Li Z. et al. Simulation-assisted design of a distillation train with simultaneous column and sequence optimization // Dan Zhang, Siying Zeng, Zhendong Li, Minbo Yang, Xiao Feng // Computers & Chemical Engineering. Volume 164, August 2022, 107907.

14. Brito K.D., Cordeiro G.M., Figueirêdo M.F. et al. Economic evaluation of energy saving alternatives in extractive distillation process // K.D. Brito, G.M. Cordeiro, M.F. Figueirêdo, L.G.S. Vasconcelos, R.P. Brito // Computers & Chemical Engineering. Volume 93, 4 October 2016, Pages 185–196.

15. Zhang Z., Shi X., Zhu X. Investigation of energy-saving thermally coupled extractive distillation alternatives with different liquid side-stream for a quaternary azeotropic system // Zhishan Zhang, Xiaojing Shi, Xiuyu Zhu, Min Li, Jun Gao // Separation and Purification Technology. Volume 268, 1 August 2021, 118706.

УДК 665.7

Ведь В.С., д.техн.н., професор, Миронов А.М., к.техн.н., доцент,
Ільченко М.В., к.техн.н., доцент, Горбунов К.О., к.техн.н., професор,
Пономаренко Г.В., к.техн.н., доцент, Скларов І.С., студент

ПІНЧ-ІНТЕГРАЦІЙНА ОПТИМІЗАЦІЯ ТЕПЛООБМІННОЇ МЕРЕЖІ ПРОЦЕСУ КОНЦЕНТРУВАННЯ ГІДРОЛІЗНОЇ СІРЧАНОЇ КИСЛОТИ

У роботі розглядається питання можливості збереження теплової енергії на промисловому підприємстві. У якості засобу оптимізації енергоспоживання використаний один з методів інтеграції хіміко-технологічних процесів – пінч-аналіз. Встановлено, що проблеми значного споживання енергії є актуальними для дослідників та промисловців в усьому світі, а їх вирішення науковці бачать перш за все у розвитку альтернативних джерел енергетики та сучасних способах енергозаощадження з добре прогнозованими результатами. Вказано, що цільові функції при цьому можуть бути комбінованими: фінансово-енергетичними та енерго-екологічними, оскільки саме такі результати забезпечуються самою сутністю енергоресурсозбереження, яке застосовується до промислового процесу.

На початковому етапі дослідження проведено аналіз структури споживання теплової енергії апаратами у процесі концентрування гідролізної сірчаної кислоти. За його результатами встановлено, що наявна мінімальна різниця температур у системі є далекою від оптимального та технічно досяжного значення. З огляду на підтверджений енергозберігаючий потенціал було оцінено його величину. Для цього розрахунковим шляхом встановлено значення присутньої у системі рекуперації тепла, а також визначено обсяг енергії, яка поступає від зовнішніх теплоносіїв та холодоагентів. За результатами обчислень побудовано сіткову діаграму та складові криві вказаного технологічного процесу.

На другому етапі проведені оптимізаційні заходи, які почалися з вибору нового, меншого значення мінімальної різниці температур для усієї теплообмінної мережі цієї промислової установки. Для згаданого значення побудовано зрушені складові криві та розроблено оновлену сіткову діаграму. У інтегрованій мережі теплообміну присутні три додаткові рекуперативні теплообмінники та переглянуті режими роботи тих апаратів, які було прийнято рішення залишити. За результатами оптимізації спроектовано технологічну схему процесу концентрування гідролізної сірчаної кислоти зі збереженням ключових елементів виробничої технології.

Підсумком роботи є оптимізована теплообмінна мережа відділення промислового підприємства, яка дозволяє підвищити рекуперацію теплової енергії на 32,7 %, при цьому зменшивши витрату зовнішніх гарячих теплоносіїв на 30,3 %, а також зовнішніх холодоагентів – на 50,1 %. Отримані результати свідчать про дуже високу економічну ефективність та перспективність запровадження означеного проекту до виробництва.

Ключові слова: пінч-аналіз, пінч-інтеграція, інтеграція процесів, упарювання, сірчана кислота, концентрування, енергозбереження, енергоефективність.

Ведь В.Е., д.техн.н., професор, Миронов А.Н., к.техн.н., доцент,
Ильченко М.В., к.техн.н., доцент, Горбунов К.А., к.техн.н., професор,
Пономаренко А.В., к.техн.н., доцент, Складов І.С., студент

ПИНЧ-ИНТЕГРАЦИОННАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕПЛООБМЕННОЙ СЕТИ ПРОЦЕССА КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ГИДРОЛИЗНОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

В работе рассматривается вопрос о возможности сохранения тепловой энергии на промышленном предприятии. В качестве средства оптимизации энергопотребления использован один из методов интеграции химико-технологических процессов – пинч-анализ. Установлено, что проблемы значительного потребления энергии актуальны для исследователей и промышленников во всём мире, а их решение учёные видят прежде всего в развитии альтернативных источников энергетики и современных способах энергосбережения с хорошо прогнозируемыми результатами. Указано, что целевые функции при этом могут быть комбинированными: финансово-энергетическими и энерго-экологическими, поскольку именно такие результаты обеспечиваются самой сущностью энергоресурсосбережения, применяемому к промышленному процессу.

На начальном этапе исследования проведён анализ структуры потребления тепловой энергии аппаратами в процессе концентрирования гидролизной серной кислоты. По его результатам установлено, что имеющаяся минимальная разница температур в системе далека от оптимального и технически достижимого значения. Учитывая подтверждённый энергосберегающий потенциал, была оценена его величина. Для этого расчётным путём установлено значение присутствующей в системе рекуперации тепла, а также определён объём поступающей от внешних теплоносителей и хладагентов энергии. По результатам вычислений построена сеточная диаграмма и составные кривые указанного технологического процесса.

На втором этапе проведены оптимизационные мероприятия, которые начались с выбора нового, меньшего значения минимальной разности температур для всей теплообменной сети этой промышленной установки. Для данного значения построены сдвинутые составные кривые и разработана обновлённая сеточная диаграмма. В интегрированной сети теплообмена присутствует три дополнительных рекуперативных теплообменника и пересмотрены режимы работы тех аппаратов, которые было принято реше-

ние оставить. По результатам оптимизации спроектирована технологическая схема процесса дистилляции концентрирования гидролизной серной кислоты с сохранением ключевых элементов производственной технологии.

Итогом работы является оптимизированная теплообменная сеть отделения промышленного предприятия, позволяющая повысить рекуперацию тепловой энергии на 32,7 %, при этом уменьшив расход внешних горячих теплоносителей на 30,3 %, а также внешних хладагентов – на 50,1 %. Полученные результаты свидетельствуют об очень высокой экономической эффективности и перспективности внедрения проекта в производство.

Ключевые слова: пинч-анализ, пинч-интеграция, интеграция процессов, упаривание, серная кислота, концентрирование, энергосбережение, энергоэффективность.

Ved V.E., Myronov A.M., Ilchenko M.V., Gorbunov K.O., Ponomarenko H.V., Skliarov I.S.

PINCH-INTEGRATIONAL OPTIMIZATION OF HEAT EXCHANGE NETWORK OF THE HYDROLYTIC SULFURIC ACID CONCENTRATION PROCESS

The paper considers the question of the possibility of thermal energy saving at an industrial enterprise. As a means of optimizing energy consumption, one of the methods for integrating chemical-technological processes, pinch analysis, was used. It has been established that the problems of significant energy consumption are relevant for researchers and industrialists around the world, and scientists see their solution primarily in the development of alternative energy sources and modern methods of energy saving with well-predictable results. It is indicated that the target functions in this case can be combined: financial-energy and energy-environmental, since exactly these kinds of results are provided by the very essence of energy-and-resources saving applied to the industrial process.

At the initial stage of the study, an analysis of thermal energy consumption structure provided by apparatuses in hydrolytic sulfuric acid concentration process was made. Based on its results, it was found that the existing minimum temperature difference in the system is far from the optimal and technically achievable value. Taking into account the confirmed energy-saving potential, its value was estimated. For this, the value of the present heat recovery in the system is established through calculation, and the volume of energy coming from external heat carriers and refrigerants is determined. Based on the calculation results, a Grid diagram and Composite curves of the specified technological process were constructed.

At the second stage, optimization measures, which began with the choice of a new, lower value of the minimum temperature difference for the entire heat exchange network of this industrial plant, were carried out. For this value, shifted composite curves were constructed and an updated grid diagram was developed. In the integrated heat exchange network, there is three additional recuperative heat exchanger and were revised the operating modes of devices that it was decided to save. Based on the optimization results, a technological scheme of the hydrolytic sulfuric acid concentration process was designed while maintaining the key elements of the production technology.

The result of the work is an optimized heat exchange network of the industrial enterprise section, which makes it possible to increase the thermal energy recuperation by 32,7 %, while reducing the consumption of external heat carriers by 30,3 %, as well as external refrigerants – by 50,1 %. The results obtained indicate a very high economic efficiency and a prospects of implementation the project into production.

Keywords: pinch analysis, pinch integration, process integration, evaporation, sulfuric acid, concentration, energy saving, energy efficiency.

Лісачук Г.В., д.техн.н., професор, Кривобок Р.В., к.техн.н., доцент,
Шумейко В.М., к.техн.н., Тур Ю.І., к.техн.н., Волощук В.В., аспірантка

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ХІМІЧНОЇ СТІЙКОСТІ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ RO- Al_2O_3 - SiO_2

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків

Ключові слова: цельзіан, славсоніт, кислотостійкість, лугостійкість, термодинаміка, ентальпія, ентропія, вільна енергія Гіббса.

Ефективність сучасних літальних та аерокосмічних пристроїв, їх технічні характеристики та експлуатаційні здібності багато у чому зобов'язані радіотехнічним системам, які на них встановлено. Важливим питанням є захист цих систем за допомогою радіопрозорих керамічних матеріалів, які призначені для захисту антенних систем наземного, водного та повітряного базування. Тому при виготовленні технічних пристроїв одним з найважливіших питань є вибір необхідного керамічного матеріалу, який забезпечить захист електронних приладів від взаємодії з зовнішнім середовищем.

Вдосконалення методів отримання радіопрозорих матеріалів та методів їх обробки сприятиме таким змінам, як збільшення часу експлуатації виробів, підвищення робочих характеристик та здешевлення витрат на розробку спеціальної техніки, а також на її обслуговування та ремонтні потреби.

Хімічна стійкість керамічних матеріалів розглядається як здатність протистояти впливу будь якого реагента, середовища або матеріалу, що знаходиться у взаємодії з керамікою та визначається в першу чергу природою фаз, що взаємодіють, та їх хімічним складом, а також є однією з головних властивостей керамічних конструкційних матеріалів, призначених для експлуатації в агресивних середовищах.

Враховуючи проведений аналіз наукової та патентної літератури в напрямку розробки радіопрозорих керамічних матеріалів [1–4] для дослідження було обрано трикомпонентні системи RO- Al_2O_3 - SiO_2 (R – Sr, Ba) та визначено кристалічні фази, які можуть існувати в їх межах (табл. 1).

Слід зауважити, що окрім наведених в табл. 1 кристалічних фаз в системі існує значна кількість твердих розчинів на їх основі. Можливо зробити припущення, що хімічна стійкість твердих розчинів буде визначатися відповідним показником найменш стійкої фази, яка входить до їх складу. Тому при оцінці хімічної стійкості кристалічних фаз у вищенаведеній системі доцільним буде проводити дослідження лише для наведених кристалічних фаз, а оцінюючи хімічну стійкість твердих розчинів спиратися на їх фазовий склад та співвідношення фаз між собою.

Для обґрунтування вибору кристалічної фази, як основи радіопрозорого керамічного матеріалу який буде експлуатуватися в агресивних середовищах доцільним є проведення термодинамічних розрахунків, а саме змін вільної енергії Гіббса хімічних реакцій взаємодії кристалічної фази з агресивним середовищем. Порівнюючи між собою результати розрахунків можливо обрати саме ті кристалічні фази, які дозволять одержати керамічний матеріал з необхідним рівнем хімічної стійкості. Термодинамічні константи та константи теплоємності сполук для розрахунків реакцій в обраних системах були взяті з наступних літературних даних [5–10].

Однак, слід зауважити, що при виборі кристалічних фаз слід враховувати комплекс фізико-хімічних та експлуатаційних вимог до радіопрозорих матеріалів. Головними вимогами до керамічних радіопрозорих матеріалів є низькі значення діелектричних властивостей (значення діелектричної проникності < 10 , тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta \leq 0,01$) та стабільність фізичних і радіофізичних характеристик за високих температур в широкому частотному діапазоні.

Тому, як найбільш оптимальні для проведення розрахунків були обрані наступні кристалічні фази: потрійні – цельзіан $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ та славсоніт $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ і подвійні – $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$ та $2\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$. В свою чергу для визначення кислотостійкості були обрані нітратна, хлоридна та сірчана кислоти, а для визначення лугостійкості – гідрооксид та карбонат натрію. Розрахунки проводили, в умовах наближених до умов експлуатації, а саме при температурі 298 К за методикою [6].

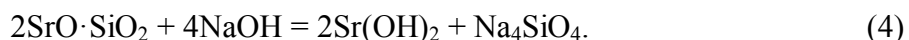
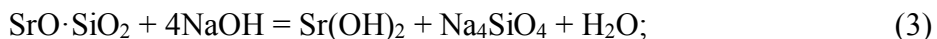
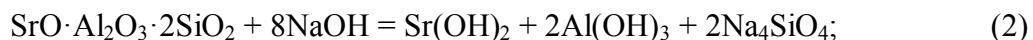
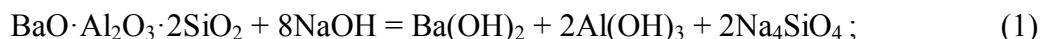
Таблиця 1 – Бінарні та потрійні кристалічні фази в дослідних потрійних системах

Системи	Кристалічні фази		
	Потрійні		Бінарні
$\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	$\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$		$\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$
			$2\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$
	$2\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$		$3\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$
			$\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
	$2\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$		$\text{SrO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$
			$\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$
	$6\text{SrO} \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$		$3\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
			$4\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
			$5\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
			$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
			$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
$\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$			$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
	$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	α -модифікація	$\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$
			$\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$
		β -модифікація	$2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$
			$2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$
		γ -модифікація	$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
			$\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$
	$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$		$3\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
			$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

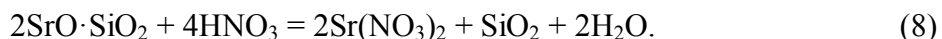
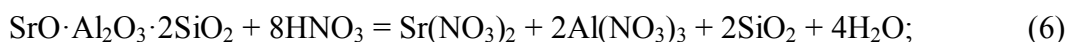
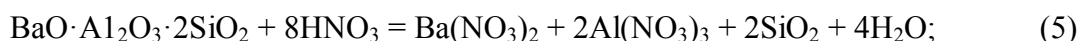
Для обраних кристалічних фаз та речовин складено хімічні рівняння, які можуть відбуватися при вказаній температурі. Виходячи з того, що оксид силіцію відноситься до групи кислотних оксидів, та не вступає в реакції з водою та кислотами, крім плавигової, було зроблено припущення, що в продуктах реакції він буде знаходитися у вигляді β -кварц.

Враховуючи розрахунок перебігу реакцій в стандартних умовах, продуктом реакції визначених кристалічних фаз з гідрооксидом натрію буде саме Na_4SiO_4 , а не Na_2SiO_3 , який утворюється лише при температурах вище 1173 К:

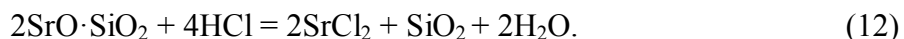
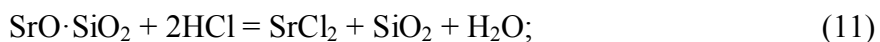
Гідрооксид натрію:



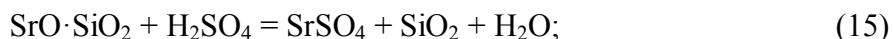
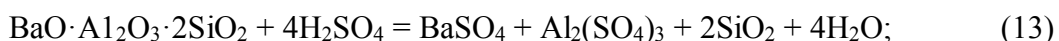
Нітратна кислота:



Хлоридна кислота:



Сірчана кислота:



Карбонат натрію:





Для проведення розрахунків змін вільної енергії Гіббса наведених реакцій на основі відомих літературних даних були визначені відповідні термодинамічні дані вихідних речовин і продуктів реакції (табл. 2).

