

УДК 628.51:621.311.182

С. П. Высоцкий, д-р техн. наук¹, А. С. Гавриленко², А. С. Князев¹

1 – ГОУВПО Донецкая национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка, 2 – Автомобильно-дорожный институт Донецкого национального технического университета, г. Горловка

ПОВЫШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРОЦЕССОВ ГЕНЕРАЦИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ И ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ ПРИ СЖИГАНИИ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

Электро-и теплогенерирующие установки промышленных предприятий, а также теплофикационные котельные, работающие на твердом топливе, являются одним из основных источников загрязнения окружающей среды в селитебных районах. Основными загрязнителями атмосферы являются частицы пыли и диоксида серы. Определены факторы, влияющие на эффективность процессов очистки газовых выбросов от частиц пыли в циклонных сепараторах и от диоксида серы в адсорберах с использованием в качестве сорбента известняковой суспензии.

Ключевые слова: пыль, циклонный сепаратор, флокуляция частиц, эффективность очистки, диоксид серы, адсорбер, емкость сбора, концентрационный напор

Введение

В техногенных регионах существует высокая нагрузка на окружающую среду. Это обуславливается в первую очередь загрязнением воздушного бассейна выбросами энергетических, металлургических и коммунальных предприятий.

Основными компонентами в газовых выбросах являются частицы пыли (при сжигании твердого топлива), диоксид серы SO_2 , окислы азота NO_x . Опасность выбросов высокодисперсных частиц пыли состоит в том, что они обладают высокой пористостью (соответственно, высокой удельной поверхностью) и способны концентрировать на своей поверхности многие высокотоксичные компоненты (например, ртуть и ее соединения, хром, сера и бенз(а)пирен и др.).

Высокую опасность представляют выбросы расположенных в селитебных зонах многочисленных котельных, сжигающих твердое топливо. Для очистки запыленных газовых потоков широко используются циклонные сепараторы, которые являются одними из самых простых и дешевых пылеуловителей. Из-за своей высокой эффективности, приспособляемости – способности быть использованными даже при ограничениях в месте расположения, а также относительной экономии энергии на процесс очистки, циклоны находят применение во многих технологических процессах [1]. При сжигании твердого топлива в энергетических установках циклоны используются для сепарации крупных частичек угля, направленных на рециркуляцию для дополнительного измельчения, и относительно редко – для очистки дымовых газов от пыли. В последнем случае наиболее широко используются электрофильтры и рукавные фильтры. Однако в котельных установках небольшой и средней производительности на производственных и теплофикационных котельных циклоны находят достаточно широкое применение.

Необходимость применения мер по совершенствованию их работы обуславливается тем, что котельные установки малой и средней производительности расположены в основном в селитебных районах, в которых загрязнение атмосферы пылью вносит существенный вклад в общую экологическую обстановку в регионе.

Целью исследования является выбор путей совершенствования существующих технологий очистки газовой пыли в циклонных сепараторах и от диоксида серы с использованием мокрой известняковой технологии.

Изложение основного материала исследования

Циклонные сепараторы являются устройствами, не содержащими движущихся частей, (кроме очищаемой среды) и практически не требуют обслуживания. Они способны удалять из газовых потоков частицы в микрометровом диапазоне при скорости потока примерно 15 м/с без значительных перепадов давления и, соответственно, при умеренных энергозатратах.

Первый патент на циклонный сепаратор был выдан в Соединенных Штатах Америки Джону Финку в 1885 г. Принцип работы был основан на использовании центробежных сил для отделения частиц пыли из газового потока.

Несмотря на то, что циклоны не обеспечивают строгие стандарты на показатели эмиссии пылевых частиц очень малого диаметра, низкие капитальные затраты, простота конструкции и надежность в эксплуатации обусловили их широкое применение в технических системах. В отличие от рукавных фильтров циклоны хорошо подходят для очистки газа при повышенных давлениях.

