УДК 001.891.572, 628.4.042
DOI: 10.17277/vestnik.2020.03.pp.421-430

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

М. Ю. Балабанова[1], С. Ю. Панов[2], А. А. Хвостов[3]

Кафедра промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» (1); кафедра математики, su-panov@yandex.ru; ФГКВОУ ВО «Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия им. профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина» (2); кафедра прикладной математики и механики, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет» (3), г. Воронеж, Россия

Ключевые слова: кинетика пиролиза; математическая модель; пирогаз; пиролиз; тепломассообмен; химико-термическая переработка; целлюлоза.

Аннотация: Рассмотрены вопросы численного моделирования химико-термической переработки целлюлозосодержащих отходов. Результаты моделирования представлены в сопоставлении с данными экспериментов, проведенных в горизонтальном пиролизном реакторе с ворошителем при различных температурах процесса. На проведение процесса и получаемые продукты оказывают влияние факторы скорости перемешивания продуктов в активной зоне реактора и распределение температур в данной зоне. Для описания тепловых процессов и химической кинетики пиролиза целлюлозы выбрана модель, предложенная Ю. Дином, в которой процесс представлен гетерогенной реакцией *n*-порядка и уравнением Аррениуса. Принято, что процесс теплоотдачи при пиролизе протекает внутри горизонтальной трубы круглого сечения в условиях свободной конвекции в ограниченном объеме, имеющей избыточную температуру по отношению к окружающему пространству. Показано, что полученные при помощи численного моделирования результаты позволяют выбрать наиболее оптимальное значение линейного перемещения материала в корпусе реактора в зависимости от требуемого режима химико-термической переработки целлюлозосодержащих отходов.

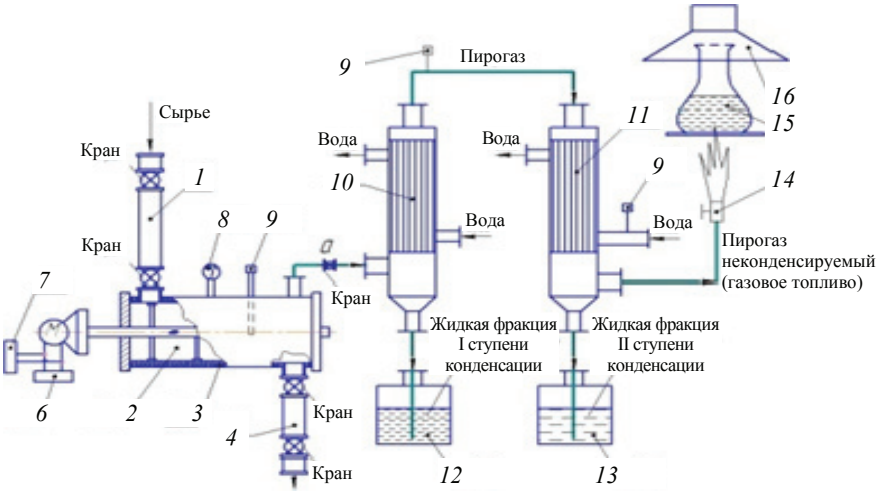
На предприятиях пищевой, в частности, пивоваренной и сахарной, лесной и деревообрабатывающей, промышленности образуются крупнотоннажные органические отходы, имеющие высокий энергетический потенциал [1]. Существуют методы переработки целлюлозосодержащих отходов [2] с получением полезных продуктов, однако они позволяют переработать лишь небольшой объем отходов за довольно длительное время, основная же часть отходов отправляется на полигоны и хранилища, занимающие большие площади плодородных земель. При этом продукты естественного распада наносят существенный вред окружающей среде.

В состав рассматриваемых отходов входит органическое соединение – целлюлоза, химико-термическая деструкция которой дает широкий ассортимент углеводородных веществ с различной молекулярной массой, представляющих интерес как потенциальные источники топлива в результате переработки отходов.

В связи с этим в качестве метода переработки предлагается способ химико-термической переработки (**ХТП**).

Для обоснования разработанного способа и исследования эффективности процесса ХТП целлюлозосодержащих отходов (**ЦО**) разработана модель лабораторного горизонтального реактора, схема и общий вид которой представлены на рис. 1 [3 – 5].