Таблиця 2 – Вихідні термодинамічні дані [6, 11–13]

Роль компонента	Сполука	$-\Delta H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2$, Дж/(моль·К)		
				a	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$
1	2	3	4	5	6	7
Вихідні компоненти	$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	4273,58	200,73	260,75	61,40	-
	$\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	4235,79	199,12	266,60	77,32	-
	$\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$	1632,92	94,19	112,02	19,21	30,31
	$2\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$	2303,26	150,50	154,04	28,05	31,49
	NaOH	495,93	64,43	-	-	-
	HNO_3	174,10	155,60	26,53	4,6	1,09
	HCl (p)	163,70	56,50	-	-	-
	H_2SO_4	907,50	17,20	-	-	-
	Na_2CO_3	1129,40	134,90	-	-	-
Продукти реакції	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	947,05	100,83	70,71	91,63	-
	$\text{Al}(\text{OH})_3$	1276,97	82,90	8,65	45,60	-
	Na_4SiO_4	2106,64	195,81	-	-	-
	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	965,0	94,00	-	-	-
	H_2O (p)	285,83	69,95	39,02	76,64	11,96
	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	991,60	213,70	125,70	149,40	16,78
	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	2850,10	468,00	149,93	27,38	35,67
	SiO_2 , β-кварц	911,07	42,09	46,94	34,31	11,3
	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	984,10	194,60	-	-	-
	BaCl_2	844,00	123,70	-	-	-
	AlCl_3	704,20	109,30	-	-	-
	SrCl_2	878,64	112,97	-	-	-
	BaSO_4	1465,20	132,20	125,10	5,70	-
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	3431,70	239,30	368,60	61,90	113,50
	SrSO_4	1444,74	121,75	26,25	11,30	2,53
	BaO	558,15	70,29	53,30	4,35	8,30
	Al_2O_3	1675,61	50,92	114,77	12,08	35,44
	SrO	590,36	54,39	51,63	4,69	7,56
	CO_2	393,51	213,94	44,14	9,04	8,54

Результати термодинамічних розрахунків змін ентальпії, ентропії та вільної енергії Гіббса реакцій наведені у табл. 3. Окремо слід зауважити, що можливе протікання гідратації продуктів вищенаведених реакцій, наприклад $\text{Sr}(\text{OH})_2$ у його гексагідрат, але враховуючи те, що ні в вихідних речовинах, ні в продуктах реакцій гідратації дослідних кристалічних фаз немає, то ними можна знехтувати.

Таблиця 3 – Результати термодинамічних розрахунків для реакцій (1–20)

Номер реакції	ΔH_{298} , кДж/моль	ΔS_{298} , Дж/(моль·К)	ΔG_{298} , кДж/моль
<i>Гідрооксид натрію</i>			
1	526,75	-57,92	544,02
2	471,01	-63,14	489,84
3	259,17	7,85	256,83
4	250,34	-24,41	32,31
<i>Нітратна кислота</i>			
5	-3990,88	68,19	-4011,21
6	-4021,17	50,06	-4036,10
7	-199,88	-98,75	-170,44
8	-451,27	-201,71	-391,13
<i>Хлоридна кислота</i>			
9	365,32	53,55	349,35
10	292,89	44,43	279,64
11	-115,22	17,82	-120,53
12	-281,95	31,43	-291,32
<i>Сірчана кислота</i>			
13	41,22	465,95	-97,70
14	23,89	457,11	-112,40
15	-101,22	122,40	-137,71
16	-253,95	296,90	-342,47
<i>Карбонат натрію</i>			
17	707,10	628,26	582,78
18	700,10	613,97	517,05
19	407,70	314,09	314,05
20	487,68	312,17	394,61

Одержані результати свідчать про можливість протікання реакцій (5–8, 11–16), тобто хімічна стійкість матеріалів до агресивних середовищ буде проявлятися в реакціях (1–4, 9, 10, 17–20). Візуально розраховані дані представлені на діаграмі рис. 1.

Порівнюючи між собою одержані дані можна відзначити, що найбільшу реактивну здібність з досліджених реагентів на обрані фази має нітратна кислота, але фаза $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$ буде найбільш стійкою до її дії (р. 7).

Сірчана кислота H_2SO_4 також взаємодіє з усіма обраними сполуками, однак з достатньо низькою вірогідністю протікання реакцій. Найбільш термодинамічно вигідною реакцією (16) є взаємодія кислоти з фазою $2\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$, а цельзіан та славсоніт можна вважати найбільш корозійностійкими сполуками по відношенню до розглянутого реагента (р. 13, 14), тому їх гетерофазна композиція буде також визначатися високою хімічною стійкістю.

По відношенню до реагента HCl згідно термодинамічних розрахунків реакцій (9, 10) з фазами цельзіану та славсоніту є термодинамічно не вигідними, що дозволяє зробити припущення про прояв кислотостійкості сполук. Щодо фаз $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$ та $2\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$ існує невисока вірогідність протікання реакцій взаємодії з хлоридною кислотою.

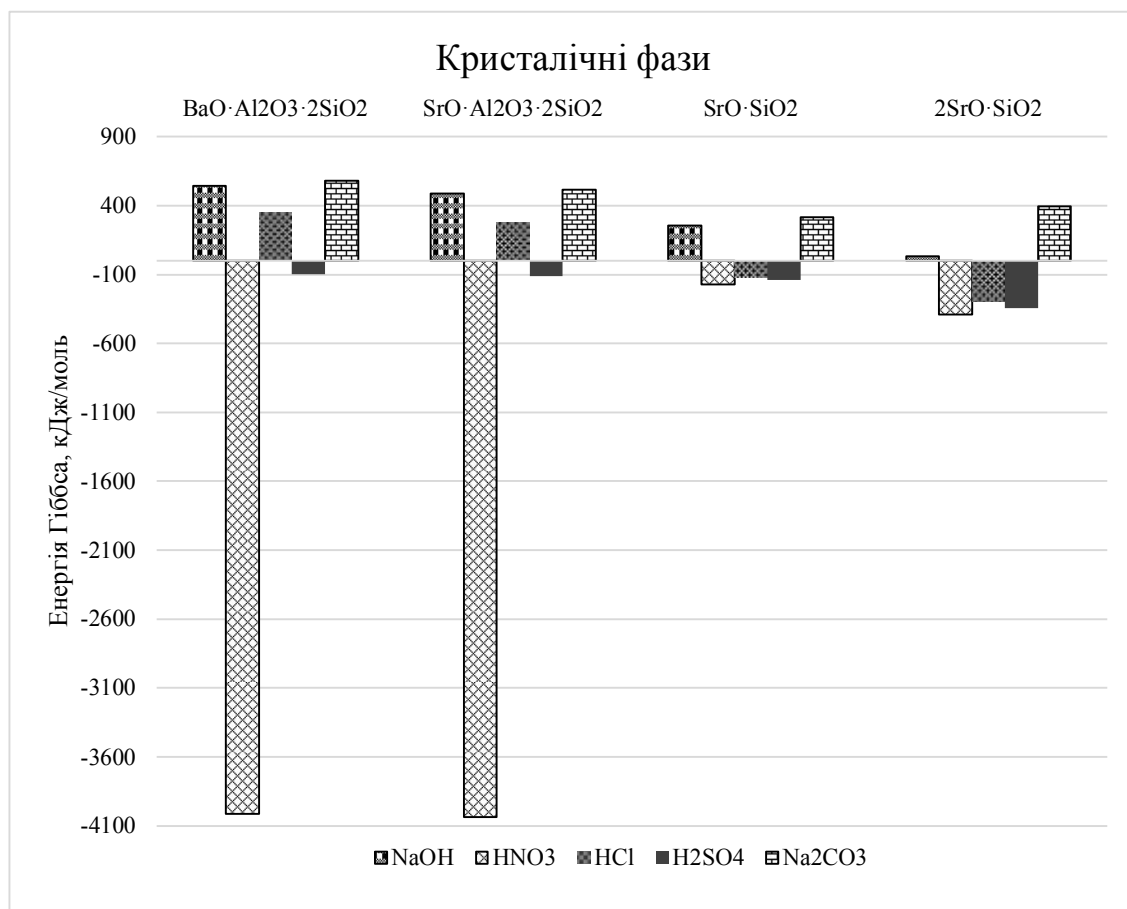


Рисунок 1 – Енергія Гіббса для модельних кристалічних фаз в різних агресивних середовищах

Щодо взаємодії дослідних фаз із лужними реагентами (NaOH, Na₂CO₃) згідно термодинамічних розрахунків змін ентальпії, ентропії та вільної енергії Гіббса реакції (1–4, 17–20) є термодинамічно не вигідними, тому усі сполуки можна вважати корозійно-стійкими по відношенню до лужного середовища.

Кореляція розрахунків з експериментальними даними

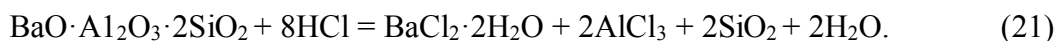
За результатами експериментальних досліджень реакція цельзіану з 20 % розчином хлоридної кислоти відбувається, що суперечить теоретичним розрахункам (р. 9). При чому, за результатами рентгенофазового аналізу в продуктах реакції встановлено наявність дигідрату хлориду барію (BaCl₂·2H₂O), що свідчить про те, що припущення про можливість знехтування при розрахунках сполуками гідратації продуктів реакції було хибне, а реакція потребує корегування та проведення повторних розрахунків.

Серед продуктів реакції (9) вступати в реакцію гідратації можуть дві сполуки: BaCl₂ – може утворювати BaCl₂·H₂O, BaCl₂·2H₂O; AlCl₃ – розчинна у воді речовина, але при значній концентрації солі здатна випадати із розчину в осад у вигляді гексагідрату AlCl₃·6H₂O.

За результатами РФА наявні лише кристалічна фаза BaCl₂·2H₂O, що свідчить про те, що:

- в процесі гідратації хлориду барію утворюється лише його дигідрат;
- концентрація AlCl_3 , який утворюється в процесі реакції недостатня для випадання кристалів його гідрату;
- оксид силіцію в продуктах реакції має аморфну структуру або його кристали мають розмір менше 1 мкм.

Виходячи із наведених вище фактів, реакція взаємодії цельзіану з хлоридною кислотою може бути представлена в альтернативному вигляді:



Додатково розраховано зміни ентальпії, ентропії та вільної енергії Гіббса для наведеної реакції (21) на основі відомих літературних даних для $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta H_{298}^0 = -1446,41$ кДж/моль, $S_{298}^0 = 203,26$ Дж/(моль·К)).

Результати одержаних розрахунків реакції (21) наступні: $\Delta H_{298}^0 = 334,57$ кДж/моль; $\Delta S_{298}^0 = -6,79$ Дж/(моль·К); $\Delta G_{298}^0 = 336,59$ кДж/моль). Це свідчить про неможливість самовільного протікання реакції взаємодії цельзіану з хлоридною кислотою при стандартних умовах, що не корелює з одержаними експериментальними даними та можливо допускає інший, більш складний механізм корозійної взаємодії. Також можна припустити, що концентрація 20 % розчину хлоридної кислоти в дослідженні не підпадає під стандартні умови, для яких обиралися термодинамічні константи, а отже вимагає розрахунків реакцій з урахуванням зазначених факторів та проведення додаткових експериментальних досліджень.

Висновки. Стійкість керамічних матеріалів залежить не тільки від їх фазового складу, а також від часу перебування в агресивному середовищі та швидкості їх руху, температури, тиску тощо. Тому для детального вивчення процесів, що протікають в кераміці при взаємодії з агресивними середовищами в умовах підвищених температур та тиску, необхідно залучення експериментальних досліджень, що дозволяють підтвердити або спростувати дані отримані з розрахунків.

Встановлено, що усі розглянуті сполуки у системі $\text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ($\text{RO} = \text{SrO}, \text{BaO}$) мають термодинамічну вірогідність корозійному супротиву до дії лужних реагентів ($\text{NaOH}, \text{Na}_2\text{CO}_3$). Однак реакції кислот з дослідженими сполуками проявляють різний характер взаємодії. По відношенню до реагента HCl , згідно термодинамічних розрахунків, реакції з фазами цельзіану та славсоніту є термодинамічно не вигідними, що дозволяє зробити припущення про прояв кислотостійкості сполук. Сірчана кислота H_2SO_4 також взаємодіє з усіма обраними сполуками, однак з достатньо низькою вірогідністю протікання реакцій, а найбільшу реактивну здібність з досліджених реагентів на обрані фази має нітратна кислота HNO_3 .

Досліджені бінарні сполуки вступають у взаємодію з усіма розглянутими кислотами. Найбільш термодинамічно вірогідними виступають реакції з хлоридною кислотою. Менш вірогідні з сірчаною кислотою, але по відношенню до нітратної кислоти вони найбільш корозійноздатні.

Також проаналізовано два альтернативних варіанти реакції цельзіану з хлоридною кислотою та показана термодинамічна неможливість корозії цельзіану за стандартних умов під впливом HCl.

Узагальнюючи результати термодинамічного аналізу можна відзначити, що основні кристалічні фази систем $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ та $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ є лугостійкими, а також проявляють кислотостійкість по відношенню до дії HCl та H_2SO_4 . Раціонально планувати отримання керамічних виробів на основі цельзіану та славсоніту або їх гетерофазної суміші з мінімальним вмістом бінарних оксидів стронцію та барію.

Література

1. Lisachuk G.V., Kryvobok R.V., Zakharov A.V., Chefranov E.V., Lapuzina O.M., Voloshchuk V.V., Samoilenko N.N.: Technological parameters of ceramics creation on the basis of slavsonite. *Ėpítóanyag – Journal of Silicate Based and Composite Materials*. 2019. Vol. 71, No. 2. P. 46–51. <https://doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2019.9>.
2. G. Lisachuk, R. Kryvobok, V. Voloshchuk, O. Lapuzina and A. Zakharov, "Study of Technological Features of Celsian Ceramics Creation," 2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP), 2021, pp. 1–4, doi: 10.1109/NAP51885.2021.9568546.
3. Получение и диэлектрические свойства цельзиановой керамики на основе гексагональной модификации $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ / Г.К. Савчук, Т.П. Петроченко, А.А. Климза ГНПО “НПЦ НАН Беларуси по материаловедению”, Неорганические материалы, 2013, том 49, № 6, С. 674–679.
4. Exothermic synthesis of ceramic materials based on barium and strontium aluminosilicates / K.B. Podbolotov, A.T. Volochko, G.V. Lisachuk, R.V. Krivobok, V.V. Voloshchuk // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2021, №. 6, pp. 57–64.
5. Шабанова Г.Н. Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе: монография. Харьков: НТУ "ХПИ", 2006. – 280 с.
6. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
7. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. К.: Наукова думка, 1970. – 544 с.
8. Шабанова Г.Н., Питак Я.Н., Тараненкова В.В. и др. Огнеупорные цементы на основе многокомпонентных цирконийсодержащих систем: монография. Харьков: Рожко С.Г., 2016. – 247 с.
9. Бобкова Н.М. Сборник задач по физической химии силикатов и тугоплавких соединений: учеб. пособие для вузов / Н.М. Бокова, Л.М. Силич, Н.М. Терещенко. Мн.: Университетское, 1990. – 175 с.
10. Глушко В.П., Медведева В.А., Бергман Г.Н. и др. Термические константы веществ / Справочник, под ред. В.П. Глушко. – В 9-ти томах. – Т. 9. – М.: Изд-во АН СССР, 1979. – 574 с.
11. Стандартні ентальпії утворення, стандартні енергії Гіббса неорганічних речовин та їх стандартні ентропії [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу:

<https://tehtab.ru/Guide/GuideChemistry/ThermicConstantsSubst/ThermicConstantsSubstEnorganic/>.

12. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ: справочник. – М.: Изд-во «Химия», 1968. – 472 с.

13. Лісачук Г.В., Кривобок Р.В., Захаров А.В. Аналіз твердо фазових реакцій в системі $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ / Керамика: наука и жизнь, 2015, № 1(26). – С. 49–56.

Bibliography (transliterated)

1. Lisachuk G.V., Kryvobok R.V., Zakharov A.V., Chefranov E.V., Lapuzina O.M., Voloshchuk V.V., Samoilenko N.N.: Technological parameters of ceramics creation on the basis of slavonsite. *Építőanyag – Journal of Silicate Based and Composite Materials*. 2019. Vol. 71, No. 2. P. 46–51. <https://doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2019.9>.

2. G. Lisachuk, R. Kryvobok, V. Voloshchuk, O. Lapuzina and A. Zakharov, "Study of Technological Features of Celsius Ceramics Creation," 2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP), 2021, pp. 1-4, doi: 10.1109/NAP51885.2021.9568546.

3. Poluchenie i dijelektricheskie svojstva cel'zianovoj keramiki na osnove geksonal'noj modifikacii $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ / G.K. Savchuk, T.P. Petrochenko, A.A. Klimza GNPO "NPC NAN Belarusi po materialovedeniju", Neorganicheskie materialy, 2013, tom 49, № 6, pp. 674–679.