Принцип отделения частиц пыли в циклонных сепараторах состоит в том, что процесс осаждения частиц интенсифицируют за счет центробежной силы, обеспечиваемой тангенциальным вводом потока в устройство. Под действием центробежной силы частицы отбрасываются к стенке циклона, где они теряют свою кинетическую энергию и движутся вниз.

Эффективность работы циклонных сепараторов, характеризующихся степенью улавливания частиц пыли, зависит от значительного количества факторов. В таблице 1 приведены основные показатели, влияющие на степень задержки частиц пыли.

Таблица 1 – Параметры работы циклонов

Параметр	Циклоны большого диаметра		Циклоны малого диаметра	
	Нижний предел	Верхний предел	Нижний предел	Верхний предел
$D_{ц}, м$	0,18	0,4	0,01	0,05
$Q \cdot 10^3, м^3/с$	43	240	0,15	4,8
$H_{ц}/ D_{ц}$	0,25	0,7	0,21	0,59
$B_{ц}/ D_{ц}$	0,15	0,3	0,15	0,32
$D_0/ D_{ц}$	0,3	0,58	0,2	0,8
$S_{ц}/ D_{ц}$	0,35	3,5	0,4	1,64
$(L_{ц+}Z_{ц})/ D_{ц}$	3	6	2,3	4,3
$L_{ц}/ D_{ц}$	0,5	3,5	1,1	2,1
$D_в D_{ц}$	0,38	1	0,3	0,69
$d_ч, м$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Примечания 1 $D_{ц}$ – диаметр циклона; 2 Q – расход газового потока; 3 D_0 и $S_{ц}$ – диаметр и глубина погружения патрубка для отвода очищенного газа; 4 $L_{ц}$ – длина цилиндрической части циклона; 5 $H_{ц}$ и $B_{ц}$ – высота и ширина отверстия для подвода очищенного потока; 6 $Z_{ц}$ – длина конической части циклона; 7 $d_ч$ – диаметр (размер) удаляемых частиц пыли.				

Согласно литературным данным [1] при увеличении диаметра циклона эффективность удаления частиц пыли снижается. Возрастание же Q , $S_{ц}$, $L_{ц}$, $D_в$, $d_ч$ приводят к повышению эффективности сепарации пыли.

Обычно процесс сепарации пыли описывается относительно простой моделью. Частица пыли в газовом вихре испытывает n вращений.

$$n = \frac{1}{H_{ц}} \left(L_{ц} + \frac{Z_{ц}}{2} \right). \quad (1)$$

Для того, чтобы быть задержанной в циклоне, частица в течение времени τ должна находиться в пристенной части циклона (внешней части вихря). При этом:

$$\tau = \pi D_{ц} \cdot \frac{n}{V_{ц}}, \quad (2)$$

где τ – время спирального движения частицы, с;
 $V_{ц}$ – скорость ввода газа, м/с.

$$V_{ц} = \frac{Q}{B_{ц} \cdot H_{ц}}. \quad (3)$$

Предельная скорость частицы $V_{п}$ по преодолению расстояния B за время τ составляет:

$$V_{п} = \frac{B}{\tau}. \quad (4)$$

Последняя зависит от размера частиц. Приняв стоксовский режим течения, когда сопротивление движения частиц $F_{q} = 3\pi \cdot \mu \cdot d_{q}$, и центробежную силу « $F_{ц}$ » при движении частиц массой « m » со скоростью $V_{ц}$, получаем $F_{ц} = \frac{mV}{r}$. Для $r = \frac{D}{2}$. Приравняв обе силы, получаем:

$$V = \frac{(\rho_{п} - \rho_{г}) \cdot d_{q}^2 \cdot V_{ц}^2}{9\mu D}, \quad (5)$$

где $\rho_{п}, \rho_{г}$ – плотность частицы и плотность газа, кг/дм³;
 μ – вязкость газа, кг/мс.

