

DOI 10.23859/1994-0637-2017-2-77-7
УДК 674.2.624:011.15

© Шестакова Е.А., Журавлева Ю.М., Аншелес В.Р.,
Никонова Е.Л., Петрова Г.М., 2017

Шестакова Елена Александровна

Кандидат технических наук, доцент,
Череповецкий государственный
университет (Череповец, Россия)
E-mail: CafedraTSiTB@chsu.ru

Shestakova Elena Aleksandrovna

PhD in Engineering, associate professor,
Cherepovets State University
(Cherepovets, Russia)
E-mail: CafedraTSiTB@chsu.ru

Журавлева Юлия Михайловна

Аспирант, Череповецкий государственный
университет (Череповец, Россия)
E-mail: ZhuravlevaJM@chsu.ru

Zhuravleva Yulia Mikhailovna

Postgraduate student, Cherepovets State
University (Cherepovets, Russia)
E-mail: ZhuravlevaJM@chsu.ru

Аншелес Валерий Рудольфович

Доктор технических наук, профессор,
Череповецкий государственный
университет (Череповец, Россия)
Тел.: (8202) 51-78-29
E-mail: chear@rambler.ru

Ansheles Valery Rudolfovich

Doctor of engineering, professor,
Cherepovets State University
(Cherepovets, Russia)
Tel.: (8202) 51-78-29
E-mail: chear@rambler.ru

Никонова Елена Леонидовна

Кандидат технических наук, доцент,
Череповецкий государственный
университет (Череповец, Россия)
E-mail: NikonovaEL@chsu.ru

Nikonova Elena Leonidovna

PhD in Engineering, associate professor,
Cherepovets State University
(Cherepovets, Russia)
E-mail: NikonovaEL@chsu.ru

Петрова Галина Михайловна

Кандидат технических наук, доцент,
Череповецкий государственный
университет (Череповец, Россия)
E-mail: pte@chsu.ru

Petrova Galina Mikhailovna

PhD in Engineering, associate professor,
Cherepovets State University
(Cherepovets, Russia)
E-mail: pte@chsu.ru

**МОДЕЛИРОВАНИЕ
ТЕПЛО-МАССООБМЕНА
В ПРОЦЕССЕ УДАЛЕНИЯ
ФОРМАЛЬДЕГИДА
ИЗ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**MODELING OF HEAT-MASS
TRANSFER IN THE PROCESS OF
REMOVING FORMALDEHYDE
FROM FILM MATERIALS**

Аннотация. При изготовлении облицовочных материалов применяют пропиточные составы, содержащие карбамидоформальдегидные смолы. Токсичность таких смол определяется наличием в ней свободного формальдегида. Разработана математическая модель тепломассобмена при технологическом процессе удаления формальдегида из пленочных материалов. Приведено аналитическое решение составленной системы дифференциальных уравнений. Ре-

Abstract. The impregnating compositions are used in the facing materials. They contain urea-formaldehyde resin. The toxicity of these resins is determined by the presence of free formaldehyde. Formaldehyde has pronounced mutagenic properties and also acts as a severe allergen and irritant. The mathematical model of heat and mass transfer in the process of removing formaldehyde from film materials is developed. Analytical solution to the system of differential equations is given. The calculation

зультаты расчета представлены в графической форме. Дан анализ полученных результатов.

of results is presented in graphical form. Analysis of the obtained results is made.

Ключевые слова. Тепломассообмен, температура, теплоемкость, теплопроводность, формальдегид, поликонденсация.

Key words. Heat-mass transfer, temperature, heat capacity, thermal conductivity, formaldehyde, polycondensation.

Введение

Для изготовления синтетических облицовочных материалов применяют пропиточные составы. Смолы, входящие в данные составы, покрывают волокно внутри полотна и поверхностные волокна. От свойств пропиточных составов зависят свойства пленок.

Один из основных компонентов, входящих в состав пропиточных смол, – полимерное вещество, выступающее в качестве связующего пленкообразователя. К полимерам относятся вещества, молекулы которых построены на многократно повторяющихся одинаковых структурных единицах (звеньев), соединенных между собой химическими связями. Полимеры с небольшим молекулярным весом называют олигомерами. Олигомеры по ряду физических свойств занимают промежуточное положение между высокополимерами и мономерами.