4. Exothermic synthesis of ceramic materials based on barium and strontium aluminosilicates / K.B. Podbolotov, A.T. Volochko, G.V. Lisachuk, R.V. Krivobok, V.V. Voloshchuk // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2021, №. 6, pp. 57–64.

5. Shabanova G.N. Barijsoderzhashhie oksidnye sistemy i vjazzhushhie materialy na ih osnove: monografija. Har'kov: NTU "HPI", 2006. – 280 p.

6. Babushkin V. I., Matveev G. M., Mchedlov-Petrosjan O. P. Termodinamika silikatov. M.: Strojizdat, 1986. – 408 p.

7. Berezhnoj A.S. Mnogokomponentnye sistemy okislov. K.: Naukova dumka, 1970. – 544 p.

8. Shabanova G.N., Pitak Ja.N., Taranenkova V.V. i dr. Ogneupornye cementy na osnove mnogokomponentnyh cirkonijisoderzhashhih sistem: monografija. Har'kov: Rozhko S.G., 2016. – 247 p.

9. Bobkova N.M. Sbornik zadach po fizicheskoi khimii silikatov i tugoplavkih soedinenij: ucheb. posobie dlja vuzov / N.M. Bobkova, L.M. Silich, N.M. Tereshhenko. Mn.: Universitetskoe, 1990. – 175 p.

10. Glushko V.P., Medvedeva V.A., Bergman G.N. i dr. Termicheskie konstanty veshchestv / Spravochnik, pod red. V.P. Glushko. – V 9-ti tomah. – T. 9. –M.: Izd-vo AN SSSR, 1979. – 574 p.

11. Standartni ental'pii utvorennja, standartni energii Gibbsa neorganichnih rechovin ta ih standartni entropii [Elektronnij resurs] – Rezhim dostupu do resursu: <https://tehtab.ru/Guide/GuideChemistry/ThermicConstantsSubst/ThermicConstantsSubstEnorganic/>.

12. Karapet'janc M.H., Karapet'janc M.L. Osnovnye termodinamicheskie konstanty neorganicheskikh i organicheskikh veshchestv: справочник. – М.: Izd-vo «Химия», 1968. – 472 р.

13. Lisachuk G.V., Krivobok R.V., Zaharov A.V. Analiz tverdo fazovih reakcij v sistemi SrO-Al₂O₃-SiO₂ / Keramika: nauka i zhizn', 2015, № 1(26). – pp. 49–56.

УДК 666.651

Лісачук Г.В., д.техн.н., професор, Кривобок Р.В., к.техн.н., доцент,
Шумейко В.М., к.техн.н., Тур Ю.І., к.техн.н., Волощук В.В., аспірантка

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ХІМІЧНОЇ СТІЙКОСТІ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ В СИСТЕМІ RO- Al₂O₃-SiO₂

Експлуатаційні властивості сучасних літальних та аерокосмічних пристроїв та їх технічні характеристики багато у чому зобов'язані радіотехнічним системам, які на них встановлено. Тому їх захист та вибір необхідного керамічного матеріалу, який забезпечить захист електронних приладів від взаємодії з зовнішнім середовищем, є важливим завданням сучасного матеріалознавства.

Для обґрунтування вибору кристалічної фази, як основи радіопрозорого керамічного матеріалу який буде експлуатуватися в агресивних середовищах доцільним є проведення термодинамічних розрахунків, а саме змін вільної енергії Гіббса хімічних реакцій взаємодії кристалічної фази з агресивним середовищем. Для проведення термодинамічних розрахунків реакцій хімічної стійкості була обрана трикомпонентна система RO- Al₂O₃-SiO₂ (RO – SrO, BaO) та визначено кристалічні фази, які можуть існувати в їх межах. При виборі дослідних кристалічних фаз враховувався комплекс фізико-хімічних та експлуатаційних вимог до радіопрозорих матеріалів. З точки зору термодинаміки в роботі розглянуто корозійну поведінку обраних кристалічних фаз: цельзіану BaO·Al₂O₃·2SiO₂, славсоніту SrO·Al₂O₃·2SiO₂, SrO·SiO₂ та 2SrO·SiO₂.

В роботі представлено результати термодинамічних розрахунків змін ентальпії, ентропії та вільної енергії Гіббса реакцій для визначення кислотостійкості (HCl, H₂SO₄, HNO₃) та лугостійкості (NaOH, Na₂CO₃) даних сполук в стандартних умовах. Встановлено, що усі розглянуті сполуки мають термодинамічну вірогідність корозійного супротиву до дії лужних реагентів. По відношенню до кислотного середовища за нормальних умов цельзіан та славсоніт проявляють кислотостійкість до соляної кислоти, найменш схильні до взаємодії з сірчаною кислотою, проте здатні активно взаємодіяти з HNO₃. Щодо досліджених бінарних сполук SrO·SiO₂ та 2SrO·SiO₂, всі розраховані реакції є термодинамічно вигідними, тобто відбувається взаємодія з кислотними реагентами.

Проаналізовано одержані результати та наведено кореляцію розрахунків реакції цельзіану та хлоридної кислоти з експериментальними даними. Зроблено висновок, що раціонально планувати отримання керамічних виробів на основі цельзіану та славсоні-

ту або їх гетерофазної суміші з мінімальним вмістом бінарних оксидів стронцію та барію.

Ключові слова: цельзіан, славсоніт, кислотостійкість, лугостійкість, термодинаміка, ентальпія, ентропія, вільна енергія Гіббса.

Лисачук Г.В., д.техн.н., професор, Кривобок Р.В., к.техн.н., доцент, Шумейко В.М., к.техн.н., Тур Ю.И., к.техн.н., Волощук В.В., аспірантка

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ RO- Al_2O_3 - SiO_2

Эксплуатационные свойства современных летательных и аэрокосмических устройств и их технические характеристики во многом обязаны установленным на них радиотехническим системам. Поэтому их защита и выбор необходимого керамического материала, обеспечивающего защиту электронных приборов от взаимодействия с внешней средой, является важной задачей современного материаловедения.

Для обоснования выбора кристаллической фазы, как основы радиопрозрачного керамического материала, который будет эксплуатироваться в агрессивных средах, целесообразно проведение термодинамических расчетов, а именно изменений свободной энергии Гиббса химических реакции взаимодействия кристаллической фазы с агрессивной средой. Для проведения термодинамических расчетов реакций химической стойкости была выбрана трехкомпонентная система RO- Al_2O_3 - SiO_2 (RO – SrO, BaO) и определены кристаллические фазы, которые могут существовать в их пределах. При выборе опытных кристаллических фаз учитывался комплекс физико-химических и эксплуатационных требований к радиопрозрачным материалам. С точки зрения термодинамики в работе рассмотрено коррозионное поведение выбранных кристаллических фаз: цельзиана $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, славсонита $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$ та $2\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$.

В работе представлены результаты термодинамических расчетов изменений энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса реакций для определения кислотостойкости (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) и щелочестойкости (NaOH , Na_2CO_3) данных соединений в стандартных условиях. Установлено, что все рассматриваемые соединения обладают термодинамической вероятностью коррозионного сопротивления действию щелочных реагентов. По отношению к кислотной среде при нормальных условиях цельзиан и славсонит проявляют кислотостойкость к соляной кислоте, менее подвержены взаимодействию с серной кислотой, однако способны активно взаимодействовать с HNO_3 . Относительно исследованных бинарных соединений $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$ и $2\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$, все рассчитанные реакции термодинамически выгодны, то есть происходит взаимодействие с кислотными реагентами.

Проанализированы полученные результаты и приведена корреляция расчетов реакции цельзиана и хлоридной кислоты с экспериментальными данными. Заключено, что рационально планировать получение керамических изделий на основе цельзиана и

славсонита или их гетерофазной смеси с минимальным содержанием бинарных оксидов стронция и бария.

Ключевые слова: цельзиан, славсонит, кислотостойкость, щелочестойкость, термодинамика, энтальпия, энтропия, свободная энергия Гиббса.

Lisachuk G.V., Kryvobok R.V., Shumeiko V.M., Tur Y.I., Voloshchuk V.V.

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE CHEMICAL RESISTANCE OF CERAMIC MATERIALS IN THE RO- Al_2O_3 - SiO_2 SYSTEM

Operational characteristics, properties of modern aircraft and aerospace devices and their technical characteristics owe a lot to the radio engineering systems that are installed on them. Therefore, their protection and the selection of the necessary ceramic material, which will ensure the protection of electronic devices from interaction with the external environment, is an important task of modern materials science.

In order to substantiate the choice of a crystalline phase as the basis of a radio-transparent ceramic material that will be used in aggressive environments, it is advisable to conduct thermodynamic calculations, namely changes in the Gibbs free energy of chemical reactions of the interaction of the crystalline phase with an aggressive environment. To carry out thermodynamic calculations of chemical stability reactions, the three-component system RO- Al_2O_3 - SiO_2 (RO – SrO, BaO) was chosen and the crystalline phases that can exist within them were determined. When choosing experimental crystalline phases, a complex of physico-chemical and operational requirements for radio-transparent materials was taken into account. From the point of view of thermodynamics, the corrosion behavior of the selected crystalline phases: celsian $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, slavsonite $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$, and $2\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$ is considered.

The paper presents the results of thermodynamic calculations of changes in enthalpy, entropy, and Gibbs free energy of reactions to determine acid resistance (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) and alkali resistance (NaOH , Na_2CO_3) of these compounds under standard conditions. It was established that all considered compounds have a thermodynamic probability of corrosion resistance to the action of alkaline reagents. In relation to an acidic environment, under normal conditions, celsian and slavsonite show acid resistance to hydrochloric acid, and they are least prone to interaction with sulfuric acid, but are able to actively interact with HNO_3 . Regarding the investigated binary compounds $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$ and $2\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$, all calculated reactions are thermodynamically favorable, i.e. interaction with acidic reagents occurs.

The obtained results are analyzed and the correlation of the calculations of the reaction of celsian and hydrochloric acid with experimental data is given. It was concluded that it is rational to plan the production of ceramic products based on celsian and slavsonite or their heterophase mixture with a minimum content of binary oxides of strontium and barium.

Keywords: celsian, slavsonite, acid resistance, alkali resistance, thermodynamics, enthalpy, entropy, Gibbs free energy.

Руднєва К.Є.

**ПОВТОРНЕ ВИКОРИСТАННЯ ГУМАТІВ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ ПРИ ОЧИСТЦІ
СЛАБОКИСЛИХ ВОД, ЯКІ МІСТЯТЬ Cu^{2+} , Pb^{2+}**

Національний науковий центр «Інститут судових експертиз ім. Засл. проф. М.С. Бокаріуса», Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; м. Харків, Україна

Ключові слова: гумати лужних металів, гумінові кислоти, сорбція металів, регенерація гуматів, виділення міді, виділення свинцю, очистка води, механізм сорбції.

Вступ. У зв'язку з проведенням активних бойових дій на території України удару завдано багатьом промисловим об'єктам таким як заводи, військові склади тощо. Від цього страждає не тільки економічний сектор. Руйнування таких промислових об'єктів, які здебільшого мають у своєму складі високі концентрації важких металів (Cu, Zn, Cd, Pb, Fe, Ni, Co, Be, As) мають тяжкі наслідки для оточуючого середовища. Так важкі метали у високих концентраціях потрапляючи у природні води утворюють високомінералізовані розчини важких металів. Такі масштабні накопичення становлять серйозну небезпеку через їх високу активність і токсичні властивості, а подекуди і загрозу екологічної катастрофи.

Гумінові речовини – це органічні речовини, які природно утворюються в результаті окисного розкладання складних органічних молекул. Ці матеріали відіграють вирішальну роль у глобальному кругообігу вуглецю. Гумінові речовини являють собою полідисперсні, поліфункціональні поліелектроліти. Ці компоненти є найбільшими компонентами ґрунтів і є значною частиною вуглецевого резерву планети.

Широкий спектр функціональних груп, які входять до складу ГР, забезпечують різноманітні екологічні функції: акумулятивну, транспортну, регуляторну, протекторну, фізіологічну.

На теперішній час важливий пошук нових та вдосконалення вже відомих методів очистки вод від важких металів, які можуть бути економічно доцільними.

Аналіз публікацій. Гумінові кислоти (ГК) є аніонними поліелектролітами та відносяться до природних поглиначів численних забруднювачів – металів та неметалів [1-4]. Сорбенти¹ на основі ГК можуть застосовуватися для зв'язування не тільки катіонів, але також аніонів та органічних забруднювачів, наприклад, пестицидів [5]. Гумінові кислоти – природні поглиначі важких металів в областях промислових розробок. Їх реальна ефективність залежить від природного вмісту та зменшується при його зниженні [6].

Природне поглинання забруднювачів ГК не є остаточним – гумати здатні в деяких випадках звільнювати токсичні іони металів під впливом великих концентрацій

¹ Відносно термінології: слід відмітити, що термін «адсорбція» може бути використаний до утворення комплексів ГМ, оскільки має на увазі не тільки «класичне», відносно не стійке поглинання речовин на матеріалах з розвинутою поверхнею, але також загальний перенос матеріалу з рідкої фази на тверду з його зв'язуванням шляхом хімічної та/або фізичної взаємодії [12].

інших елементів, таких як Ca^{2+} . Крім того, ГК можуть бути природнім «транспортним» для металів в оточуючому середовищі [7], сприяючи їх міграції в інші середовища. Наявність гуматів ускладнює очистку природнього середовища, яка проводиться з використанням хелатних комплексів, таких як ЕДТА [8].

Взаємодія іонів металів з гуматами не має єдиного чіткого механізму. Цьому сприяють складність та різноманітність структури ГК, а також різні умови протікання реакцій в лабораторних та природних умовах [9–11]. Була відмічена здатність гуматів зв'язувати метали в деяких станах – більш здатному до обміну іонів металів на іони H^+ (менш міцні комплекси) і практично не здатному до обміну.

Підвищення ефективності сорбції при збільшенні концентрації функціональних груп, що приймають участь в утворенні зв'язків з іонами металів [13]. В цій самій роботі пояснено збільшення ефективності сорбції при високих значеннях рН – при переході від кислого до лужного середовища відбувається депротонування функціональних груп, що відповідають за утворення зв'язків з металами.

Вимірювання концентрацій металів при лабораторному та натурному вивченні їх сорбції гуміновими кислотами проводиться різними методами – із застосуванням іонселективного електроду, методами гасіння флуоресценції, анодної вольтамперометрії [14]. При дослідженнях комплексів Г-Ме показав ефективність метод маспектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-MS) [15].

Відомо, що комплекси Г-Ме мають низьку стабільність та відносно слабку зв'язувальну активність (ЗА) при низькому рН. Так, для комплексів з цинком вкрай низька ЗА гуматів спостерігається при $\text{pH}=1,5\dots2,5$. З підвищенням рН на 1 спостерігалось збільшення ЗА приблизно на порядок [16]. Таким чином, збільшення рН підвищує сорбційну здатність гумінових кислот та знижає коефіцієнт обміну $\text{H}^+/\text{Me}^{n+}$. Значення рН – не єдиний фактор, що впливає на ефективність сорбції. На неї також суттєво впливає іонна сила розчину (I_p). В роботі [17] відмічено, що зв'язування металів тим вище, чим нижче значення I_p . Причому величина I_p має більший вплив при високих показниках рН, досягаючи максимуму вплива в лужних розчинах.

При сорбції гуматами іонів металу частина останніх залишається в постійній концентрації в розчині. На думку дослідників [18], це свідчить про наявність рівноваги між процесами сорбції та десорбції. В роботі [19] здійснені розрахунки константи дисоціації комплексів Г-Ме для двохвалентних катіонів міді, цинку і нікелю. Було встановлено, що незважаючи на відмінності в рівнях ґрунту, з якого відбиралися гумінові кислоти, їх показники pK_a залишаються величинами одного порядку. Також моделювання різних механізмів комплексоутворення з визначенням констант дисоціації комплексів Г-Ме показано в роботі [20].

Незважаючи на наявність чітко виражених факторів, що визначають сорбційні можливості ГК відносно іонів різних металів, при вивченні взаємодії в реальних об'єктах необхідно також враховувати можливий вплив матриці – інгібуючу дію окремих іонів та їх «конкуренцію» при протіканні сорбційних процесів. Приклад такої «конкуренції» показаний в роботі [1] на прикладі сорбції в трійній системі іонів Ni , Ca і Al . Було відмічено інгібування комплексоутворення Ni при наявності високих концентрацій іонів кальцію, незважаючи на підвищене значення рН. В роботі [21] подібний ефект показаний у випадку сорбції Al^{3+} , а також детально розглянута кінетика взаємодії гумінових кислот з іонами Tb^{3+} , Eu^{3+} .