Модельный реактор (рис. 2) состоит из горизонтальной цилиндрической обечайки *1* с отверстиями для установки патрубков для загрузки сырья *2* и выгрузки твердого остатка *3*, а также для установки датчика температуры *4*. С обеих сторон к обечайке приварены плоские фланцы *5*, которые закрываются крышками *6* и стягиваются болтами *7*. Внутри реактора установлен вал *8* с приваренными к нему лопатками *9* (ворошитель). Вал крепится в опорах *10*.



а)

б)

Рис. 1. Схема (*а*) и общий вид (*б*) лабораторной установки:
1, *4* – устройства загрузочное и разгрузочное соответственно; *2* – реактор пиролизный; *3* – обогрев электрический; *5* – ворошитель; *6* – привод; *7* – регулятор оборотов электродвигателя; *8* – манометр; *9* – термометр; *10*, *11* – конденсаторы первой и второй ступеней соответственно; *12*, *13* – емкости для сбора жидкой фракции; *14* – горелка; *15* – колба с водой; *16* – вытяжка

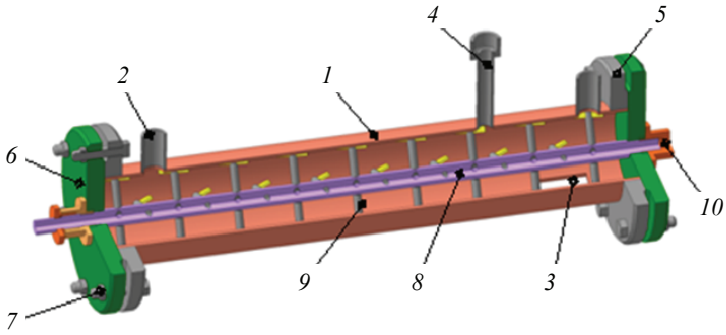


Рис. 2. Модель лабораторного горизонтального реактора

В результате химико-термической переработки ЦО образуются горючий газ, высокоэнергетические жидкие продукты и коксовые продукты. Выход того или иного продукта, а также их энергетические и химические свойства зависят как от температуры процесса, так и скорости теплообмена между веществами и теплоносителем, свойств сырья.

При быстром нагреве и температурах до 500 °С в большом объеме образуется пирожидкость, представляющая собой смесь органических соединений с водой. Парогазовая смесь достаточно быстро удаляется из активной зоны реактора в зону конденсации.

При более высоких температурах и большем времени нахождения продуктов в активной зоне реактора сложные органические соединения подвергаются последующему разложению и, таким образом, в большей степени образуется пирогаз, состоящий из легких углеводородов, водорода, диоксида углерода.

Медленное протекание процесса способствует так называемой карбонизации с получением наибольшего количества твердого остатка (кокса).

Таким образом, на проведение процесса и получаемые продукты преобладающее влияние имеют факторы времени пребывания продуктов в активной зоне реактора, зависящей от распределение температур в ней.

Существует много исследований различных аспектов моделирования реакций при термическом разложении ЦО [6 – 9]. Среди моделей, наиболее полно и с приемлемой для технических расчетов погрешностью, описывающих тепловые процессы и химическую кинетику пиролиза целлюлозы, следует выделить модель, предложенную Ю. Дином с соавторами [10, 11]. Процесс пиролиза описан гетерогенной реакцией *n*-порядка и уравнением Аррениуса и рассмотрен для трех компонентов: пирогаза, пирожидкости и твердого остатка.

Решение поставленных задач осуществлено на примере моделирования задачи сопряженного тепломассообмена: теплоотдачи внутри горизонтальной трубы круглого сечения в условиях свободной конвекции в ограниченном объеме. Поверхность трубы в данном случае рассматривалась как неподвижная, изотермичная, имеющая избыточную температуру по отношению к окружающему пространству.