Подставив значение « τ » из уравнения (2) в (4) и, приравняв два уравнения для $V_{п}$, после перегруппировки величин, получаем уравнение для определения размера задерживаемых в циклоне частиц.

$$d_{q} = \left[\frac{9\mu B}{\pi n V_{ц} (\rho_{г} - \rho_{п})} \right]^{1/2}. \quad (6)$$

Теоретически, все частицы размером больше d_{q} должны быть уловлены в циклоне со 100 %-ной эффективностью. При расчете циклонных сепараторов определяют «точку отсечки», которая численно равна аэродинамическому эквивалентному диаметру частицы, которая улавливается с 50 %-ной эффективностью. Указанное значение определяется по формуле (6).

Анализ литературных данных [2–4] показал, что эффективность удаления или циклонной сепарации частиц в зависимости от их диаметра описывается S-образной кривой или логистической кривой, которая представлена уравнением:

$$\eta = \frac{1}{1 + e^{-a(x-b)}}, \quad (7)$$

где a – параметр, характеризующий кривизну кривой;
 b – константа половинного значения, при $b = d$.

Учитывая то, что в уравнении (5) $\frac{1}{\eta} - 1 = e^{-a(d-b)}$, логическая зависимость имеет вид:

$$\ln\left(\frac{1}{\eta} - 1\right) = a(b - d). \quad (8)$$

Обработав данные, авторы [3] получили зависимость эффективности сепарации частиц от их диаметра:

$$\eta = \frac{1}{1 + e^{-0,29(d-9,05)}}. \quad (9)$$

Зависимость представлена на рисунке 1.

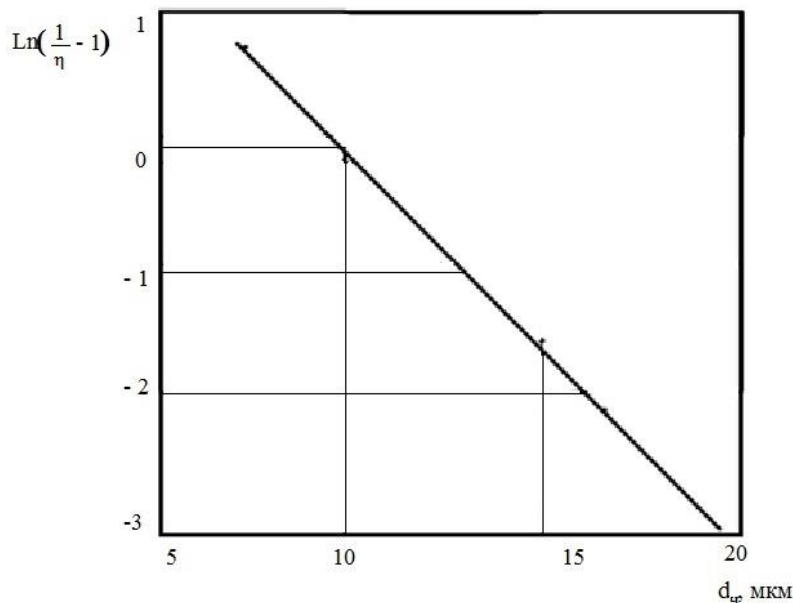


Рисунок 1 – Зависимость эффективности улавливания частиц пыли от их диаметра

Согласно приведенным данным, имеет место значительное снижение эффективности сепарации при уменьшении размера частиц улавливаемой пыли. Так, для $d_{ч} = 20$ мкм $\eta = 0,96$; $d_{ч} = 10$ мкм $\eta = 0,57$ и $d_{ч} = 7,5$ мкм $\eta = 0,39$. При диаметре частиц пыли 9,05 мкм (константа половинного значения) $\eta = 0,5$.

Интересно проследить влияние сечения отверстия подвода газового потока на эффективность улавливания частиц пыли.

На рисунке 2 представлены данные, показывающие, что проскок неуловленных частиц пыли значительно возрастает при увеличении сечения входного газового потока. При этом увеличение скорости ввода существенно компенсирует снижение эффективности сепарации частиц.