Хоча ГК мають високі сорбційні здібності по відношенню іонів важких металів, отримані комплекси все одно відносять до токсичних забруднювачів [22]. Існують технологічні процеси глибокої очистки від таких комплексів з використанням ультрафільт-

трації [23]. Ультрафільтрація із застосуванням мембран є перспективною та вже існуючою технологією фільтрації середовища, не змінюючи її фазовий склад, яка відрізняється високою енергоефективністю та відносно невеликою вартістю [24]. Однак не всі ефективні мембранні технології є доступними в промисловому масштабі [25]. Суттєвою проблемою є ефективне використання мембран в результаті їх забруднення в процесі фільтрації [22].

Основна частка досліджень, присвячених застосуванню ГК для зв'язування іонів металів, завершується на стадії отримання комплексів Г-Ме. Суттєво менше уваги приділяється процесам зворотного виділення сорбованих елементів [26]. Незважаючи на велику кількість технологічних процесів переробки, лише деякі є достатньо ефективними на практиці [27]. В цій роботі розглянуті підходи до виділення (концентрування) рідкоземельних елементів з водних розчинів у вигляді сполук з використанням, серед іншого, процесів фільтрації та осадження. Також відомий спосіб виділення золота з бурого вугілля з застосуванням в технологічному процесі сорбційних здібностей ГК [28]. Слід відмітити значну зацікавленість авторів у виділенні рідкоземельних елементів, у порівнянні з іншими [29], хоча значна кількість хімічних методів застосовується при виділенні таких елементів, як мідь, залізо, нікель, цинк та ін. без використання гумінових кислот.

Лабораторні дослідження. При дослідженні використовувалися модельні розчини сульфату міді (II) й ацетату свинцю (II) з розрахунковою концентрацією в перерахунку на мідь та свинець близько 400 та 1000 мг/дм³ відповідно. Розчин ацетату свинцю перед використанням фільтрувався. Точний вміст міді та свинцю визначався методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-AES) для кінцевих розчинів, приготованих з модельних [30].

Приготування гуматів

Виділення гумінових кислот з сировинного матеріалу (торф, буре вугілля) здійснювалося згідно з роботами [31].

Навіски 50 мг гумінових кислот (тут і далі – в перерахунку на органічну складову), виділених з торфу й бурого вугілля (БУ) розчинялися в 0,1 н розчині NaOH (не більш 2 см³ розчину лугу).

Навіски гумату калію 50 мг китайського виробництва розчинялися в 2 см³ деіонізованої води.

Визначення вологості та зольності гумінових кислот. Для дослідження використовували ГК, виділені з торфу та бурого вугілля, а також гумати калію, керуючись підходами, описаними в [32]. Враховуючи деякі відмінності в умовах досліджень в зазначених роботах, в даній роботі вологість визначалася ваговим методом при 105 °C на протязі 6 годин (до постійної маси), зольність – шляхом витримування в муфельній печі при 800 °C протягом 2 годин (до постійної маси). В подальших розрахунках використовувалися значення маси органічної частини ГК та гуматів калію.

Методологія дослідження

Проведення експерименту здійснювалося поетапно:

1. Для визначення зв'язувальної здатності гуматів 50 см³ модельних розчинів переносилося в колби на 250 см³, добавлялося 150 см³ деіонізованої води, потім добавлялися розчини гуматів (див. нижче), об'єм розчину доводився водою до мітки й перемішувався. Значення рН розчину сульфату міді (до додавання гуматів) складало 4,40, аце-

тату свинця – 5,94. Значення рН після додавання гуматів до розчину сульфату міді складало 4,65–4,72, після додавання до розчину ацетату свинця – 6,12–6,28.

2. Отримані суміші витримувалися протягом 5 годин, потім відфільтровувалися при атмосферному тиску через паперові фільтри з розміром пор 3–5 мкм. З фільтратів відбиралося по 50 см³ для визначення залишкового вмісту Cu²⁺, Pb²⁺ методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-AES).

3. Гуминові залишки на фільтрах промивалися деіонізованою водою та змивалися в скляний стакан с деіонізованою водою до об'єму ~ 200 см³, кислотність знижалася шляхом додавання 1 н HNO₃ до значення рН=2,1–2,2. Об'єм розчину доводився деіонізованою водою до об'єму 250 см³, витримувався 5 годин, після чого відфільтровувався згідно наведеної вище методології. З фільтратів відбиралося по 50 см³ для визначення вмісту виділених Cu²⁺, Pb²⁺. Залишок з фільтру кількісно переносився для проведення наступного циклу сорбції-десорбції.

Наведені етапи 1–4 складають один цикл сорбції та регенерації. Всього проводилося три циклу. Вихідні концентрації робочих розчинів складали: Cu²⁺ – 84 мг/дм³, Pb²⁺ – 216 мг/дм³.

Визначення типу залежності (лінійна, нелінійна) сорбції важких металів проводилось на прикладі свинцю для приведеного вище розчину. Маса гуматів складала 25, 50, 100, 200 мг. Значення рН розчинів ацетату свинця після додавання лужних розчинів гуматів складала від 5,98 (для 25 мг гуматів) до 6,46 (для 200 мг гуматів).

Результати та обговорення

В результаті послідовного проведення циклів сорбції-десорбції встановлено, що переважна частина сорбованих іонів Cu²⁺, Pb²⁺ виділяється при зниженні рН до значення 2,1–2,2. Частка десорбованої міді складала 85 % (для ГК з бурого вугілля й торфу) та 88% (для гуматів калію). Доля десорбованого свинцю складала 91 % (для ГК з бурого вугілля), 86 % (для ГК з торфу), 89 % (для гуматів калію).

Дані по сорбції й десорбції (регенерації сорбента) наведені на рис. 1–4. Тип сорбційної залежності проілюстрований на рис. 5. Дані по ступеню очистки (сорбції) при надлишку гуматів наведені в табл. 1.

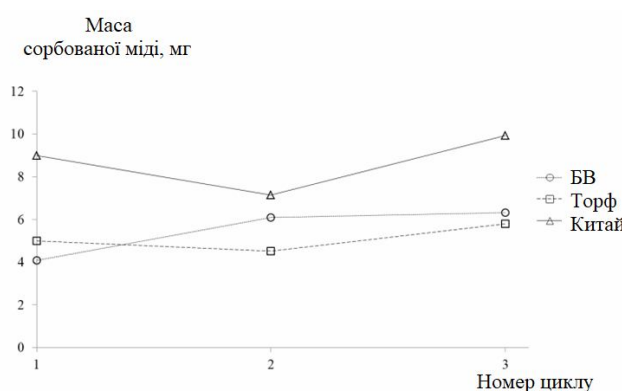


Рисунок 1 – Маса сорбованої міді в 3-х циклах сорбції-десорбції

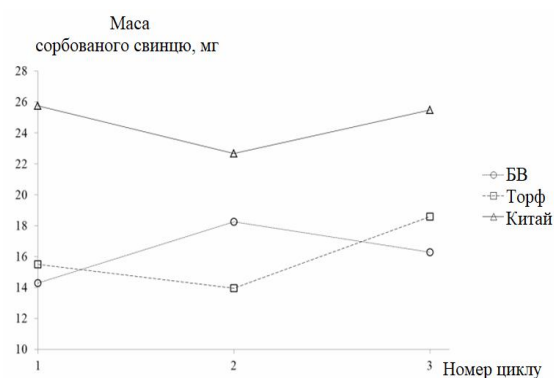


Рисунок 2 – Маса сорбованого свинцю в 3-х циклах сорбції-десорбції

Також встановлено, що відношення середніх значень питомої сорбції свинцю та міді складало від 2,8 до 3,1 для різних типів гуминових кислот (гуматів). Близькість вказаних значень до відношення атомних мас свинцю й міді (3,3), на думку авторів, слід

вважати ознакою взаємодії іонів міді та свинцю з гуматами в стехіометричному співвідношенні за рахунок хімічної реакції (реакцій).

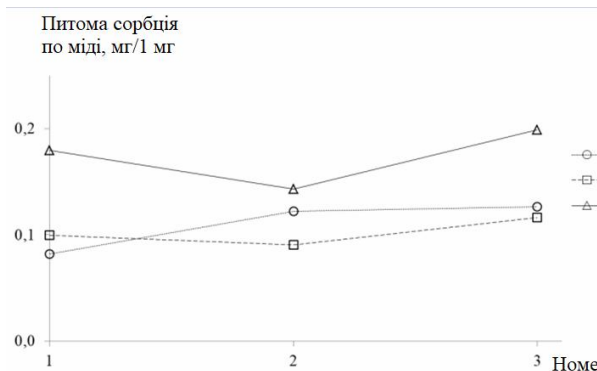


Рисунок 3 – Пітома сорбція по міді в 3-х циклах сорбції-десорбції

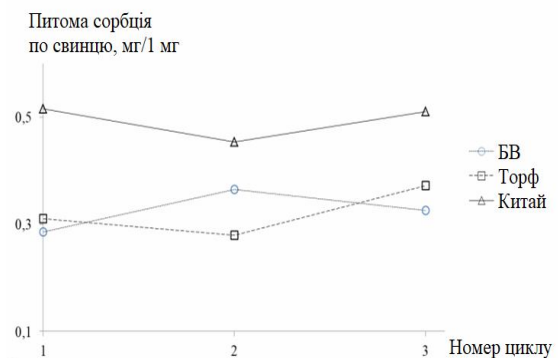


Рисунок 4 – Пітома сорбція по свинцю в 3-х циклах сорбції-десорбції

Таблиця 1 – Частка сорбованого свинцю при визначенні типу сорбційної залежності

Показник	Тип гуматів		
	гумати калію (Китай)	ГК з торфу	ГК з БУ
Доля сорбованого свинцю, %	98,5	97,8	96,9

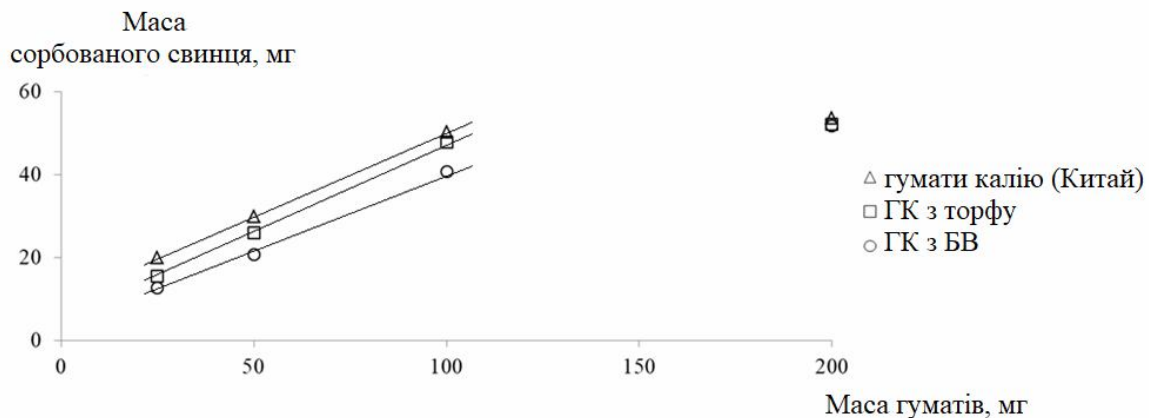


Рисунок 5 – Оцінка залежності характеру сорбції від кількості гуматів, доданих в розчин

Аналізуючи рис. 5, слід дійти до висновку, що загальний характер сорбції важких металів (на прикладі свинцю) має залежність, подібну до лінійної. Величина R^2 для перших трьох значень сорбції при лінійному апроксимуванні складає від 0,996 до 0,999. Відхилення від лінійності в області сорбції 200 мг гуматів пояснюється їх надлишком (надлишковою сорбційною здатністю) по відношенню до вмісту свинцю.

Висновки. Гумати лужних металів з різних джерел є ефективним засобом очищення водних розчинів від іонів міді (II) та свинцю (II) в слабокислому середовищі у високих концентраціях. Ступень очистки по свинцю при надлишку гуматів склала 97–99 % для розчинів з концентрацією Pb^{2+} 216 мг/дм³.

Гумінові кислоти є здатним до регенерації сорбентом і можуть бути відновлені до повторного використання шляхом зниження рН розчину до значення 2,1–2,2.

Трьохразове використання тих самих ГК у вигляді гуматів натрію або калію показують принципово відтворюваний рівень сорбції від циклу до циклу.

Ступінь вилучення міді й свинцю з комплексів Г-Ме у порівнянні з сорбованою кількістю склала 85–91 %.

При наведених умовах експерименту питома сорбція гумінових кислот у вигляді гуматів склала (на органічну складову): 0,10–0,17 мг міді/мг гуматів, 0,31–0,49 мг свинцю/мг гуматів.

Відмінності у значеннях питомої сорбції свинцю та міді співвідносяться для ГК різного походження от 2,8 до 3,1 (при відношенні атомних мас свинцю й міді 3,3 відповідно), що дозволяє припустити відбування хімічної реакції (реакцій) в процесі сорбції в стехіометричному співвідношенні.

Сорбція в умовах експерименту описується лінійною залежністю в системі координат маса сорбованого металу (іонів) – маса гуматів.

Література

1. Zhou P., Yan H., Gu B. Competitive complexation of metal ions with humic substances // *Chemosphere*. 2005, Vol. 58. P. 1327–1337.
2. Leboeuf E.J., Weber JR W. Macromolecular Characteristics of Natural Organic Matter. 2. Sorption and Desorption Behavior. *Environ. Sci. Technol.* 2000, Vol. 34. P. 3632–3640
3. Xue S., Zhao Q.-L., Wei L., Ren N.-Q. Behavior and characteristics of dissolved organic matter during column studies of soil aquifer treatment. 2009, Vol. 43. P. 499–507.
4. Li, J., Ding, Y., Wang, K., Li, N., Qian, G., Xu, Y., Zhang, J., Comparison of humic and fulvic acid on remediation of arsenic contaminated soil by electrokinetic technology, *Chemosphere* (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125038>.
5. Janoš P., Kormunda M., Novák F., Zivotsky O., Fuitová J., Pilarova V. Multifunctional humate-based magnetic sorbent: Preparation, properties and sorption of Cu (II), phosphates and selected pesticides. *Reactive & Functional Polymers*. 2013. Vol. 73. P. 46–52.
6. Ding H, Tang L, Nie Y, Ji H. Characteristics and interactions of heavy metals with humic acid in gold mining area soil at a upstream of a metropolitan drinking water source // *Journal of geochemical exploration*. 2018. Vol. 200. P. 266–275.
7. G. Lu, A. J. Haes, T. Z. Forbes. Detection and identification of solids, surfaces, and solutions of uranium using vibrational spectroscopy. *Coordination Chemistry Reviews*. 2018. Vol. 374. P. 314–344.
8. Mo C., Zhanbin H., Bang X., Tao F., Hui D. Preparation, characterization and salt-resistance of a coal based super absorbent composite. *Mining Science and Technology*. 2010, Vol. 20. P. 0864–0871.
9. Boguta P., Sokołowska Z. Interactions of Zn (II) Ions with Humic Acids Isolated from Various Type of Soils. Effect of pH, Zn Concentrations and Humic Acids Chemical Properties. *PLoS ONE*. 2016. Vol. 11. P. 1–20.