Количество свободного формальдегида в олигомере характеризуется его мольной долей и условиями синтеза, поэтому олигомеры, обладающие лучшими физико-механическими свойствами, должны содержать достаточно большое количество формальдегида. Повышенное содержание свободного формальдегида в растворе нежелательно из-за его токсичности [1]–[3].

Формальдегид вызывает сильное раздражение слизистой оболочки носа, глаз, бронхов. Степень раздражения увеличивается при повышенных температурно-влажностных условиях. Установлено, что человек начинает ощущать запах при концентрации свободного формальдегида в воздухе 0,07–0,11 мг/м³, и это ощущение не вызывает раздражающего действия. Переносимое раздражающее действие наблюдается при концентрации 0,3–0,9 мг/м³, при концентрации свыше 0,9 мг/м³ сильно снижается светочувствительность, а концентрация 20–40 мг/м³ вызывает поражение кожи и дыхательных путей. Вследствие того, что формальдегид вредно воздействует на организм человека, его содержание в воздухе не должно превышать 0,5 мг/м³.

Создается противоречие: с одной стороны, необходимо увеличивать количество свободного формальдегида в пропиточном составе, с другой – целесообразно снижать его количество в смоле. Это противоречие разрешается разными способами: синтезом карбамидных олигомеров, многоступенчатой конденсацией исходных продуктов без существенного ухудшения физико-механических характеристик пропиточных смол, разработкой новых технологий по производству пленок.

Основная часть

Процесс удаления из обрабатываемого материала влаги с растворенным в ней формальдегидом по аналогии с [4], [5] можно описать дифференциальным уравнением:

$$\frac{\partial \Phi_i(C)}{\partial Z} = Lf \frac{\partial^2 \Phi_i(C)}{\partial X^2} + F(i, \sigma_0), \quad i = 1, 2, \quad (1)$$

где индекс $i = 1$ соответствует участку удаления формальдегида и влаги до начала реакции поликонденсации; индекс $i = 2$ относится к участку, где тепломассообменные процессы осложнены поликонденсацией.

Входящие в (1) безразмерные величины определяются выражениями:

$$\Phi_i(C) = \frac{C_i - C_0}{C_n - C_0}; \quad Lf = \frac{\lambda_c}{\delta v}; \quad (2)$$

$$F(i, \sigma_0) = \frac{f(i) \sigma_0 (i-2)}{\delta v (C_n - C_0)}; \quad X = \frac{x}{\delta}; \quad Z = \frac{z}{\delta},$$

где C_i – эффективная концентрация в обрабатываемом материале водоформальдегидной смеси; C_0 – концентрация этой смеси в рабочей камере; C_n – начальная концентрация в материале; λ_c – эффективный коэффициент диффузии, определяемый экспериментально; δ – толщина ленты; v – скорость перемещения ленты в камере; $f(i)$ – некоторая функция, характеризующая удельную мощность дополнительных источников водоформальдегидной смеси, обусловленных химическими реакциями поликонденсации; $\sigma_0 (i-2)$ – функция Хевисайда; x, z – текущие координаты; X, Z – безразмерные координаты.

Функция $\Phi_i(C)$ характеризует относительную избыточную концентрацию водоформальдегидной смеси. Критерий Lf определяет соотношение переноса водоформальдегидной смеси в направлении координаты x (за счет диффузии) и в направлении координаты z (за счет движения совместно с обрабатываемым материалом). Таким образом, критерий Lf можно представить как некоторый аналог критерия Пекле, известного из теории теплообмена. Функция $F(i, \sigma_0)$ характеризует в обобщенном виде мощность источников водоформальдегидной смеси, обусловленных поликонденсацией. В частности, при $i = 1$ $F(i, \sigma_0) = 0$.

На входе в рабочую камеру водоформальдегидная смесь внутри обрабатываемого материала распределена равномерно, поэтому

$$\Phi_i(C) = 1, \quad i = 1; \quad 0 < X < 1; \quad Z = 0. \quad (3)$$

Поскольку на нижней поверхности пленки массообменные процессы отсутствуют, то здесь задаются нулевые граничные условия третьего рода:

$$\frac{\partial \Phi_i(0, Z)}{\partial X} = 0. \quad (4)$$

На внешней поверхности пленки процесс описывается уравнением:

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial X} = Bi' \Phi_i(C), \quad i = 1, 2; \quad X = 1; \quad Z > 0. \quad (5)$$

Система уравнений (1)–(5) представляет собой математическую формулировку комплексной задачи расчета процесса удаления водоформальдегидной смеси.