Температурное поле в активной зоне реактора при нестационарном термоконвективном переносе с учетом наличия химической реакции, определяется из уравнения нестационарной теплопроводности

$$\rho_{\text{цо}} C_{\text{цо}} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_{\text{цо}} C_{\text{цо}} \vec{\mathbf{u}} \nabla T - \nabla\left(\lambda_{\text{цо}} \nabla T_{\text{цо}}\right) = A \rho_{\text{цо}} k_0 \mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}} \Delta H, \qquad (1)$$

где $\rho_{\text{цо}}$ – плотность ЦО, кг/м^3; $C_{\text{цо}}$ – удельная теплоемкость ЦО, Дж/(кг·К); $\lambda_{\text{цо}}$ – коэффициент теплопроводности ЦО, Вт/(м·К); ∇ – оператор набла;

ΔH – тепловой эффект химической реакции, Дж; k_0 – предэкспоненциальный коэффициент химической реакции; E – энергия активации химической реакции, кДж/моль; R = 8,31 – универсальная газовая постоянная; $\vec{\mathbf{u}}$ – вектор скорости; T, $T_{\text{цо}}$ – соответственно температура текущая и ЦО, °С; t – текущее время, с; A – амбивалентный коэффициент, принимается исходя из следующего условия:

$$A = \begin{cases} A = 0 & T < T_{0\,\text{р}}; \\ A = 1 & T \geq T_{0\,\text{р}}, \end{cases}$$

где $T_{0\,\text{р}}$ – температура начала химической реакции, К.

Согласно принятому механизму уравнение формальной химической кинетики пиролиза на стадии термохимического разложения ЦО принимает вид

$$\frac{\partial \rho_{\text{цо}}}{\partial \tau} = -\left(k_{0\,\text{г}} e^{\frac{E_{\text{г}}}{RT}} + k_{0\,\text{ж}} e^{\frac{E_{\text{ж}}}{RT}} + k_{0\,\text{тв}} e^{\frac{E_{\text{тв}}}{RT}} \right) \rho_{\text{цо}}, \tag{2}$$

где $k_{0\,\text{г}}$, $k_{0\,\text{ж}}$, $k_{0\,\text{тв}}$ – константы химической реакции, соответственно пирогаза, пирожидкости и твердого осадка соответственно; $E_{\text{г}}$, $E_{\text{ж}}$, $E_{\text{тв}}$ – энергия активации для пирогаза, пирожидкости и твердого осадка соответственно, кДж/моль.

Предэкспонентные множители и значения энергии активации для различных сред приняты в соответствии [12].

Начальные и граничные условия следующие:

$$\begin{aligned} & t = 0: \quad T = T_0, \ \ 0 \leq x \leq L; \\ & x = 0: \quad -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = \kappa_1 (T_{\text{тн}} - T), \ \ t > 0, \ \ \kappa_1 > 0; \\ & x = L: \quad +\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = \kappa_2 (T_{\text{тн}} - T), \ \ t > 0, \kappa_2 > 0, \end{aligned} \tag{3}$$

где L – длина активной зоны реактора; $T_{\text{тн}}$ – температура теплоносителя; κ_1, κ_2 – коэффициенты теплоотдачи.

Рассмотрим расчетную схему, представленную на рис. 3.

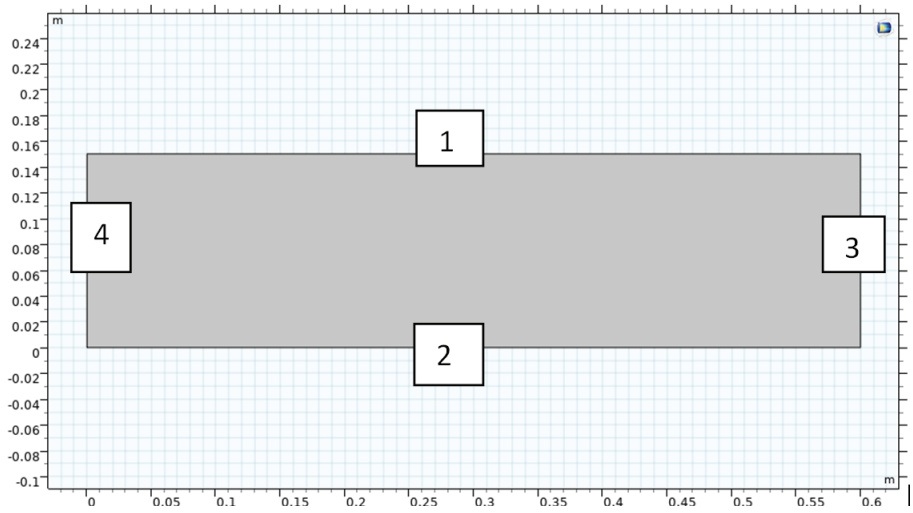


Рис. 3. Расчетная схема

В качестве исходных предположений математической модели приняты следующие предположения и допущения:

– течение ламинарное, давление избыточное – течение напорное;

– зоны 1 и 2 – твердая стенка, 3 – вход, 4 – выход;

– в зонах 1, 2 реализуется конвективный теплообмен с дымовыми газами (горячий теплоноситель); 3 – температура среды; 4 – сток тепла (нулевой поток);

– тепловой эффект реакции (порог срабатывания по температуре и все параметры реальные более или менее).

Для расчета поля скоростей среды добавим уравнение Навье–Стокса для несжимаемой жидкости (4), а также уравнение неразрывности (5)

$$\rho\frac{\partial\vec{\mathbf{u}}}{\partial t}+\rho(\vec{\mathbf{u}}\nabla)\vec{\mathbf{u}}=\nabla\left[-p\vec{\mathbf{I}}+\mu\left(\nabla\vec{\mathbf{u}}+(\nabla\vec{\mathbf{u}})^{\mathrm{T}}\right)\right], \tag{4}$$

где p – давление, Па; μ – динамическая вязкость осредненная динамическая вязкость, Па·с; $\mathbf{I}$ – единичный тензор.

$$\nabla(\rho\vec{\mathbf{u}})=0\,. \tag{5}$$

Начальные условия:

$$\vec{\mathbf{u}}=0;\;\; p=0\,. \tag{6}$$

Граничное условие на входе в реактор (зона 3)

$$\vec{\mathbf{u}}=-U_0\vec{\mathbf{n}}\,, \tag{7}$$

где U_0 – линейная скорость подачи сырья, м/с; $\vec{\mathbf{n}}$ – вектор нормали к зоне 3.

Граничное условие на выходе из реактора (зона 4)

$$\left[-p\vec{\mathbf{I}}+\mu\left(\nabla\vec{\mathbf{u}}+(\nabla\vec{\mathbf{u}})^{\mathrm{T}}\right)\right]\vec{\mathbf{n}}=-p_0\vec{\mathbf{n}}\,, \tag{8}$$

где p_0 – атмосферное давление, Па.

Для численного решения системы (1) – (8) использован сеточно-характеристический метод на тетраэдральных сетках посредством программы COMSOL Multiphysics, позволяющий строить корректные численные алгоритмы для расчета граничных точек и точек, лежащих на поверхностях раздела двух сред с разными параметрами и плотностями. На каждом шаге интегрирования по времени выбираются три произвольных направления, образующие базис, что обеспечивает изотропность метода. Тетраэдальная сетка модели представлена на рис. 4.

В качестве результатов получены поля распределения температур и скоростей среды (рис. 5).

Сопоставление результатов численного эксперимента позволили получить соответствие усредненных по объему реактора скоростей и температур, представленных на рис. 6.