10. Hanke D., Dick P. D. Organic Matter Stocks and the Interactions of Humic Substances with Metals in Araucaria Moist Forest Soil with Humic and Histic Horizons. Division - Soil Processes and Properties Commission - Soil Chemistry. 2017. Vol. 41. P. 1–20.
11. Bryan N.D., Jones D.L.M., Keepax R. E., Farrelly D. H., Abrahamsen L. G., Pitois A., Ivanov P., Warwick P., Evans N. The role of humic non-exchangeable binding in the promotion of metal ion transport in groundwaters in the environment. *Journal of Environmental Monitoring*. 2007. Vol. 9. P. 329–347.
12. Bryan N.D., Jones D.L.M., Keepax R. E., Farrelly D. H., Abrahamsen L. G., Pitois A., Ivanov P., Warwick P., Evans N. The role of humic non-exchangeable binding in the promotion of metal ion transport in groundwaters in the environment. *Journal of Environmental Monitoring*. 2007. Vol. 9. P. 329–347.
13. Kim H., Baek K., Kim B., Yang J. Humic substance-enhanced ultrafiltration for removal of cobalt. *Journal of Hazardous Materials*. 2005, Vol. 122. P. 131–136.
14. Cao D., Wang X., Wang Q., Fang X., Jin J., Hao X., Iritani E., Katagiri N. Removal of heavy metal ions by ultrafiltration with recovery of extracellular polymer substances from excess sludge // *Journal of Membrane Science*. 2020. Vol. 606. A. 118103. P. 1–11.
15. Pourret O., Davranche M., Gruau G., Dia A. Rare earth elements complexation with humic acid. *Chemical Geology*. 2007, Vol. 243. P. 128–141.
16. Waller P.A., Pickering W.F. The lability of zinc humate species. *Chemical Speciation & Bioavailability*. 2015, Vol. 3. P. 9–21.
17. Bahemmat M., Farahbakhsh M., Kianirad M. Humic substances-enhanced electroremediation of heavy metals contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*. 2016, Vol. 312. P. 307–318.
18. Kalina M., Klučáková M., Sedláček P. Utilization of fractional extraction for interactions between humic acids and metals characterization of the interactions between humic acids and metals// *Geoderma*. 2013 Vol. 207–208. P. 92–98.
19. Paul S., Sharma T., Saikia D., Saikia P. P., Borah D., Baruah M. K. Evaluation of pKa Values of Soil Humic Acids and their Complexation Properties. *International Journal of Plant & Soil Science*. 2015, Vol. 6(4). P. 218–228.
20. Evans L.J., Sengdy B., Lumsdon D. G., Stanbury D.A. Cadmium adsorption by an organic soil: a comparison of some humic – metal complexation models. *Chemical Speciation & Bioavailability*. 2015 Vol. 15. P. 93–100.
21. Lippold H., Eidner S., Kumke M. U., Lippmann-Pipke J. Diffusion, degradation or on-site stabilisation – Identifying causes of kinetic processes involved in metal–humate complexation // *Applied Geochemistry*. 2012, Vol. 27. P. 250–256.
22. Kanagaraj P., Mohamed I. M.A., Huang W., Liu C. Membrane fouling mitigation for enhanced water flux and high separation of humic acid and copper ion using hydrophilic polyurethane modified cellulose acetate ultrafiltration membranes. *Reactive and Functional Polymers*. 2020 Vol. 150. A. 104538. P. 1–11.
23. Cao D., Wang X., Wang Q., Fang X., Jin J., Hao X., Iritani E., Katagiri N. Removal of heavy metal ions by ultrafiltration with recovery of extracellular polymer substances from excess sludge // *Journal of Membrane Science*. 2020. Vol. 606. A. 118103. P. 1–11.
24. *Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment, Energy and Environment*. Editors: Ismail A. F., Matsuura T. 2016 Taylor & Francis Group, London, UK. 319 p.
25. Al-Saydeha S.A., El-Naasa M. H., Zaidib S.J. Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017. Vol. 56. P. 35–44.

26. Royer-Lavall'ee A., Neculita C.M., Coudert L. Removal and potential recovery of rare earth elements from mine water. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2020, Vol. 89. P. 47–57.
27. Amato A., Becci A., Birloaga I., De Michelis I., Ferella F., Innocenz V., Ippolito N.M., Pillar Jimenez Gomez C., Vegliò F., Beolchini F. Sustainability analysis of innovative technologies for the rare earth elements recovery. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2019. Vol. 106. P. 41–53.
28. Bratskaya S., Volk A., Ivanov V., Ustinov A., Barinov N., Avramenko V. A new approach to precious metals recovery from brown coals: Correlation of recovery efficacy with the mechanism of metal–humic interactions. *Geochimica et Cosmochimica acta*. 2009. Vol. 73. P. 3301–3310.
29. Ziemkiewicz, P.; He, T.; Noble, A.; Liu, X. Recovery of Rare Earth Elements (REEs) from Coal Mine Drainage; West Virginia Mine Drainage Task Force Symposium: Morgantown, WV, USA, 2016. P. 1–7.
30. ДСТУ ISO 11885:2005 Якість води. Визначання 33 елементів методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою. / Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України Дата початку дії 01.01.2008. – 18 с.
31. Swift, R.S. (1996) Organic Matter Characterisation, in D.L. Sparks (eds.), *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods*, Soil Sci. Soc. Am. Book Series no. 5. P. 1011–1069.
32. Lamar R.T., Olk D. C., Mayhew L., Bloom P. R. A New Standardized Method for Quantification of Humic and Fulvic Acids in Humic Ores and Commercial Products. *Journal of AOAC International*. 2014, Vol. 97, No. 3. P. 721–730.

УДК 543.544.43 + 343.983.4

Руднєва К.Є.

ПОВТОРНЕ ВИКОРИСТАННЯ ГУМАТІВ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ ПРИ ОЧИСТЦІ СЛАБОКИСЛИХ ВОД, ЯКІ МІСТЯТЬ Cu^{2+} , Pb^{2+}

Зруйновані військові та промислові об'єкти мають тяжкі наслідки не тільки для економіки країни, але також для довкілля та природних ресурсів. На даний час гумінові кислоти є досить добре відомим та в достатній мірі дослідженим природним сорбентом. Завдяки широкому спектру функціональних груп вони виконують акумулятивну, транспортну, регуляторну, протекторну та фізіологічну функцію. Взаємодія іонів металів з гуматами не має єдиного описаного чіткого механізму. Цьому сприяють складність та різноманітність структури гумінових кислот, а також різні умови протікання реакцій в лабораторних та природних умовах. Тому шляхи підвищення ефективності сорбції, вдосконалення та пошук нових властивостей цих речовин все ж таки залишаються актуальними.

У даній роботі показані можливості зворотнього зв'язування іонів міді та свинцю у слабокислих водних розчинах при значеннях рН 4,4–6,3. Гумінові кислоти були виділені з торфу та бурого вугілля, а також використовувалися гумати калію виробництва Китай. У наведеному дослідженні використовувалися модельні розчини сульфату міді (II) й ацетату свинцю (II) з розрахунковою концентрацією в перерахунку на мідь та свинець близько 400 та 1000 мг/дм³ відповідно. Регенерація комплексів гуматів металу

проводилася шляхом зниження рН середовища до 2,1–2,2. Ступінь сорбції по свинцю становив 97–99 % для розчинів Pb^{2+} з концентрацією 216 мг/дм³. Дослідження показали ефективність повторного застосування регенованих гуматів зі ступенем виділення металів 85–91 % щодо сорбованої кількості.

Вміст металів в експерименті визначався методом атомної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою.

Також встановлено, що відношення середніх значень питомої сорбції свинцю та міді склало від 2,8 до 3,1 для різних типів гумінових кислот (гуматів). Близькість вказаних значень до відношення атомних мас свинця й міді (3,3), на думку автора, пов'язане із взаємодією іонів міді та свинцю з гуматами в стехіометричному співвідношенні за рахунок хімічної реакції (реакцій). Сорбція наведена в експерименті описується лінійною залежністю в системі координат маса сорбованого металу (іонів) – маса гуматів.

Ключові слова: гумати лужних металів, гумінові кислоти, сорбція металів, регенерація гуматів, виділення міді, виділення свинцю, очистка води, механізм сорбції.

Руднева Е.Е.

ПОВТОРНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГУМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ОЧИСТКЕ СЛАБОКИСЛЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ Cu^{2+} , Pb^{2+}

Разрушенные военные и промышленные объекты несут тяжелые последствия не только для экономики страны, но и для окружающей среды и природных ресурсов. В настоящее время гуминовые кислоты являются достаточно хорошо известным и в достаточной степени исследованным природным сорбентом. Благодаря широкому спектру функциональных групп, они выполняют аккумулятивную, транспортную, регуляторную, протекторную и физиологическую функцию. Взаимодействие ионов металлов с гуматами не имеет единого четкого описанного механизма. Этому способствуют сложность и разнообразие структуры гуминовых кислот, а также различные условия реакций в лабораторных и природных условиях. Поэтому пути повышения эффективности сорбции, совершенствования и поиска новых свойств этих веществ все же остаются актуальными.

В данной работе показаны возможности обратной связи ионов меди и свинца в слабокислых водных растворах при значениях рН 4,4–6,3. Гуминовые кислоты были выделены из торфа и бурых углей, а также использовались гуматы калия производства Китая. В данном исследовании использовались модельные растворы сульфата меди (II) и ацетата свинца (II) с расчетной концентрацией в пересчете на медь и свинец около 400 и 1000 мг/дм³ соответственно. Регенерация комплексов гуматов металла производилась путем снижения рН среды до 2,1–2,2. Степень сорбции по свинцу составляла 97–99 % для растворов Pb^{2+} с концентрацией 216 мг/дм³. Исследования показали эффективность повторного применения регенерированных гуматов со степенью выделения металлов 85–91 % по отношению к сорбированному количеству.

Содержание металлов в эксперименте определялось методом атомной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Также установлено, что отношение средних значений удельной сорбции свинца и меди составило от 2,8 до 3,1 различных типов гуминовых кислот (гуматов). Близость указанных значений по отношению к атомным массам свинца и меди (3,3), по мнению автора, связана с взаимодействием ионов меди и свинца с гуматами в стехиометрическом соотношении за счет химической реакции (реакций). Сорбция, приведенная в экс-

перименте, описується лінійною залежністю в системі координат маса сорбірованого металла (іонів) – маса гуматов.

Ключевые слова: гуматы щелочных металлов, гуминовые кислоты, сорбция металлов, регенерация гуматов, выделение меди, выделение свинца, очистка воды, механизм сорбции.

Rudneva K.E.

REPEATED WASTE OF HUMATIVES INTO PLAIN METALS IN THE PURIFICATION OF WEAKLY ACID WATER, TO CLEAN Cu^{2+} , Pb^{2+}

Destroyed military and industrial facilities have grave consequences not only for the country's economy, but also for the environment and natural resources. At present, humic acids are quite well known and have been sufficiently studied by the natural sorbent. Due to a wide range of functional groups, they perform accumulative, transport, regulatory, protective and physiological functions. The interaction of metal ions with humates does not have a single clear described mechanism. This is facilitated by the complexity and diversity of the structure of humic acids, as well as various reaction conditions in laboratory and natural conditions. Therefore, ways to increase the efficiency of sorption, improve and search for new properties of these substances still remain relevant.

In this work, the possibilities of reverse bonding of copper and lead ions in slightly acidic aqueous solutions at pH values of 4,4–6,3 are shown. Humic acids were isolated from peat and brown coal, and potassium humates produced in China were also used. In this study, model solutions of copper (II) sulfate and lead (II) acetate were used with a calculated concentration in terms of copper and lead of about 400 and 1000 mg/dm³, respectively. The regeneration of metal humate complexes was carried out by lowering the pH of the medium to 2,1–2,2. The degree of lead sorption was 97–99 % for Pb^{2+} solutions with a concentration of 216 mg/dm³. Studies have shown the effectiveness of re-use of regenerated humates with a degree of metal release of 85–91 % in relation to the sorbed amount.

The metal content in the experiment was determined by inductively coupled plasma atomic spectroscopy.

It was also found that the ratio of the average values of the specific sorption of lead and copper was from 2,8 to 3,1 for various types of humic acids (humates). The proximity of these values with respect to the atomic masses of lead and copper (3,3), in the author's opinion, is associated with the interaction of copper and lead ions with humates in a stoichiometric ratio due to a chemical reaction (reactions). The sorption given in the experiment is described by a linear dependence in the coordinate system: the mass of the sorbed metal (ions) – the mass of humates.

Keywords: alkali metal humates, humic acids, metal sorption, humate regeneration, copper recovery, lead recovery, water purification, sorption mechanism.

Лебедєв В.В., к.техн.н., доцент, Мірошніченко Д.В., д.техн.н., професор,
Савченко Д.О., студент, Тихомирова Т.С., к.техн.н., доцент,
Забіяка Н.А., доктор філософії

ДОСЛІДЖЕННЯ БІОДЕГРАДАБЕЛЬНИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ЕТЕРІВ ЦЕЛЮЛОЗИ З БАКТЕРИЦИДНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Ключові слова: біодеградабельні плівки, гідроксипропілметилцелюлоза, бактеріцидні властивості, гумінові кислоти, гібридна модифікація.

Вступ. Сучасний етап розвитку людства – це високотехнологічне, комфортне та динамічне середовище життя, яке створюється завдяки використанню великої кількості різноманітних полімерів та пластиків. Фактично можна сказати, що сучасна людина не зможе повноцінно існувати без їх використання, але, в той же час, поряд з унікальністю та незамінністю полімери та пластики мають значний недолік – утворення великої кількості відходів, які забруднюють навколишнє середовище та природу навкруги [1]. Саме тому сучасним та найбільш актуальним трендом в сфері застосування полімерів та пластиків людиною є імплементація принципу Zero Waste шляхом одержання біодеградабельних матеріалів, які при стабільних та високих експлуатаційних характеристиках впродовж терміну використання та здатних потім до деструкції під дією факторів довкілля. Прикладом таких матеріалів є біодеградабельні плівки на основі природних полімерів [2]: крохмаль, целюлоза, хітозан та ін. З таких матеріалів в даний час отримують широкий асортимент пакувальних біодеградабельних плівок для харчових та інших продуктів [3, 4]. В той же час пакувальні біодеградабельні плівки з антибактеріальною дією для довготривалого зберігання харчових продуктів сьогодні мають обмежене розповсюдження [5,6,7]. Враховуючи природні антибактеріальні та антимікробні властивості, легку доступність і відповідні фізико-хімічні властивості, таких похідних бурого вугілля, як гумінові кислоти (ГК), вони може бути ідеальним кандидатом для модифікації природних полімерів у вигляді етерів целюлози з метою одержання біодеградабельних біополімерних плівок з антибактеріальною здатністю [8,9,10,11]. Саме тому на сьогодні залишається актуальною проблема одержання біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями для пакування широкого кола харчових продуктів.

Мета статті – дослідження біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі етерів целюлози та гумінових речовин.

Об'єкти та методи дослідження. При одержанні біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями використовували використовували гідроксипропілметилцелюлозу (ГПМЦ) марки Walocel™ виробництва Dow Corning (США). ГПМЦ (рис. 1) – це природний полімер, який легко і швидко розчиняється в гарячій або холодній воді, утворює розчини з різним рівнем в'язкості. В якості каталізатора зшивання гібридних екологічно чистих біодеградабельних полімерних плівок використовується лимонна кислота (99,88 %) за ГОСТ 3652.

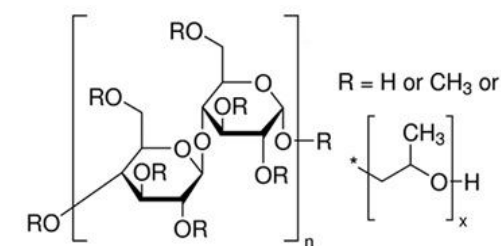


Рисунок 1 – Структурна формула ГПМЦ

Як гібридні модифікатори використовували гумінові кислоти, які отримували при екстракції бурого вугілля лужним розчином пірофосфату натрію з подальшою екстракцією 1 %-ним розчином гідроксиду натрію і осадженням мінеральної кислотою [12]. В таблиці 1 наведена характеристика дослідних зразків бурого вугілля різного ступеня метаморфізму.

Таблиця 1 – Технічний аналіз бурого вугілля*

Зразок вугілля	Технічний аналіз, %			
	W ^a	A ^d	S _t ^d	V ^d
1	16,8	48,7	2,50	29,1
2	8,1	8,3	1,87	43,7
3	30,6	36,7	4,00	43,7

W^a – волога на аналітичний стан, %; A^d – зольність на сухий стан, %; S_t^d – вміст сірки на сухий стан, %; V^d – вихід летких речовин на сухий беззольний стан, %.

Біодеградабельні плівки з ГПМЦ отримували методом поливу розчинів ГПМЦ з концентрацією 2 % мас., до яких додавали різну кількість гумінової кислоти: 5, 10, 15 % мас. Розчини ГПМЦ в концентрації 2 % мас отримували шляхом розчинення полімеру у масовому співвідношенні 2:100 ГПМЦ:дистильована вода при нагріванні до 90–100 °C. Після цього додавали до отриманих розчинів ГПМЦ 1,5 % мас. каталізатора зшивання – лимонну кислоту. Визначення водопоглинання зразків біодеградабельних плівок у холодній воді проводили згідно ISO 62:2008. Міцнісні властивості при розтягуванні біодеградабельних плівок визначали згідно ISO 527-2:2021. Випробування проводилися на розривній машині IP 5040-5 у режимі одноосового розтягування за температури 22 °C. Швидкість випробування зразків – 25 мм/хв. Визначали відносне подовження при розриві (%) та міцність при розриві (МПа). Для вимірювання газопроникності біодеградабельних плівок за киснем використовували метод диференціального тиску та вакуумний тестер VAC-V1. Вакуумування здійснювали протягом 8 годин.