Для аналитического решения составленной системы дифференциальных уравнений необходимо уточнить вид функции $f(i)$. Поскольку скорость реакций поликонденсации с течением времени замедляется, то по аналогии с [5], [6] логично предположить, что функция $f(i)$ описывается экспоненциальной зависимостью:

$$f(i) = m_0 \exp(-kZ), \quad i = 2, \quad (6)$$

где m_0, k – постоянные коэффициенты.

Физический смысл величины m_0 заключается в том, что она соответствует максимальной удельной мощности дополнительных источников водоформальдегидной смеси. Величина k численно равна максимальной скорости изменения относительной удельной мощности:

$$k = -\frac{d\gamma(f)}{dZ},$$

где $\gamma(f)$ – относительная удельная мощность дополнительных источников водоформальдегидной смеси, $\gamma(f) = \gamma(i) / m_0$.

Решим систему (1) – (6) операторным методом Лапласа:

$$\Phi_{iL}''(X, S) - \frac{S}{Lf} \Phi_{iL}(X, S) + \frac{\Phi_H}{Lf} + \frac{m_0}{Lf(S+k)} = 0, \quad (7)$$

где $S = \xi + j\eta$ – некоторая комплексная функция; $\Phi_{iL}(X, S)$ – изображение функции $\Phi_i(X, Z)$ (преобразованная функция по Лапласу).

Уравнение (7) представим в виде:

$$\Phi_{iL}''(X, S) - \frac{S}{Lf} \left[\Phi_{iL}(X, S) - \frac{\Phi_H}{S} - \frac{m_0}{S(S+k)} \right] = 0. \quad (8)$$

Общее решение уравнения (8) можно записать в форме двух выражений:

$$\begin{aligned} \Phi_{iL}(X, S) - \frac{\Phi_H}{S} - \frac{m_0}{S(S+k)} &= Ach \sqrt{\frac{S}{Lf}} X + Bsh \sqrt{\frac{S}{Lf}} X = \\ &= A_1 \exp \left(\sqrt{\frac{S}{Lf}} X \right) + B_1 sh \left(\sqrt{\frac{S}{Lf}} X \right). \end{aligned} \quad (9)$$

С учетом граничных условий (4) решение (9) можно представить в виде:

$$\Phi_{iL}(X, S) - \frac{\Phi_H}{S} = \frac{m_0}{S(S+k)} + Bch \sqrt{\frac{S}{Lf}} X. \quad (10)$$

Граничное условие (5) для изображения:

$$\Phi_{iL}(1, S) - Bi' \Phi_{iL}(1, S) = 0. \quad (11)$$

Подчинив решение (10) граничному условию (11), найдем постоянную B :

$$B = - \frac{\Phi + m_0 / S + k}{S \left(ch \sqrt{\frac{S}{L_f}} + \frac{1}{Bi'} \sqrt{\frac{S}{L_f}} sh \sqrt{\frac{S}{L_f}} \right)}. \quad (12)$$

Решение (10) с учетом (12) примет вид:

$$\begin{aligned} \Phi_{iL}(X, S) = & \frac{\Phi_H}{S} + \frac{m_0}{S(S+k)} - \\ & - \frac{\Phi ch \sqrt{\frac{S}{L_f}} X}{S \left[ch \sqrt{\frac{S}{L_f}} + \frac{1}{Bi'} \sqrt{\frac{S}{L_f}} sh \sqrt{\frac{S}{L_f}} \right]} - \frac{m_0 ch \sqrt{\frac{S}{L_f}} X}{S(S+k) \left[ch \sqrt{\frac{S}{L_f}} + \frac{1}{Bi'} \sqrt{\frac{S}{L_f}} sh \sqrt{\frac{S}{L_f}} \right]}. \end{aligned} \quad (13)$$