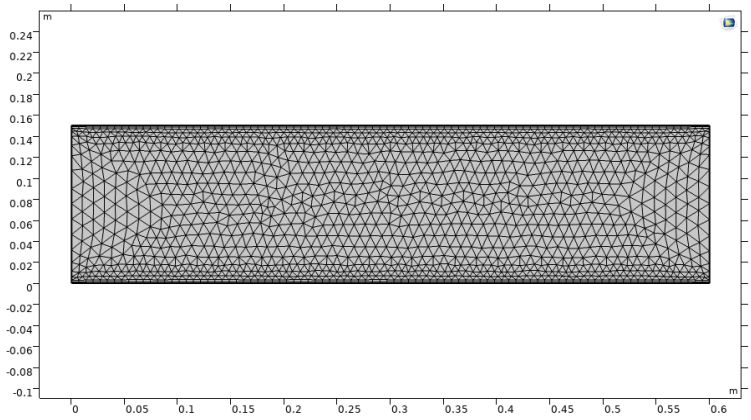
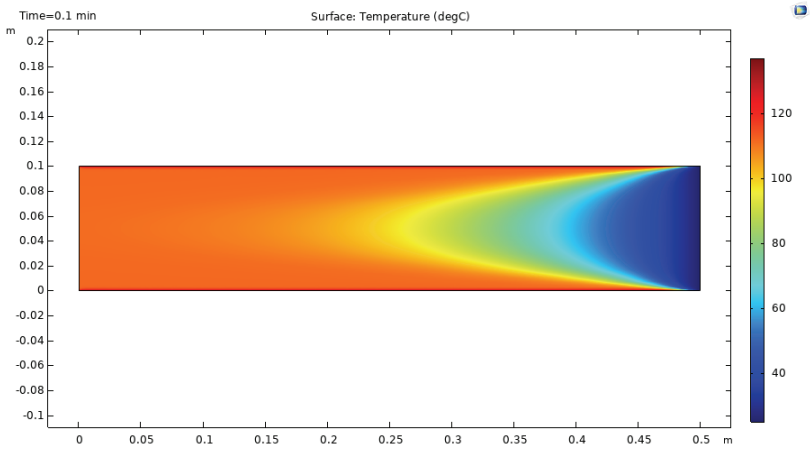
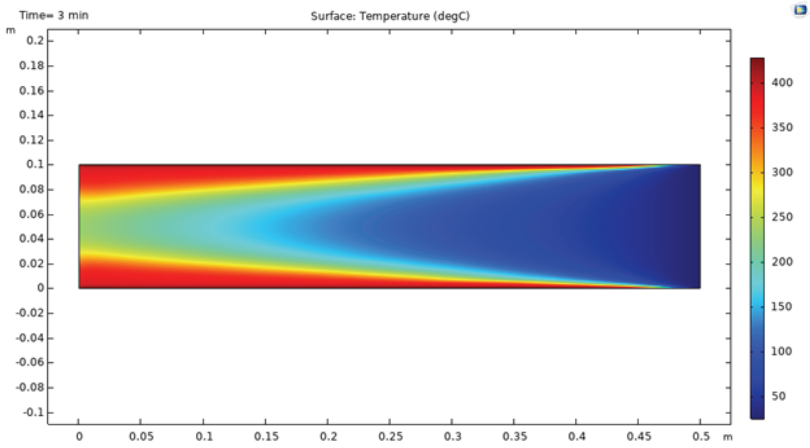


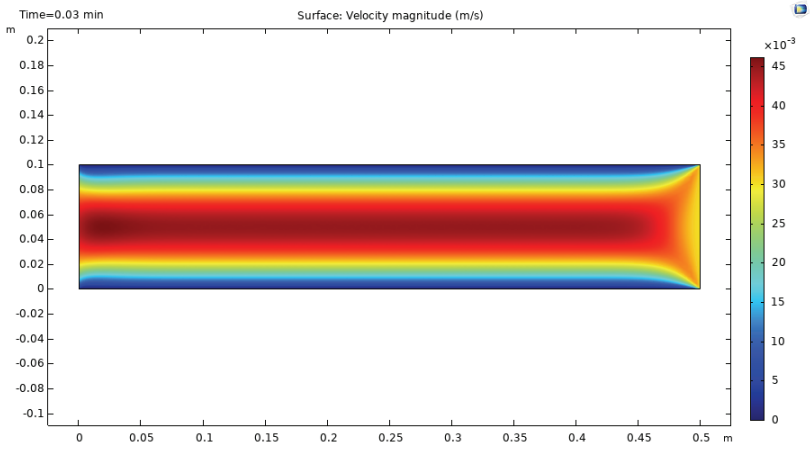
Рис. 4. Тетраэдальная сетка модели



а)



б)



в)

Рис. 5. Скалярные поля температур (*а*, *б*) и скоростей (*в*) конвективного потока:
а – t = 0,1 мин; *б* – t = 3 мин