Обговорення результатів. Графічна залежність водопоглинання, міцність при розриві, відносне подовження при розриві та часу появи цвілі в біодеградабельних плівках з бактерицидними властивостями на основі ГПМЦ від вмісту різних типів ГК наведена на рис. 2–5. Було встановлено, що гібридна модифікація ГК за механізмом матричного синтезу біодеградабельних плівок на основі ГПМЦ дозволяє знизити їх водопоглинання, збільшити основні міцності характеристики та надати їм антибактеріальні властиво-

сті, що підтверджується даними за показником часу появи плісняви у біодеградабельних плівках.

На рис. 6 наведено дослідження газопроникненості біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ГПМЦ, з якого видно, що за рахунок підвищення інтенсивності процесів структуроутворення при гібридній модифікації спостерігається збільшення газопроникненості усіх біодеградабельних плівок. Ефект збільшення газопроникненості біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ГПМЦ залежно від властивостей ГК і збільшується в напрямі різних типів ГК $3 > 2 > 1$.

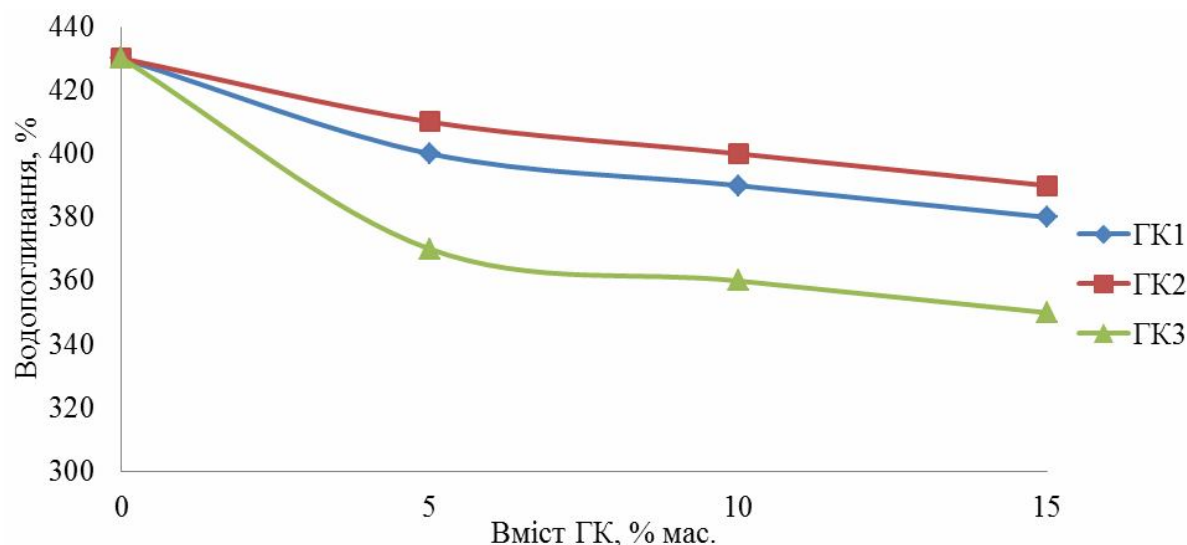


Рисунок 2 – Залежність водопоглинання біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ГПМЦ від вмісту різних типів ГК

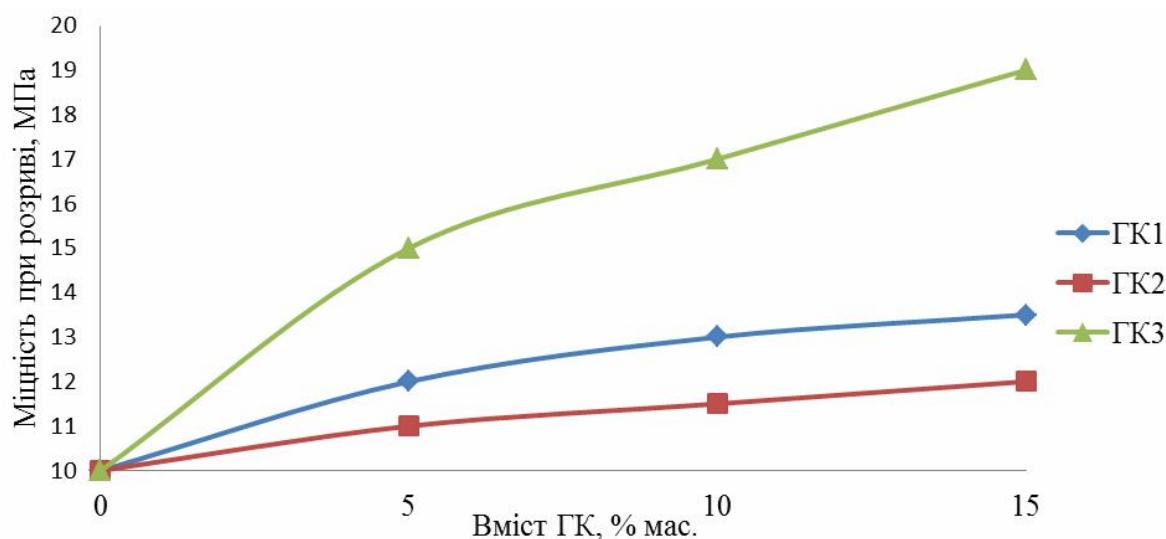


Рисунок 3 – Залежність міцності при розриві біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ГПМЦ від вмісту різних типів ГК

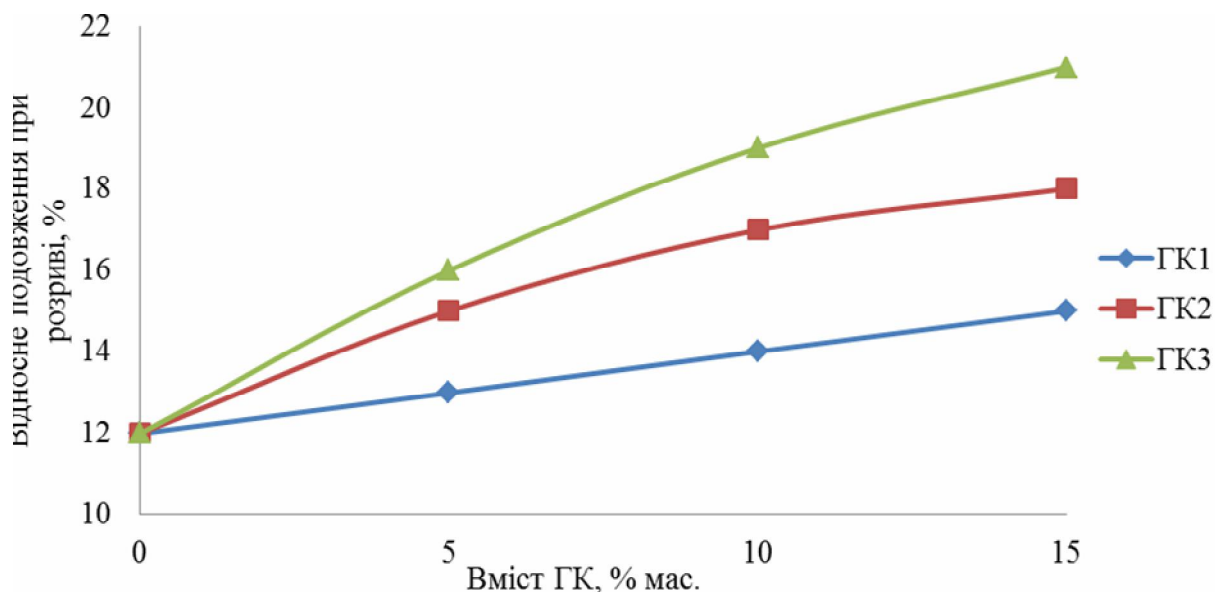


Рисунок 4 – Залежність відносного подовження при розриві біодеградабельних плівок з бактеріцидними властивостями на основі ГПМЦ від вмісту різних типів ГК

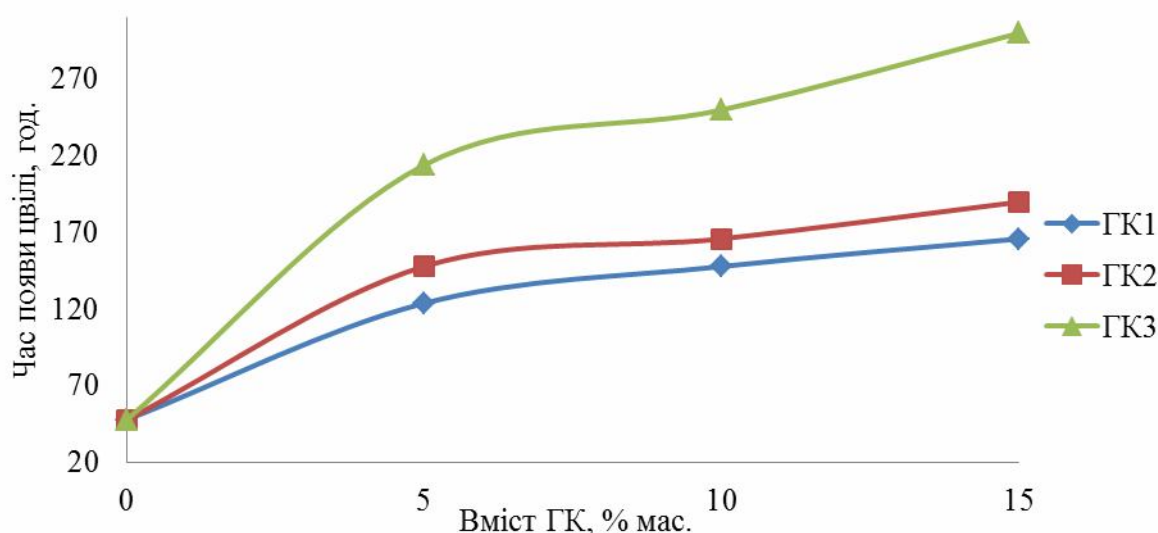


Рисунок 5 – Залежність часу появи цвілі в біодеградабельних плівках з бактеріцидними властивостями на основі ГПМЦ від вмісту різних типів ГК

З даних таблиці 2, в якій наведені зведені експлуатаційні властивості біодеградабельних плівок на основі ГПМЦ модифікованих ГК видно, що гібридна модифікація ГК за механізмом матричного синтезу біодеградабельних плівок на основі ГПМЦ дозволяє знизити їх водопоглинання, збільшити основні міцності характеристики та надати їм антибактеріальні властивості, що підтверджується даними за показником часу появи плісняви у біодеградабельних плівках.

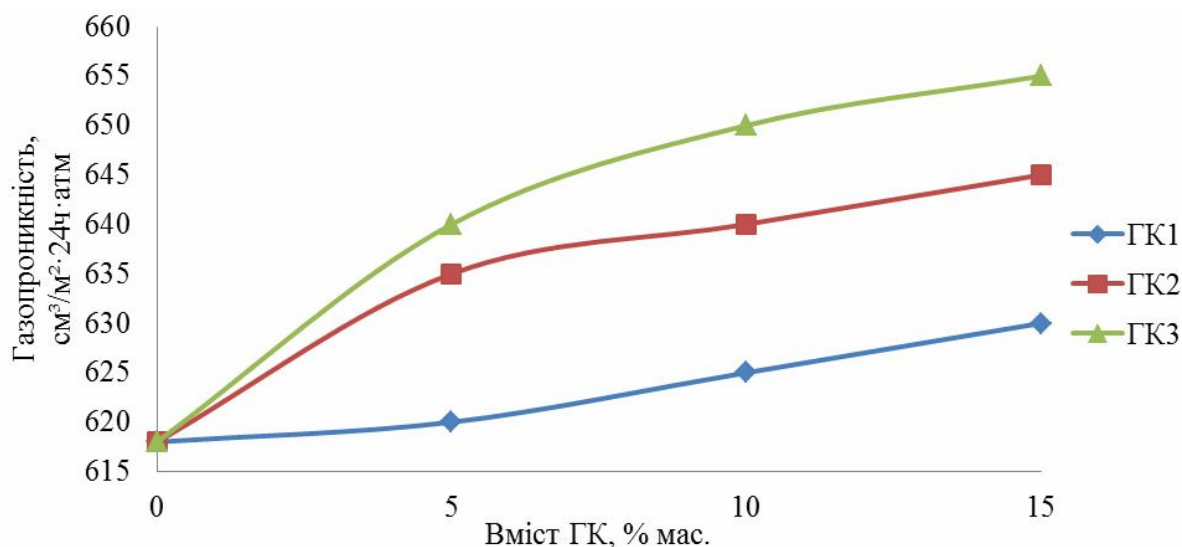


Рисунок 6 – Залежність газопроникності біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ГПМЦ від вмісту ГК

Таблиця 2 – Експлуатаційні властивості біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ГПМЦ від вмісту ГК

№	Вміст гумінових кислот, %мас.	Водопоглинання, % мас.	Міцність при розриві, МПа	Відносне подовження при розриві, %	Час появи цвілі, годин
Чиста композиція		430	10	12	48
ГК1	5	400	12	13	124
	10	390	13	14	148
	15	380	13,5	15	166
ГК2	5	410	11	15	148
	10	400	11,5	17	166
	15	390	12	18	190
ГК3	5	370	15	16	214
	10	360	17	19	Не з'являється
	15	350	19	21	Не з'являється

Висновки. В статті проведено дослідження з метою встановлення особливостей характеристик біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ГПМЦ від вмісту ГК. Встановлено, що модифікація біодеградабельних плівок на основі ГПМЦ гуміновими похідними бурого вугілля у вигляді ГК дозволяє знизити їх водопоглинання, збільшити основні міцності характеристики та надати їм антибактеріальні властивості, що підтверджується даними за показником часу появи плісняви у біодеградабельних плівках. Також визначено, що оптимальним з погляду міцностних та експлуатаційних характеристик є біодеградабельні плівки з бактерицидними властивостями.

ми при вмісті 10 % мас. ГК №3. Показано, що гібридна модифікація ГК за механізмом матричного синтезу біодеградабельних плівок на основі ГПМЦ дозволяє отримати міцні водорозчинні біодеградабельні плівки з антибактеріальними властивостями для використання, як пакування для сухих харчових продуктів (хліб, крупи, горіхи та т.п.) з подовженим терміном зберігання.

Література

1. Cabrera F.C. Eco-friendly polymer composites: A review of suitable methods for waste management // *Polymer Composites*. – 2021. – Vol. 42. – P. 2653–2677.
2. Anukiruthika T., Sethupathy P., Wilson A., Kashampur K., Moses J.A., Anandharamakrishnan C. Multilayer packaging: Advances in preparation techniques and emerging food applications // *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. – 2020. – Vol. 19 (3). – P. 1156–1186.
3. Marcos B., Aymerich T., Monfort J. M., Garriga M.. Use of antimicrobial biodegradable packaging to control *Listeria monocytogenes* during storage of cooked ham // *International Journal of Food Microbiology*. – 2007. – Vol. 120 (1–2). – P. 152–158.
4. Falguera V., Quintero J.P., Jimenez A., Munoz J.A., Ibarz A. Edible films and coatings: structures, active function and trends in their use // *Trends in Food Science & Technology*. – 2011. – Vol. 22 (6). – P. 292–303.
5. Hokkanen S. , Bhatnagar A. , Sillanpää M. A review on modification methods to cellulosebased adsorbents to improve adsorption capacity // *Water Res.* – 2016. – Vol. 91 (2016). – P. 156–173.
6. Liu Y. , Wang W.B. , Wang A.Q. Adsorption of lead ions from aqueous solution by using carboxymethyl cellulose-g-poly (acrylic acid)/attapulgit hydrogel composites // *Desalination*. – 2010. – Vol. 259. P. 258–264.
7. Chen R. , Zhang Y. , Shen L. , Wang X. , Chen J. , Ma A. , Jiang W. Lead(II) and methylene blue removal using a fully biodegradable hydrogel based on starch immobilized humic acid // *Chem. Eng. J.* – 2015. – Vol. 268. – P. 348–355.
8. Lebedev V., Miroshnichenko D., Xiaobin Zhang, , Pyshyev S., Savchenko D., Nikolaichuk Y. Use of Humic Acids from Low-Grade Metamorphism Coal for the Modification of Biofilms Based on Polyvinyl Alcohol // *Petroleum and Coal*. – 2021. – № 63 (4). – P. 953–962.
9. Чжан Сяобін, Лебедев В.В., Мірошніченко Д.В. Використання гумінових кислот для модифікації біоплівки, виготовлених на основі полівинілового спирту та гідроксипропілметилцелюлози // *Вуглехімічний журнал*. – 2021. – №6. – С. 22–37.
10. Lebedev V., Miroshnichenko D., Xiaobin Zhang, Pyshyev S., Savchenko D. Technological Properties of Polymers Obtained from Humic Acids of Ukrainian Lignite. *Petroleum and Coal*. – 2021. – № 63 (3). – P. 646–654.
11. Лебедев В.В., Мірошніченко Д.В., Савченко Д.О., Тихомирова Т.С. Розробка та дослідження гібридних екологічно чистих біодеградабельних плівок з бактерицид-

ними властивостями// Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського:Серія Технічні науки. – 2022. Т. 33 (72). – № 3. С. 87–91.