Оригинал изображения (13) имеет вид:

$$\begin{aligned} \Phi_i(C) = & 1 - \frac{Kp}{Kd} \left[1 - \frac{\cos \sqrt{Kd} X}{\cos \sqrt{Kd} - \frac{1}{Bi'} \sqrt{Kd} \sin \sqrt{Kd}} \right] \exp(-KdMf) - \\ & - \sum_{n=1}^{\infty} \left(1 - \frac{Kp}{Kd - \mu_n^2} \right) A_n \cos \mu_n X \exp(-\mu_n^2 Mf). \end{aligned} \quad (14)$$

Входящие в (14) безразмерные величины определяются из соотношений:

$$Kp = \frac{\sigma_0(i-2)m_0}{(C_H - C_0)\lambda_c}; \quad Kd = \frac{k}{L_f}; \quad A_n = \frac{2 \sin \mu_n}{\mu_n + \sin \mu_n \cos \mu_n}; \quad Mf = L_f Z,$$

где μ_n – параметр, рассчитываемый из характеристического уравнения:

$$Bi' ctg \mu_n = \mu_n.$$

Из рассмотрения (14) следует, что процесс удаления из обрабатываемого материала водоформальдегидной смеси аналитически однозначно определяется четырьмя критериями: Kp , Kd , Bi' , Mf . Критерий Kd характеризует диффузионные процессы внутри обрабатываемого материала, а критерий Bi' – соотношение внутренних и внешних диффузорных сопротивлений. Критерий Kp определяет мощность дополнительных источников водоформальдегидной смеси вследствие реакций поликонденсации. Критерий Mf характеризует динамику протекания массообменных процессов вдоль технологической линии.

На рисунке показано поле концентраций водоформальдегидной смеси в обрабатываемом материале. Здесь сплошные линии соответствуют значениям $Bi' = 10$, а пунктирные – $Bi' = 40$.

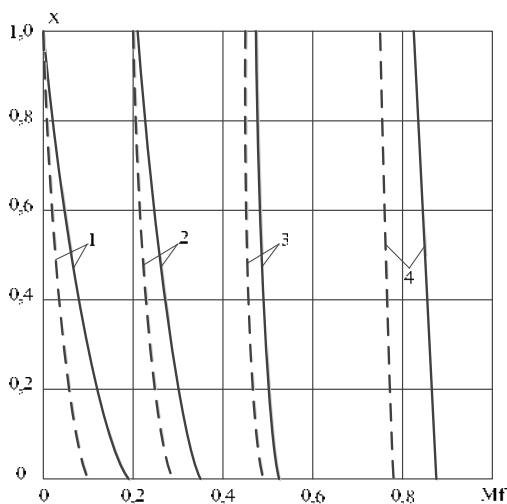


Рисунок. Распределение относительной избыточной концентрации водоформальдегидной смеси по толщине и длине обрабатываемого материала:
1 – $\Phi(C)=1,0$; 2 – $\Phi(C)=0,8$; 3 – $\Phi(C)=0,6$; 4 – $\Phi(C)=0,4$

Из рассмотрения графика следует, что при любой интенсивности массоотдачи (критерий Bi') значительный градиент концентраций водоформальдегидной смеси имеет место при $Mf < 0,2 - 0,3$. Здесь распределение водоформальдегидной смеси в обрабатываемом материале существенно выравнивается, что можно объяснить незначительной толщиной пленки плоской заготовки.

Компьютерная реализация соотношения (7) показала, что при любой интенсивности массоотдачи (критерий Bi') значительный градиент концентраций водоформальдегидной смеси имеет место при $Mf < 0,2 - 0,3$. Здесь распределение водоформальдегидной смеси в обрабатываемом материале существенно выравнивается, что можно объяснить значительной толщиной пленки.

Выводы

С учетом того, что растворимость формальдегида в воде при температуре насыщения составляет 50 %, а исходное содержание формальдегида в воде, входящей в состав пропиточной карбамидо-формальдегидной смолы, 40 %, в верхней части рабочей камеры необходимо поддерживать степень сухости пара на уровне, не превышающем 80–85 %. В этом случае практически полностью формальдегид, удаленный из обрабатываемого материала, будет растворен в высокодисперсных частицах воды, находящихся в камере во взвешенном состоянии.