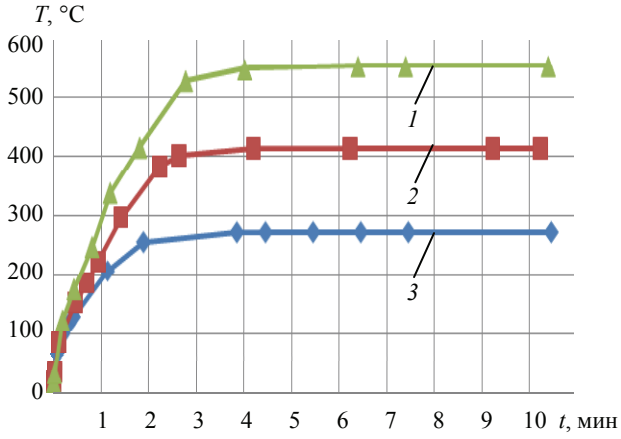


Рис. 6. Динамика изменения среднеобъемной температуры от скорости перемещения среды, м/мин:
1 – 2,4; *2* – 3,0; *3* – 3,6;

Полученные при помощи численного моделирования результаты достаточно согласуются со значениями натурного эксперимента. Данные, представленные на рис. 7, позволяют выбрать оптимальное значение линейного перемещения материала в корпусе реактора в зависимости от требуемого режима химико-термической переработки целлюлозосодержащих отходов и соответственно и частоту вращения вала реактора.

На основании полученных данных можно сделать вывод о корректности постановки задачи и успешной верификации модели в рамках рассмотренной проблемы.

Список литературы

1. Маркетинговое исследование российского рынка переработки пищевых отходов и оборудования для переработки пищевых отходов. – Текст : электронный // Аналитический обзор компании Research Tech Art. – URL : https://research-techart.ru/files/research/food_waste-report.pdf (дата обращения: 20.08.2020).

2. Исследования по утилизации и переработке отходов производства пищевых и кормовых продуктов / М. Ю. Балабанова, Е. В. Скляднев, А. В. Зинковский [и др.] // Междунар. науч. вестн. (Вестн. Объединения православных ученых). – 2016. – № 3 (11). – С. 59 – 63.

3. Пат. 2375636 Российская Федерация, МПК F23G 5/44. Реактор для термической переработки органических отходов / Ю. Н. Шаповалов, А. Н. Ульянов, В. П. Комаров, Э. Н. Куфа, О. Н. Гусаров, С. Ю. Панов ; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Воронежская государственная технологическая академия». – № 2008121431/03 ; заявл. 27.05.2008 ; опубл. 10.12.2009, Бюл. № 34. – 5 с.

4. Pyrolytic Processing of Cellulose-Containing Wastes from Food Industry Plants / E. V. Sklyadnev, A. N. Ryazanov, S. Yu. Panov [et al.] // Chemical and Petroleum Engineering. – 2016. – Vol. 52, Issue 5-6. – P. 419 – 424.

5. Исследование процесса пиролизной переработки целлюлозосодержащих отходов предприятий пищевой промышленности / Е. В. Скляднев, А. Н. Рязанов, С. Ю. Панов [и др.] // Хим. и нефтегаз. машиностроение. – 2016. – № 6. – С. 35 – 39.

6. Lautenberger, Ch. W. A Generalized Pyrolysis Model for Combustible Solids : dis. … of Doctor of Engineering Sciences / Lautenberger Christopher William. – Fall, 2007. – 366 p.

7. Lautenberger, C. A Model for the Oxidative Pyrolysis of Wood / C. Lautenberger, C. Fernandez-Pello // Combustion and Flame. – 2009. – No. 156, Issue 8. – P. 1503 – 1513.

8. Liu, N. Thermal Decomposition of Pine Branch: Unified Kinetic Model on Pyrolytic Reactions in Pyrolysis and Combustion / N. Liu, H. Niu // Fuel. – 2015. – No. 160. – P. 339 – 345.

9. Conesa, J. A. Biomasses Pyrolysis and Combustion Kinetics Through n-th Order Parallel Reactions / J. A. Conesa, A. Domene // Thermochimica Acta. – 2011. – No. 523, Issue 1-2. – P. 176 – 181.

10. Din, Y. Modeling the Pyrolysis of Wet Wood using Fire FOAM / Y. Din, C. Wang, S. Lu // Energy Conversion and Management. – 2015. – No. 98. – P. 500 – 506.

11. Modeling Pyrolysis of Wet Wood under External Heat Flux / D. K. Shen, M. X. Fang, Z. Y. Luo, K. F. Cen // Fire Safety Journal. – 2007. – Vol. 42, Issue 3. – P. 210 – 217.