12. ГОСТ 9517-94 (ИСО 5073-85) Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот.

Bibliography (transliterated)

1. Cabrera F.C. Eco-friendly polymer composites: A review of suitable methods for waste management // *Polymer Composites*. – 2021. – Vol. 42. – P. 2653–2677.

2. Anukiruthika T., Sethupathy P., Wilson A., Kashampur K., Moses J.A., Anandharamakrishnan C. Multilayer packaging: Advances in preparation techniques and emerging food applications // *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. – 2020. – Vol. 19 (3). – P. 1156–1186.

3. Marcos B., Aymerich T., Monfort J. M., Garriga M.. Use of antimicrobial biodegradable packaging to control *Listeria monocytogenes* during storage of cooked ham // *International Journal of Food Microbiology*. – 2007. – Vol. 120 (1–2). – P. 152–158.

4. Falguera V., Quintero J.P., Jimenez A., Munoz J.A., Ibarz A. Edible films and coatings: structures, active function and trends in their use // *Trends in Food Science & Technology*. – 2011. – Vol. 22 (6). – P. 292–303.

5. Hokkanen S. , Bhatnagar A. , Sillanpää M. A review on modification methods to cellulosebased adsorbents to improve adsorption capacity // *Water Res.* – 2016. – Vol. 91 (2016). – P. 156–173.

6. Liu Y. , Wang W.B. , Wang A.Q. Adsorption of lead ions from aqueous solution by using carboxymethyl cellulose-g-poly (acrylic acid)/attapulgate hydrogel composites // *Desalination*. – 2010. – Vol. 259. P. 258–264.

7. Chen R. , Zhang Y. , Shen L. , Wang X. , Chen J. , Ma A. , Jiang W. Lead(II) and methylene blue removal using a fully biodegradable hydrogel based on starch immobilized humic acid // *Chem. Eng. J.* – 2015. – Vol. 268. – P. 348–355.

8. Lebedev V., Miroshnichenko D., Xiaobin Zhang, Pyshyev S., Savchenko D., Nikolaichuk Y. Use of Humic Acids from Low-Grade Metamorphism Coal for the Modification of Biofilms Based on Polyvinyl Alcohol // *Petroleum and Coal*. – 2021. – № 63 (4). – P. 953–962.

9. Chzhan Syaobin', Lebedev V.V., Miroshnichenko D.V. Viktoristannya guminovih kislot dlya modifikacii bioplivok, vigotovlenih na osnovi polivinilovogo spirtu ta gidroksipropilmetilcelyulozi // *Vuglekhimichnij zhurnal*. – 2021. – №6. – P. 22–37.

10. Lebedev V., Miroshnichenko D., Xiaobin Zhang, Pyshyev S., Savchenko D. Technological Properties of Polymers Obtained from Humic Acids of Ukrainian Lignite. *Petroleum and Coal*. – 2021. – № 63 (3). – P. 646–654.

11. Lebedev V.V., Miroshnichenko D.V., Savchenko D.O., Tihomirova T.S. Rozrobka ta doslidzhennya gibridnih ekologichno chistih biodegradabel'nih plivok z baktericid-nimi vlastivostyami// Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського:Серія Технічні науки. – 2022. Т. 33 (72). – № 3. P. 87–91.

12. GOST 9517-94 (ISO 5073-85) Toplivo tverdoe. Metody opredeleniya vyhoda guminovyh kislot.

УДК 678

Лебедев В.В., Мірошніченко Д.В., Савченко Д.О., Тихомирова Т.С., Забіяка Н.А.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

ДОСЛІДЖЕННЯ БІОДЕГРАДАБЕЛЬНИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ЕТЕРІВ ЦЕЛЮЛОЗИ З БАКТЕРИЦИДНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

У статті показані дослідження щодо розроблення новітніх біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі гідроксипропілметилцелюлози, модифікованих гуміновими кислотами бурого вугілля. Гібридні біодеградабельні плівки з бактерицидними властивостями отримували методом поливу розчинів гідроксипропілметилцелюлози з концентрацією 2 % мас., до яких додавали різну кількість гумінової кислоти. При одержанні біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями використовували гідроксипропілметилцелюлозу марки Walocel™ виробництва Dow Corning (США). Як гібридні модифікатори використовували гумінові кислоти, які отримували при екстракції бурого вугілля лужним розчином пірофосфату натрію з подальшою екстракцією 1 %-вим розчином гідроксиду натрію і осадженням мінеральної кислотою. Визначення водопоглинання зразків біодеградабельних плівок у холодній воді проводили згідно ISO 62:2008, міцностні властивості при розтягуванні біодеградабельних плівок визначали згідно ISO 527-2:2021, для вимірювання газопроникності біодеградабельних плівок по кисню використовували метод диференціального тиску та вакуумний тестер VAC-V1. Ефект гібридної модифікації гідроксипропілметилцелюлози гуміновими кислотами бурого вугілля з точки зору досліджених експлуатаційних характеристик збільшувався в напрямі типів гумінових кислот бурого вугілля №3>№2>№1. Показано, що гібридна модифікація за механізмом матричного синтезу біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі гідроксипропілметилцелюлози гуміновими кислотами бурого вугілля дозволяє знизити їх водопоглинання, збільшити основні міцностні характеристики та надати їм антибактеріальні властивості, що підтверджується даними за показником часу появи плісняви у плівках. Оптимальним з погляду міцностних та експлуатаційних характеристик є біодеградабельні плівки з бактерицидними властивостями при вмісті 10 % мас. гумінових кислот №3. Загалом встановлено, що гібридна модифікація гуміновими кислотами за механізмом матричного синтезу біодеградабельних плівок на основі гідроксипропілметилцелюлози дозволяє отримати міцні водорозчинні плівки з антибактеріальними властивостями для використання, як пакування для сухих харчових продуктів (хліб, крупи, горіхи та т.п.) з подовженим терміном зберігання.

Ключові слова: біодеградабельні плівки, гідроксипропілметилцелюлоза, бактерицидні властивості, гумінові кислоти, гібридна модифікація.

УДК 678

Лебедев В.В., Мирошниченко Д.В., Савченко Д.А., Тихомирова Т.С., Забияка Н.А.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОДЕГРАДАТЕЛЬНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С БАКТЕРИЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ

В статье показаны исследования по разработке новейших биodeградебельных пленок с бактерицидными свойствами на основе гидроксипропилметилцеллюлозы, модифицированных гуминовыми кислотами бурого угля. Гибридные биodeградебельные пленки с бактерицидными свойствами получали методом полива растворов гидроксипропилметилцеллюлозы с концентрацией 2 мас.%, к которым добавляли разное количество гуминовой кислоты. При получении биodeградебельных пленок с бактерицидными свойствами использовали гидроксипропилметилцеллюлозу марки Walocel™ производства Dow Corning (США). В качестве гибридных модификаторов использовали гуминовые кислоты, получающие при экстракции бурого угля щелочным раствором пирофосфата натрия с последующей экстракцией 1%-ным раствором гидроксида натрия и осаждением минеральной кислотой. Определение водопоглощения образцов биodeградебельных пленок в холодной воде проводили согласно ISO 62:2008, прочностные свойства при растяжении биodeградебельных пленок определяли согласно ISO 527-2:2021, для измерения газопроницаемости биodeградебельных пленок использовали метод дифференциального давления и вакуумный тестер VAC-V1. Эффект гибридной модификации гидроксипропилметилцеллюлозы гуминовыми кислотами бурого угля с точки зрения исследованных эксплуатационных характеристик увеличивался в направлении типов гуминовых кислот бурого угля №3>№2>№1. Показано, что гибридная модификация по механизму матричного синтеза биodeградебельных пленок с бактерицидными свойствами на основе гидроксипропилметилцеллюлозы гуминовыми кислотами бурого угля позволяет снизить их водопоглощение, увеличить основные прочностные характеристики и придать им антибактериальные свойства, что подтверждается данными по показателю времени появления плесени. Оптимальным с точки зрения прочностных и эксплуатационных характеристик являются биodeградебельные пленки с бактерицидными свойствами при содержании 10% масс. гуминовых кислот №3. В целом установлено, что гибридная модификация гуминовыми кислотами по механизму матричного синтеза биodeградебельных пленок на основе гидроксипропилметилцеллюлозы позволяет получить прочные водорастворимые пленки с антибактериальными свойствами для использования в качестве упаковки для сухих пищевых продуктов (хлеб, крупы, орехи и т.п.) с продленным сроком хранения.

Ключевые слова: биodeградебельные пленки, гидроксипропилметилцеллюлоза, бактерицидные свойства, гуминовые кислоты, гибридная модификация.

Lebedev V.V., Miroshnichenko D.V., Savchenko D.A., Tykhomyrova T.S., Zabiika N.A.

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"

STUDY OF BIODEGRADABLE FILMS BASED ON CELLULOSE ETHERS WITH BACTERICIDAL PROPERTIES

The article shows research on the development of the latest biodegradable films with bactericidal properties based on hydroxypropylmethylcellulose modified with brown coal humic acids. Hybrid biodegradable films with bactericidal properties were obtained by pouring solutions of hydroxypropylmethylcellulose with a concentration of 2 wt.%, to which different amounts of humic acid were added. When obtaining biodegradable films with bactericidal properties, hydroxypropylmethylcellulose of the Walocel™ brand manufactured by Dow Corning (USA) was used. As hybrid modifiers, humic acids were used, obtained by extraction of brown coal with an alkaline solution of sodium pyrophosphate, followed by extraction with a 1% sodium hydroxide solution and precipitation with mineral acid. Determination of water absorption of samples of biodegradable films in cold water was carried out according to ISO 62:2008, tensile strength properties of biodegradable films were determined according to ISO 527-2:2021, to measure the gas permeability of biodegradable films, the differential pressure method and a vacuum tester VAC-V1 were used. The effect of the hybrid modification of hydroxypropylmethylcellulose with lignite humic acids in terms of the studied performance characteristics increased in the direction of lignite humic acid types No. 3 > No. 2 > No. 1. It has been shown that hybrid modification by the mechanism of matrix synthesis of biodegradable films with bactericidal properties based on hydroxypropylmethylcellulose with brown coal humic acids makes it possible to reduce their water absorption, increase the basic strength characteristics and impart antibacterial properties to them, which is confirmed by the data on the time of mold appearance. Optimum in terms of strength and performance characteristics are biodegradable films with bactericidal properties at a content of 10% wt. humic acids No. 3. In general, it has been established that hybrid modification with humic acids according to the mechanism of matrix synthesis of biodegradable films based on hydroxypropylmethylcellulose makes it possible to obtain durable water-soluble films with antibacterial properties for use as packaging for dry food products (bread, cereals, nuts, etc.) with an extended shelf life. storage.

Keywords: biodegradable films, hydroxypropylmethylcellulose, bactericidal properties, humic acids, hybrid modification.

Elnaggar E., post-graduate

SYNTHESIS OF HIGHLY EFFICIENT SORBENTS FROM PLANT WASTE*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv***Keywords:** sorption, coal, oil, water, ecology, sunflower husk with nanotubes.**Introduction**

As materials in the production of sorbents for the absorption of oil and oil products, a significant number of types of plant and natural raw materials were used: buckwheat and sunflower husks, walnut, pine and other nut shells, oat and rice husks, corn cobs (waste), grass processing waste, straw, reed cut, reed inflorescences. The use of all materials that are potential local raw materials for the production of sorbents makes it possible to link the disposal of agricultural waste with environmental protection [1–2]. The sorbent based on husk and nanotubes is a porous material, consisting of 5–10 % silicon oxide and 80–90 % carbon (by weight). Full-scale tests of sorbents were carried out in a mock laboratory environment.

Experiment

Results Getting sorbents. To obtain sorbents with different ratios SiO_2 : C, a batch of sunflower husks was selected. After appropriate washing with 10% sulfuric acid followed by By washing with distilled water, the washed batch was burned in a muffle furnace in an air atmosphere to remove volatiles at a temperature of 400–500 °C in the interval of 30 and 60 min, since at this temperature, according to a literature source, adsorption centers are formed. At the stage of carbonization, the framework of the future activated carbon is formed - primary porosity and strength [4]. According to thermal analysis data, the main part of the organic component of the husk is removed already at a temperature of 400–500 °C. A necessary part of carbonized organic substances is the determination of the carbon content, since the degree of water purification from oil and oil products depends on the carbon content. For this purpose, we carried out studies on the carbon content in the obtained sorbent. Study of sorbents for carbon content. In order to determine the carbon content and ash content of the obtained sorbent, they were heat treated at 450 °C; the processing time was 2 hours. At this temperature, there is complete combustion of carbon and practically remains the whitish ash of carbonized waste. The data on the modes of obtaining sorbents with different SiO_2 : C ratios are summarized in Table 1.

Table 1 – Modes of obtaining sorbents

№	Carbonization temperature, °C	Carbonization time, min	Carbon content, %	Ash content, %
1	400	30	95	2.5
2	400	60	90	4,0
3	500	30	80	3,5
4	500	60	60	3,0

As you can see from the table 1, the most effective coal is No. 1. For further research on water purification from oil, the sorbent with the highest carbon content was selected, i.e. the sorbent obtained at 400 °C in the pyrolysis interval of 30 minutes. As you know, the main

indicator characterizing the efficiency of sorbents is their sorption capacity, that is, the ability to absorb the maximum possible amount of sorbate per unit mass of the sorbent [5]. For this purpose, studies were carried out on the complete absorption of oil and oil products (gasoline) by sorbents (Table 2).

Table 2 – Full sorption capacity of sorbents

Sorbent obtained at temperature:	Sorption time, hour	Full sorption capacity	
		For oil	For gasoline
400°C	1	0,39±0,03	0,22±0,01
	2	0,57±0,04	0,18±0,01
	24	0,81±0,07	0,21±0,02
500°C	1	0,33±0,03	0,18±0,01
	2	0,35±0,03	0,21±0,02
	24	0,72±0,06	0,21±0,01

In the conducted studies of oil capacity within an hour, it was shown that 1 g of sorbent is capable of absorbing 0.39 g of oil with a further increase with increasing sorption time. The sorption capacity for gasoline also increases with an increase in the sorption time. The kinetic dependences of the sorption capacity of the obtained sorbent were studied. This dependence is shown in Fig. 1.

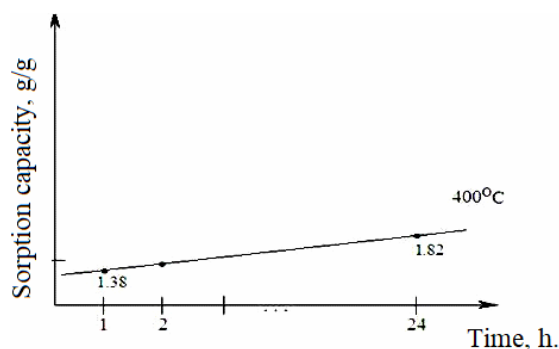


Fig. 1 – Dependence of the sorption capacity of the sorbent on the carbonization time

As shown in the data table. 2, the total sorption capacity of the obtained coal is very low, which will not allow using them for collecting spilled oil products, however, as is known from the literature, the use of carbonized carbon-containing substances in wastewater treatment is the most effective sorption method. Based on the data obtained, we decided to increase the sorption capacity of the sorbent due to the presence in it of nanotubes obtained by pyrolysis of coke. Study of the dynamic capacity of sorbents. After additional processing (granulation, chemical modification), high-quality sorbents can be obtained from activated carbons, similar in parameters to activated carbons. To control the quality of the obtained activated carbon, careful studies are also required on the requirements for activated carbons, for example, the total porosity in accordance with GOST 17219 and the determination of the adsorption activity of coal in terms of methylene blue in accordance with GOST 4453. In order to determine the possibility of wastewater treatment from oil and of oil products using the obtained sorbents based on vegetable matter, their sorption characteristics were studied under dynamic conditions after filtration of the solution to be purified through a fixed bed of adsorbent.

When determining the characteristics of sorption under dynamic conditions, the rate of water transmission and the concentration of oil in the treated water were taken into account.