Так как диаметр улавливаемых частиц оказывает существенное влияние на эффективность их сепарации, для ее повышения целесообразно воздействие на просачивание частиц путем их флокуляции через циклон. Флокуляция частиц может быть реализована электростатическим способом и с использованием растворов флокулянтов. На рисунках 3 и 4 показаны способы реализации флокуляции частиц с частичной рециркуляцией очищенного газового потока.

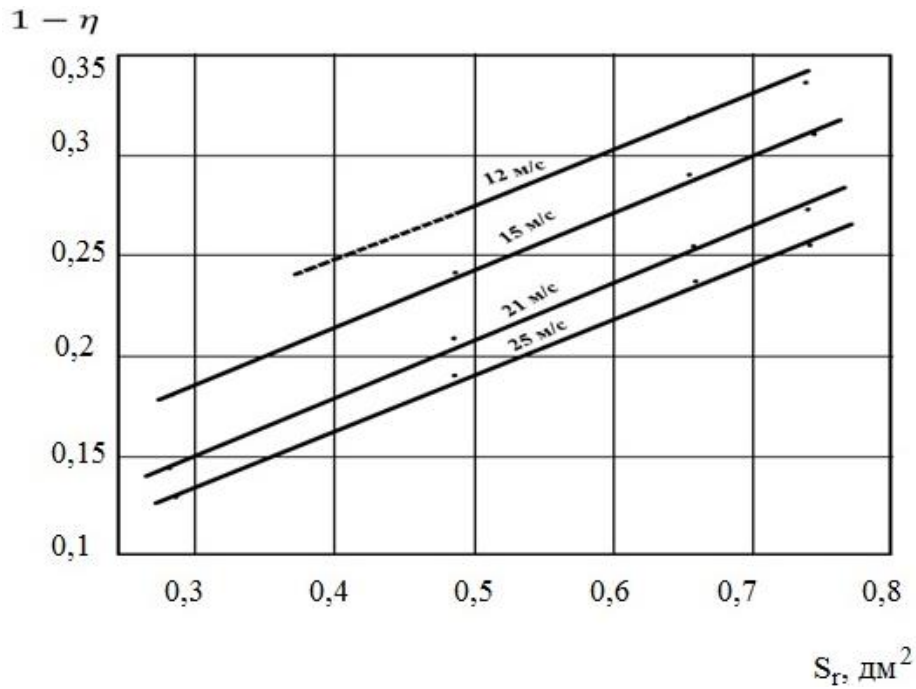


Рисунок 2 – Зависимость эффективности улавливания пыли от скорости ввода в циклон и сечения α входного отверстия