12. Hagge, M. J. Modeling the Impact of Shrinkage on the Pyrolysis of Dry Biomass / M. J. Hagge, K. M. Bryden // Chemical Engineering Science. – 2002. – Vol. 57, Issue 14. – P. 2811 – 2823.

Modeling the Process of Chemical-Thermal Processing of Cellulose-Containing Materials

M. Yu. Balabanova[1], S. Yu. Panov[2], A. A. Khvostov[3]

Department of Industrial Ecology, Chemical Equipment and Petrochemical Industries, Voronezh State University of Engineering Technologies (1);
Department of Mathematics, su-panov@yandex.ru;
Military Educational and Scientific Center of the Air Force
"Air Force Academy named after Professors N. Ye. Zhukovsky and Yu. A. Gagarin" (2);
Department of Applied Mathematics and Mechanics,
Voronezh State Technical University (3), Voronezh, Russia

Keywords: kinetics of pyrolysis; mathematical model; pyrogas; pyrolysis; heat and mass transfer; chemical thermal processing; cellulose.

Abstract: The issues of numerical modeling of chemical-thermal processing of cellulose-containing waste are considered. The simulation results are presented in comparison with the data of experiments carried out in a horizontal pyrolysis reactor with a turner at various process temperatures. The process and the resulting products are influenced by the factors of the mixing rate of the products in the reactor core and the temperature distribution in this zone. To describe the thermal processes and chemical kinetics of cellulose pyrolysis, a model proposed by Yu. Dean was chosen, in which the process is represented by a heterogeneous n-order reaction and the Arrhenius equation. It is assumed that the process of heat transfer during pyrolysis takes place inside a horizontal tube of circular cross-section under conditions of free convection in a limited volume, which has an excess temperature in relation to the surrounding space. It is shown that the results obtained with the help of numerical modeling make it possible to choose the most optimal value of the linear movement of the material in the reactor vessel, depending on the required mode of chemical-thermal processing of cellulose-containing waste.

References

1. https://research-techart.ru/files/research/food_waste-report.pdf (accessed 20 August 2020).

2. Balabanova M.Yu., Sklyadnev Ye.V., Zinkovskiy A.V., Shakhov S.V., Panov S.Yu. [Research on utilization and processing of waste products from food and feed production], *Mezhdunarodnyy nauchnyy vestnik (Vestnik Ob"yedineniya pravoslavnykh uchenykh)* [International Scientific Bulletin (Bulletin of the Association of Orthodox Scientists)], 2016, no. 3 (11), pp. 59-63. (In Russ.)

3. Shapovalov Yu.N., Ul'yanov A.N., Komarov V.P., Kufa E.N., Gusarov O.N., Panov S.Yu. *Reaktor dlya termicheskoy pererabotki organicheskikh otkhodov* [Reactor for thermal processing of organic waste], Russian Federation, 2009, Pat. 2375636. (In Russ.)

4. Sklyadnev E.V., Ryazanov A.N., Panov S.Yu., Balabanova M.Yu., Zinkovskii A.V. Pyrolytic Processing of Cellulose Containing Wastes from Food Industry Plants, *Chemical and Petroleum Engineering*, 2016, vol. 52, issue 5-6, pp. 419-424.

5. Sklyadnev Ye.V., Ryazanov A.N., Panov S.Yu., Balabanova M.Yu., Zinkovskiy A.V. [Investigation of the pyrolysis process of cellulose-containing waste products from food industry enterprises], *Khimicheskoye i neftegazovoye mashinostroyeniye* [Chemical and oil and gas engineering], 2016, no. 6, pp. 35-39. (In Russ.)

6. Lautenberger Ch.W. *PhD Dissertation* (*Engineering*), Fall, 2007, 366 p.

7. Lautenberger C., Fernandez-Pello C. A Model for the Oxidative Pyrolysis of Wood, *Combustion and Flame*, 2009, vol. 156, issue 8, pp. 1503-1513.

8. Liu N., Niu H. Thermal Decomposition of Pine Branch: Unified Kinetic Model on Pyrolytic Reactions in Pyrolysis and Combustion, *Fuel*, 2015, no. 160, pp. 339-345.