The initial concentration of oil in water was determined by the gravimetric method [7], based on the separation of oil products from water by extraction with hexane, chromatographic separation of oil products from compounds of other classes in a column filled with aluminum oxide. Sorbent efficiency studies were evaluated for water contaminated with oil concentration of 23 mg / l. Preliminary studies were carried out to assess the degree of water purification depending on the rate of passage through the layer of the studied stationary sorbent. The volumetric flow rate of water through the fixed bed of the sorbent was (5, 15, and 30 ml / min). A column 50 cm high and 3 cm in diameter was filled with a 20 cm high sorbent, the initial solution was fed from above, and it passed by gravity through the sorbent layer.

The purified water was collected in a collector in portions of 250 ml. At the outlet of the column, the water is transparent – it corresponds to GOST 3551-46, the purified water is odorless. It is no longer possible to carry out the residual content of small amounts of oil in water using the gravimetric method. It is used, as a rule, in the analysis of heavily contaminated samples and cannot be used in the analysis of samples containing petroleum products at the MPC level, since the lower limit of the measurement range is 0.3 mg / dm³ with a sample volume of 3–5 dm³. Maximum allowable concentration of oil for drinking water is 0.05 mg / l. The main methods of quantitative chemical analysis currently used in the determination of oil products in waters are gravimetric, IR spectroscopic, gas chromatographic and fluorimetric. For this purpose, the analysis of water for residual oil content in water was carried out by the fluorimetric method on a fluid analyzer "Fluorat-02". The obtained data on the concentration of oil in purified water are shown in Table 3, which indicate that the concentration of oil in water is at the MPC level when water is filtered at a rate of 5 and 15 ml / min (the volumetric filtration rate is selected).

Table 3 – Concentration of oil in water when using sorbents

Name of sorbent	The concentration of oil in water at various filtration rates, mg/l		
	0 ml/min	15 ml/min	35 ml/min
The sorbent obtained from 450 °C for 30 min	0.045	0.07	0.25

At a filtration rate of 30 ml / min. the concentration of oil is 0.25 mg / l, which is lower than the MPC for fishery waters, the MPC of which is 0.5 mg / l.

In water purification, the filtration rate plays an important role, since the duration of the contact of water with the sorbent is seconds, and it is very important that in this short time the water has time to be completely cleared of oil. The dependence of the purification of contaminated water on the filtration rate is shown in Fig. 2.

Chemical regeneration is understood as the treatment of a sorbent with liquid or gaseous organic or inorganic reagents at a temperature usually not higher than 100 °C. Regeneration of the above sorbents by chemical methods is not economically feasible, since it requires a large amount of reagents, and further processing of the resulting waste becomes a problem. In order to clean up the contaminated coal, the methods of the most efficient and cheaper. The regeneration of the used sorbent was carried out by mixing the spent sorbent with gasoline; after its purification, the sorbent was subjected to heat treatment at 500 °C for complete removal of oil products. Thus, it was found that, due to its high strength, it can be regenerated many times.

Separately, it should be noted the results on the sorption characteristics of the sorbent based on carbonized sunflower husk and nanotubes obtained by pyrolysis of coke. As a product of processing waste of plant materials and carbon-containing substances containing

nanotubes, the sorbent provides a high degree of water purification from oil products [8]. The discussion of the results Effective removal of undissolved, dispersed oil products from water is also achieved due to the ability of the impurity to adhere to the surface of the filter material. Therefore, oil sorbents, the physicochemical properties of which meet the technical requirements for filter media, can be used to remove oil products from wastewater at the filtration stage.

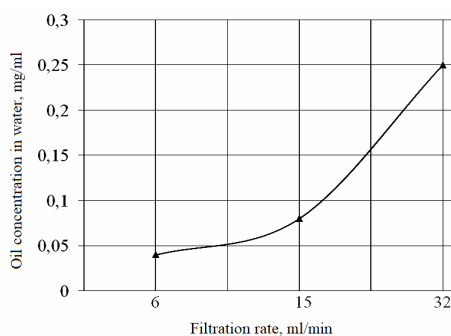


Fig. 2 – Dependence of contaminated water purification on the filtration rate through a sorbent layer with an initial concentration 23 mg/l

The obtained coals from sunflower husks, used at the stage of deep post-treatment, provide the ability to remove dissolved oil products if the parameters of the porous structure of the sorbent correspond to the size of the impurity molecules. Active carbons can be used as filter media if they are properties meet the requirements for such materials. As you know, oil products in wastewater can be in free, bound and dissolved states. Coarse, free oil products are removed as a result of sedimentation. To remove finely dispersed and associated petroleum products, flotation cleaning methods, electrocoagulation and electroflotation methods are used. As a result of these processes, oil products remain in the water up to 20 mg/l. Deeper purification from finely dispersed, especially emulsified, oil products up to 10 mg/l is achieved in filtration processes. Removal of dissolved impurities up to 0.5–1 mg/l occurs at the stage of sorption post-treatment.

Conclusion

Analysis of the results on the dynamic sorption of petroleum products showed that maximum sorption is achieved when using a sorbent obtained at 450 °C in the interval of 30 minutes. Optimized temperature regimes for obtaining a sorbent from sunflower husk and nanotubes obtained by pyrolysis of coke with different carbon content, common to all these materials is the hydrophobicity and oleophilicity of their surface. The total sorption capacity of sorbents for oil and oil products has been determined. The processes of adsorption capacity of sorbents have been studied under dynamic conditions. The efficiency of sorption and the specific capacity of the sorbents have been determined. The investigated sorbents can be returned to the technological cycle after cleaning.

Literature

1. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир. – 1998. – С. 310.
2. Sciban, M. Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust / M. Sciban, B. Radetic, Z. Kevresan, M. Klasnja // *Bioresource Technology*. – 2007. – № 98. – С. 402–409.
3. Патент РФ № 2031849. Способ извлечения нефти и нефтепродуктов из воды.

Бюлл. изобр. № 9, – 1995.

4. Глазков О.В., Глазкова Е.А. Адсорбция нефтепродуктов из водных эмульсий на многослойном адсорбенте. // Нефтехимия. М. – 2001, Ч.1, №1. – С. 65–67.

5. Темирханов Б.А., Темердашев З.А., Елецкий Б.Д., Шпигун О.А. Оценка эффективности использования некоторых сорбентов при очистке поверхностных вод от нефти и нефтепродуктов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2005. – № 5. – С. 22–23.

6. Темирханов и др. /Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. Т. Вып. 6. – 103 с.

7.Набаткин А.Н., Хлебников В.Н. Применение сорбентов для ликвидации нефтяных разливов. Нефтяное хозяйство. 2000. – № 11. – С. 61–64.

8. Каменшиков Ф.А., Богомольный Е.И. Нефтяные сорбенты. Москва – Ижевск. – 2005. – С. 268.

7. Сборник методик и инструктивных материалов по определению вредных веществ для контроля источников загрязнения окружающей среды. Часть 5, Краснодар. 1996. – 128 с.

9. Химия промышленных сточных вод. / Под ред. А.Рубина. Пер. с англ. – М.: Химия, – 1983. – С. 125–130.

10. Nisha J. et all Adsorption and catalytic properties of single-wall carbon nanohorns // J. Chem.phys. Lett. 2000, – V.328. – P.381–386.

11. Плаксин Г.В. Суровикин В.Ф. Исследование особенностей графитизации пористых углеродных композитов на основе сажи различной дисперсности. //Кинетика и катализ. – 1997. – Т.38. – №6. – С.929–934.

12. Семиколонов В.А. Современные подходы к приготовлению катализаторов Pd на угле. //Успехи химии. – 1992, – Т.61, – № 2. – С. 320.

13. Planeix J. et al. Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous. //J. Amer. Chem. Soc. – 1994, – V.116. – P. 7935.

14. Nasemejad, B. Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr (III), Си (II), Zn (II)) adsorption from wastewater by carrot residues / B. Nasemejad, T.E. Zadeh, B.B. Poura, M.E. Bygia, A. Zamani // Process Biochemistry. – 2005. – № 40. – P. 1319–1322.

15. Grimm, A. Comparison of different types of biomasses for copper biosorption / A. Grimm, R. Zanzi, E. Bjornbom, A.L. Cukierman // Bioresource Technology. – 2008. – № 99. – P. 2559–2565.

Bibliography (transliterated)

1. Greg S., Sing K. Adsorbicija, udel'naja poverhnost', poristost'. M.: Mir – 1998. – P. 310.

2. Sciban, M. Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust / M. Sciban, B. Radetic, Z. Kevresan, M. Klasnja // Bioresource Technology. – 2007. – № 98. – P. 402–409.

3. Patent RF № 2031849. Sposob izvlechenija nefiti i nefteproduktov iz vody. Bjull. izobr. – № 9. – 1995.

4. Glazkov O.V., Glazkova E.A. Adsorbicija nefteproduktov iz vodnyh jemul'sij namnogoslojnom adsorbente. // Neftehimija. M.– 2001. – Ch.1. – №1. – P. 65–67.

5. Temirhanov B.A., Temerdashhev Z.A., Eleckij B.D., Shpigun O.A. Ocenka jeffektivnosti ispol'zovanija nekotoryh sorbentov pri ochistke poverhnostnyh vod ot nefiti i nefteproduktov // Zashhita okruzhajushhej sredy v neftegazovom komplekse. 2005. – № 5. – P. 22–23.

6. Temirhanov i dr. / Sorbcionnye i hromatograficheskie processy. – 2012. – Т. № 6. – 103 p.

7. Nabatkin A.N., Hlebnikov V.N. Primenenie sorbentov dlja likvidacii neftjanyh razlivov. Neftjanoe hozjajstvo. – 2000. – № 11. – P. 61–64.
8. Kamenshikov F.A., Bogomol'nyj E. I. Neftjanye sorbenty. Moskva – Izhevsk. – 2005. – P. 268.
7. Sbornik metodik i instrukтивnyh materialov po opredeleniju vrednyh veshhestv dlja kontrolja istochnikov zagriznenija okruzhajushhej sredy. Chast' 5. Krasnodar. 1996. – 128 p.
9. Himija promyshlennyh stochnyh vod. / Pod ped. A.Pubina. Pep. s angl. – M.: Himija, 1983. – P. 125–130.
10. Nisha J. et al Adsorption and catalytic properties of single-wall carbon nanohorns. //J. Chem.phys. Lett. 2000. – v.328. – P. 381–386.
11. Plaksin G.V., Surovikin V.F. Issledovanie osobennostej grafitizacii poristyh uglerodnih kompozitov na osnove sazhi razlichnoj dispersnosti. // Kinetika i kataliz. – 1997, –T. 38. – №6. – P. 929–934.
12. Semikolenov V.A. Sovremennye podhody k prigotovleniju katalizatorov Rd na ugle. //Uspehi himii. – 1992. – T. 61. – V.2. – P. 320.
13. Planeix J. et al. Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous. //J. Amer. Chem. Soc. – 1994. –V.116. – P. 7935.
14. Nasemejad, B. Camparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr (III), Си (II), Zn (II)) adsorption from wastewater by carrot residues / B. Nasemejad, T.E. Zadeh, B.B. Poura, M.E. Bygia, A. Zamani // Process Biochemistry. – 2005. – № 40. – P. 1319–1322.
15. Grimm, A. Comparison of different types of biomasses for copper biosorption / A. Grimm, R. Zanzi, E. Bjornbom, A.L. Cukierman // Bioresource Technology. – 2008. – № 99. – P. 2559–2565.

УДК 665.6

Ельнагар Е.

СИНТЕЗ ВИСОКОЕФЕКТИВНИХ СОРБЕНТІВ З РОСЛИННИХ ВІДХОДІВ

Можливість створення широкого асортименту вуглецевих адсорбентів суттєво полегшується різноманітністю вихідної вуглецевмісної сировини та технологій її переробки. В даний час основною сировиною для промислового отримання адсорбентів є деревина, викопні вугілля, торф, залишки переробки сільськогосподарської сировини, деякі полімерні матеріали. Значно рідше застосовуються лігнін та технічний вуглець (сажа). Однак потенційно вуглецеві адсорбенти можуть бути отримані з набагато більшого асортименту твердих, рідких та газоподібних вуглецевмісних речовин, багато з яких розглядаються в даний час лише як непотрібні побутові та промислові відходи. Так адсорбенти з задовільними характеристиками, активні в конкретних технологічних процесах, можуть бути синтезовані з відходів деревини та деревної кори, лігніну та целюлозно-паперової промисловості, активного мулу, попутних газів, і т.д. Зола лушпиння соняшника при спалюванні при нестачі кисню, також має сорбційну активність. Її використовували при отриманні сорбенту, здатного вловлювати нафтопродукти. Місткість його в лабораторних умовах становить 1,5–3 г/г, але ефективність очищення може досягати 90 і більше %. Чорна зола, отримана при піролізі лушпиння соняшника, має чудові сорбційні властивості і не поступається за якістю кращим маркам активного вугілля. Обробку поверхні води або стічних вод пропонуваним сорбентом здійснюють за температури від 0 до 100 °С. Регенерацію використаного сорбенту можна проводити обробкою вуглеводневими розчинниками органічними розчинниками (спирти тощо) або їх сумішами.

Ключові слова: сорбція, вугілля, нафта, вода, екологія, лушпиння соняшника з нанотрубками.

Эльнаггар Э.

СИНТЕЗ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ

Возможность создания широкого ассортимента углеродных адсорбентов существенно облегчается разнообразием исходного углеродсодержащего сырья и технологий его переработки. В настоящее время основным сырьем для промышленного получения адсорбентов являются древесина, ископаемые угли, торф, остатки переработки сельскохозяйственного сырья, некоторые полимерные материалы. Значительно реже применяются лигнин и технический углерод (сажу). Однако потенциально углеродные адсорбенты могут быть получены из гораздо большего ассортимента твердых, жидких и газообразных углеродсодержащих веществ, многие из которых рассматриваются в настоящее время лишь как бесполезные бытовые и промышленные отходы. Так адсорбенты с удовлетворительными характеристиками, активные в конкретных технологических процессах, могут быть синтезированы из отходов древесины и древесной коры, лигнина и целлюлозно-бумажной промышленности, активного ила, попутных газов, и т.д.

Зола шелухи подсолнечника при сжигании при недостатке кислорода, также обладает сорбционной активностью. Ее использовали при получении сорбента, способного улавливать нефтепродукты. Емкость его в лабораторных условиях составляет 1,5–3 г/г, но эффективность очистки может достигать 90 и более %. Черная зола, полученная при пиролизе шелухи подсолнечника обладает превосходными сорбционными свойствами и не уступает по качеству лучшим маркам активного угля. Обработку поверхности воды или сточных вод предлагаемым сорбентом осуществляют при температуре от 0 до 100 °С. Регенерацию использованного сорбента можно проводить обработкой углеводородными растворителями органическими растворителями (спирты и т.п.) или их смесями.

Ключевые слова: сорбция, уголь, нефть, вода, экология, шелуха подсолнечника.

Elnaggar E.

SYNTHESIS OF HIGHLY EFFICIENT SORBENTS FROM PLANT WASTE

The possibility of creating a wide range of carbon adsorbents is greatly facilitated by the variety of the initial carbon-containing raw materials and technologies for its processing. At present, the main raw materials for the industrial production of adsorbents are wood, fossil coal, peat, remnants of processing of agricultural raw materials, and some polymeric materials. Lignin and carbon black (soot) are used much less frequently. However, potentially carbon adsorbents can be obtained from a much wider range of solid, liquid and gaseous carbonaceous substances, many of which are currently considered only useless domestic and industrial waste. Thus, adsorbents with satisfactory characteristics, active in specific technological processes, can be synthesized from waste wood and bark, lignin and the pulp and paper industry, activated sludge, associated gases, etc. On the basis of it was received by the sorbent capable to catch oil. Its capacity is 1–2 g/g, but the cleaning efficiency can reach 90 %. The black ash walnut shell has excellent absorption properties and is not inferior in quality to the best brands of activated carbon. Surface treatment of water or wastewater proposed sorbent was carried out at 0–100 °C. Regeneration of used sorbent spend its processing hydrocarbon solvents (gasoline, kerosene, etc.) or organic solvents (alcohols, etc.) or mixtures thereof.

Keywords: sorption, coal, oil, water, ecology, sunflower husk with nanotubes.

Наукове видання

Щоквартальний науково-практичний журнал

ІНТЕГРОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ЕНЕРГОЗБЕРЕЖЕННЯ

2'2022

Технічний редактор *К. О. Горбунов*

Підп. до друку 26.07.2022 р. Формат $60 \times 84 \frac{1}{8}$. Папір офсетний.
Riso-друк. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 5,2. Наклад 300 пр. 1-й з-д 1–50.
Зам. № . Ціна договірна.

Видавець і виготовлювач
Видавничий центр НТУ «ХП»,
вул. Кирпичова, 2, м. Харків-2, 61002

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 5478 від 21.08.2017 р.