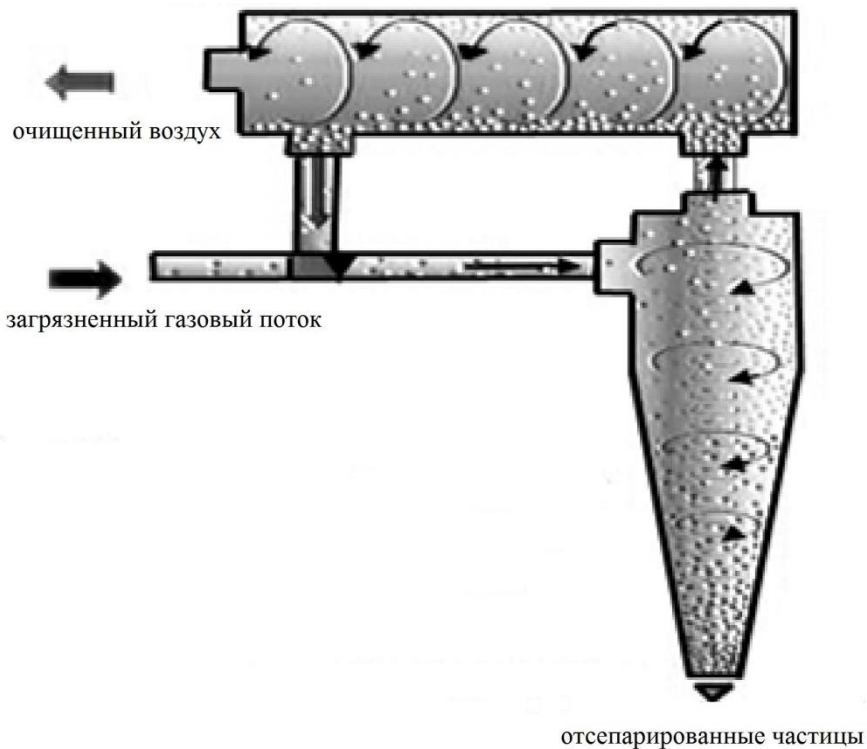
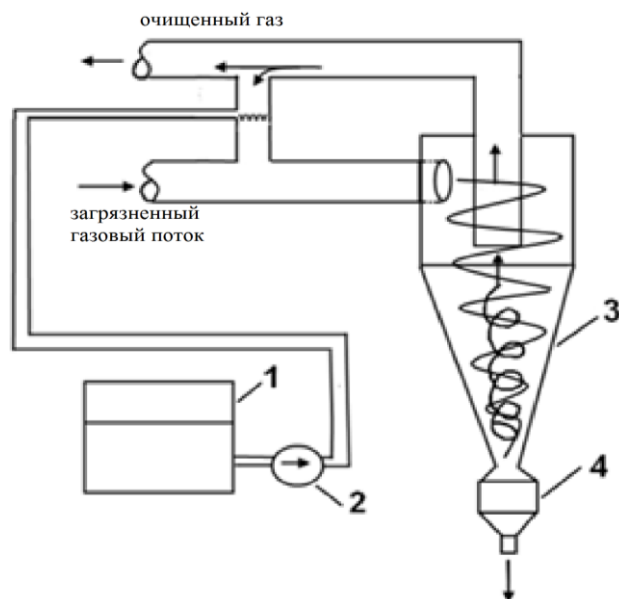


Рисунок 3 – Повышение эффективности сепарации пыли с использованием электростатической флокуляции частиц

Следует отметить, что в случае, показанном на рисунке 4, необходимо учитывать заряд частиц пыли и в соответствии с этим использовать анионный или катионный флокулянт.



1 – бак флоккулянт; 2 – насос подачи флоккулянта; 3 – циклон; 4 – сборник пыли
Рисунок 4 – Схема очистки запыленных газовых потоков с рециркуляцией

При очистке газовых выбросов от гомогенных загрязняющих веществ (SO_2 и NO_x) основным компонентом в выбросах при сжигании твердого топлива является диоксид серы. Для удаления последнего (очистки газовых потоков) используются три наиболее распространенных технологии: мокрая, полусухая и аддитивная. Достоинства и недостатки указанных технологий приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Достоинства и недостатки систем очистки газов от диоксида серы

Достоинства	Недостатки
1	2
Мокрая технология	
1. Недорогой и относительно дешевый сорбент	1. Наличие высоко минерализированных стоков
2. Продукт десульфуризации может быть использован в строительстве и при производстве цемента	2. Высокая стоимость оборудования
3. Высокая степень очистки газов	3. Необходимость дополнительного подогрева очищенных газов перед подачей в дымовую трубу
4. Обеспечивает высокую степень десульфуризации в широком диапазоне нагрузки	4. Высокая степень загрязнения продуктов десульфуризации тяжелыми металлами, что ограничивает возможность использования отходов
Полусухая технология	
1. Относительная высокая степень очистки газов от диоксида серы	1. Многокомпонентный состав отходов: CaCO_3 , CaSO_3 , CaSO_4 и CaO , что ограничивает область их применения
2. Отсутствие сточных вод	2. Большая растворимость отдельных компонентов отходов в воде
3. Меньшие капитальные затраты по сравнению с мокрой технологией	3. Большая стоимость сорбента (извести) по сравнению с мокрой известняковой технологией