9. Conesa J.A., Domene A. Biomasses Pyrolysis and Combustion Kinetics Through n-th Order Parallel Reactions, *Thermochimica Acta*, 2011, no. 523, issue 1-2, pp. 176-181.

10. Din Y., Wang C., Lu S. Modeling the Pyrolysis of Wet Wood using Fire FOAM, *Energy Conversion and Management*, 2015, no. 98, pp. 500-506.

11. Shen D.K., Fang M.X., Luo Z.Y., Cen K.F. Modeling Pyrolysis of Wet Wood under External Heat Flux, *Fire Safety Journal*, 2007, vol. 42, issue 3, pp. 210-217.

12. Hagge M.J., Bryden K.M. Modeling the Impact of Shrinkage on the Pyrolysis of Dry Biomass, *Chemical Engineering Science*, 2002, vol. 57, issue 14, pp. 2811-2823.

Simulation des chemisch-thermischen Prozesses der Verarbeitung von zellstoffhaltigen Materialien

Zusammenfassung: Es sind die Fragen der numerischen Modellierung der chemisch-thermischen Verarbeitung von zellulosehaltigen Abfällen betrachtet. Die Simulationsergebnisse sind im Vergleich zu den Daten von Experimenten dargestellt, die in einem horizontalen Pyrolysereaktor mit einem Mischrührwerk bei verschiedenen Prozesstemperaturen durchgeführt worden sind. Der Prozess und die resultierenden Produkte werden durch die Faktoren der Mischgeschwindigkeit der Produkte im Reaktorkern und der Temperaturverteilung in dieser Zone beeinflusst. Um die thermischen Prozesse und die chemische Kinetik der Cellulosepyrolyse zu beschreiben, wurde das von Yu. Dean vorgeschlagene Modell gewählt, bei dem der Prozess durch eine heterogene Reaktion *n*-Ordnung und die Arrhenius-Gleichung dargestellt wird. Es ist angenommen, dass der Prozess der Wärmeübertragung während der Pyrolyse in einem horizontalen Rohr mit kreisförmigem Querschnitt unter Bedingungen freier Konvektion in einem begrenzten Volumen stattfindet, das im

Verhältnis zum umgebenden Raum eine Übertemperatur aufweist. Es ist gezeigt, dass die mit Hilfe der numerischen Modellierung erhaltenen Ergebnisse es ermöglichen, den optimalsten Wert der linearen Bewegung des Materials im Reaktorgefäß in Abhängigkeit von der erforderlichen Art der chemisch-thermischen Verarbeitung von zellulosehaltigen Abfällen auszuwählen.

Modélisation du processus du traitement chimique et thermique des matériaux contenant de la cellulose

Résumé: Sont examinées les questions de la modélisation numérique du traitement chimique et thermique des déchets cellulosiques Les résultats de la modélisation sont comparés aux expériences réalisées dans un réacteur de pyrolyse horizontal avec un agitateur à différentes températures du processus. Les facteurs de la vitesse du mélange des produits dans le cœur du réacteur et la répartition de la température dans cette zone influent sur le processus et les produits obtenus. Pour décrire les processus thermiques et la cinétique chimique de la pyrolyse de la cellulose, est choisi le modèle proposé par Yu. Dean dans lequel le processus est représenté par une réaction hétérogène d'ordre *n* et l'équation d'Arrhenius. Est admis que le processus de transfert de chaleur lors de la pyrolization se déroule à l'intérieur d'un tube horizontal de section circulaire dans des conditions de convection libre dans un volume limité, ayant une température excessive par rapport à l'espace environnant. Est démontré que les résultats de la simulation numérique permettent de choisir la valeur la plus optimale du mouvement linéaire du matériau dans le boîtier du réacteur en fonction du mode de traitement chimique et thermique requis des déchets contenant de la cellulose.

Авторы: ***Балабанова Мария Юрьевна*** **–** ассистент кафедры промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»; ***Панов Сергей Юрьевич*** **–** доктор технических наук, профессор кафедры математики, ФГКВОУ ВО «Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия им. профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина»; ***Хвостов Анатолий Анатольевич*** **–** доктор технических наук, профессор кафедры прикладной математики и механики, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», г. Воронеж, Россия.

Рецензент: ***Гатапова Наталья Цибиковна*** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.