Более 50 % избыточного формальдегида из обрабатываемого материала удаляется на начальном участке технологической линии длиной 0,2–0,25 общей длины рабочей камеры. В дальнейшем темп удаления избыточного формальдегида существенно снижается. С началом инициирования реакций поликонденсации интенсивность удаления формальдегида вновь возрастает (на 15–20 %). По мере уменьшения концентрации водоформальдегидной смеси в обрабатываемом материале снижается (по экспоненте) и скорость ее извлечения. В конце технологической линии относительная избыточная концентрация формальдегида в пленке плоской заготовки близка к нулю.

Однако после выхода пленки из рабочей камеры вновь возле поверхности материала возникает градиент концентрации формальдегида, поэтому здесь свободный формальдегид может распространяться в воздухе помещения цеха, создавая реальную угрозу для здоровья обслуживающего персонала. Для предотвращения этого на выходном участке рабочей камеры необходимо установить более мощные конденсаторы-утилизаторы, способные свести абсолютную концентрацию водоформальдегидной смеси в рабочей камере к минимуму, вследствие чего свободный формальдегид будет практически полностью извлечен из обрабатываемого материала.

Литература

1. Карбер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия, 2011. 560 с.
2. СанПиН 2.1.2.729-99 «Полимерные и полимерсодержащие строительные материалы, изделия и конструкции. Гигиенические требования безопасности».
3. Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Панматченко А.Д., Крыжановская Ю.В. Технические свойства полимерных материалов. СПб.: Профессия, 2005. 248 с.
4. Шестакова Е.А., Захарова Н.С. Математическое моделирование непрерывного процесса увлажнения древесноволокнистых плит после их термообработки // Тепловые процессы в технологических системах: Всероссийский сборник научных трудов. Череповец: ЧГИИ, 1996. Вып. 2. С. 27–31.
5. Шестакова Е.А. Методика расчета процесса удаления и утилизации формальдегида при производстве синтетического шпона // Экология промышленного производства. 1995. № 3. С. 24–25.

References

1. Karber M.L., Vinogradov V.M., Golovkin G.S. *Polimernye kompozicionnye materialy: struktura, svoystva, tehnologiya* [Polymer composite materials: structure, properties, technology]. St-Peterburg: Profession, 2011. 560 p.
2. SanPiN 2.1.2.729-99 «*Polimernye i polimersoderzhashhie stroitel'nye materialy, izdeliia i konstrukcii. Gigenicheskie trebovaniia bezopasnosti*» [Polymer and polymer-containing construction materials, products and structures. Hygienic requirements for safety].
3. Kryzhanovskii V.K., Burlov V.V., Panimatchenko A.D., Kryzhanovskaia Iu.V. *Tekhnicheskie svoystva polimernykh materialov* [Technical properties of polymeric materials]. St-Peterburg: Profession, 2005. 248 p.
4. Shestakova E.A., Zaharova N.S. Matematicheskoe modelirovanie nepreryvnogo processa uvlazhneniia drevesnovoloknistykh плит после их термообработки [Mathematical modeling of a continuous process of humidifying hardboard after their heat treatment]. *Teplovyie processy v tehnologicheskikh sistemah: Vserossiiskii sbornik nauchnykh trudov* [Thermal processes in technological systems: the national collection of scientific papers]. Cherepovets, 1996. Vol. 2, pp. 27–31.
5. Shestakova E.A. Metodika rascheta processa udaleniia i utilizacii formal'degida pri proizvodstve sinteticheskogo shpona [The method of calculating the removal process and disposal of formaldehyde in the production of synthetic veneers]. *Ekologiya promyshlennogo proizvodstva* [Industrial ecology], 1995, no. 3, pp. 24–25.

Шестакова Е.А., Журавлева Ю.М., Анишлес В.Р., Никонова Е.Л., Петрова Г.М. Моделирование тепло-массообмена в процессе удаления формальдегида из пленочных материалов // Вестник Череповецкого государственного университета. 2017. №2(77). С. 52–58.

For citation: Modeling of heat-mass transfer in the process of removing formaldehyde from film materials. *Bulletin of the Cherepovets State University*, 2017, no. 2 (77), pp. 52–58.