Продолжение таблицы 2

1	2
4. Возможность применения отходов для технологических целей	4. Необходимость использования двухстадийного удаления взвешенных веществ при реализации возможности рационального использования отходов
Сухая технология	
1. Низкие капитальные затраты	1. Низкая степень улавливания диоксида серы (не превышает 50 %)
2. Низкая стоимость сорбента	2. Малая степень использования сорбента (не превышающая 30 %)
3. Возможное повышение степени десульфуризации за счет впрыска воды перед рукавными или электрофильтрами	3. Значительное увеличение удельной нагрузки на электрофильтры

В случае применения в качестве сорбента извести в (полусухой технологии) применяют 20 %-ный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$, значение pH изменяется в пределах 10–12. При использовании в качестве сорбента известняка величина pH суспензии составляет 7. Важным параметром процесса десульфуризации является соотношение объема жидкости и очищаемого газа. В мокрой известняковой технологии оно изменяется в пределах 8–16 л/м³. В полусухой технологии суспензия извести с размерами капель 20–40 мкм впрыскивается в поток загрязненных дымовых газов. При движении потока газов в скруббер жидкость испаряется и в нижней части скруббера температура снижается до 65–80 °С при исходном потоке 120–160 °С, время пребывания сорбента (время реакции) от 5–50 секунд.

Важным эксплуатационным параметром является степень очистки газов и эффективности использования известняка. Последний параметр влияет также на показатели, характеризующие возможность использования отходов процесса десульфуризации дымовых газов в строительной отрасли, промышленности и при производстве цементных вяжущих. Зависимость степени утилизации известняка « η » от объема емкости для сбора продуктов десульфуризации « V » показана на рисунке 5.

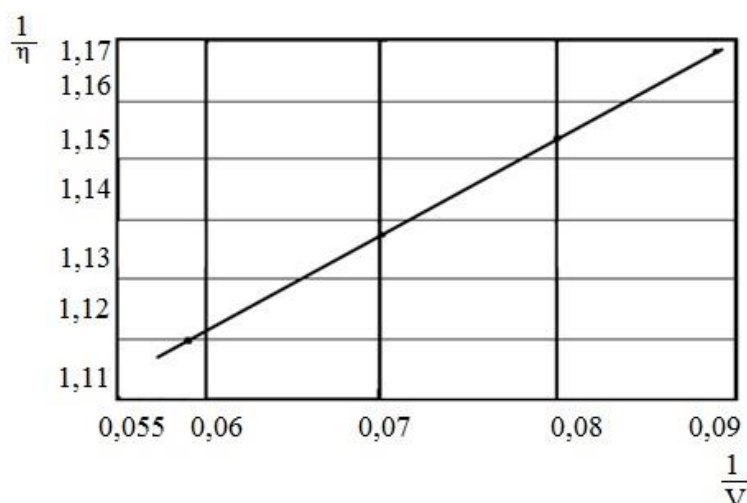


Рисунок 5 – Зависимость степени утилизации известняка от объема емкости сбора продуктов десульфуризации дымовых газов

Аналитическое описание зависимости имеет следующий вид:

$$\eta = \frac{98}{1,57 + V}. \quad (10)$$

Представленные данные показывают, что прирост степени использования известняка пропорционален квадрату разности максимальной емкости, при которой $\eta \rightarrow 100\%$, и текущей емкости:

$$\frac{d\eta}{dV} = k(V_{\max} - V)^2. \quad (11)$$

Эффективность использования сорбента зависит также от показателя поглощательной суспензии известняка. На рисунке 6 показано изменение концентрации ионов сернистой кислоты гидросульфита и сульфита от уровня pH.

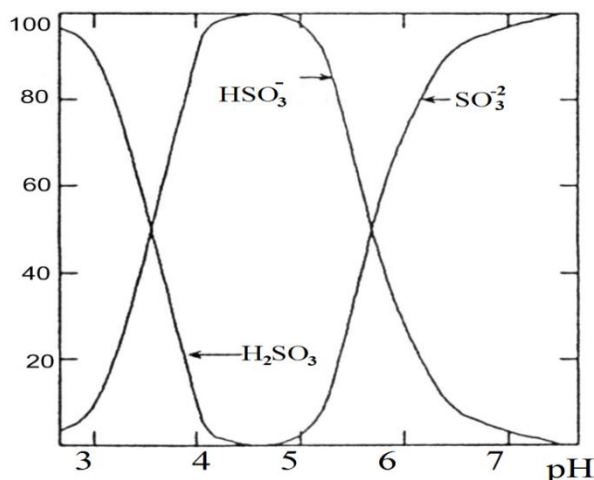


Рисунок 6 – Изменение концентрации ионов сернистой кислоты гидросульфита и сульфита в зависимости от величины pH

Естественно, что понижение уровня pH обеспечивает увеличение растворяющей способности поглощательного раствора и повышение степени использования известняка. Однако, при этом понижается концентрационный напор « ΔC » поглощательного раствора и уменьшается эффективность очистки дымовых газов от диоксида серы. Поэтому pH суспензии поглощательного раствора поддерживают на уровне 4,2–4,5.

Существует еще одно ограничение, касающееся опасности кристаллизации гипса на стенки трубопроводов и насосов контуров рециркуляции поглощателя. Часть сорбированного SO_3 окисляется до SO_4^{2-} -иона за счет барботаж воздуха в емкости сбора поглощателя. Имеются экспериментальные данные, которые свидетельствуют о том, что при увеличении доли окисленного сульфита более 15 % происходит интенсивная инкрустация (кристаллизация) трудноудаляемого гипса на поверхности циркуляционных корпусов. Отложения гипса вызывают уменьшение скорости циркуляции поглощательного раствора и, соответственно, снижение эффективности процесса десульфуризации дымовых газов [5].

Степень окисления сульфита зависит также от концентрации диоксида серы в дымовых газах. На рисунке 7 представлены данные, показывающие, что существует экспоненциальная зависимость «концентрационного напора» $\frac{1-\alpha}{\alpha} = \frac{C}{C_0 - C}$ от текущей концентрации диоксида серы.

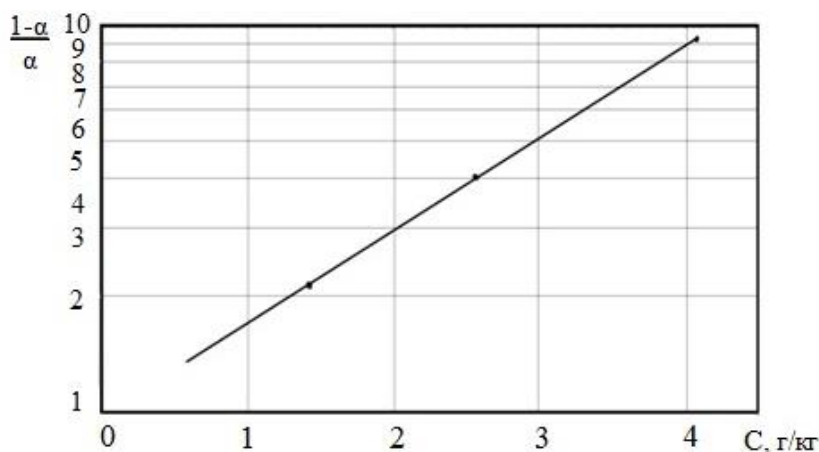


Рисунок 7 – Зависимость степени окисления сульфита в сульфат от концентрации диоксида серы в дымовых газах

Значение «α» по полученной авторами зависимости с коэффициентом корреляции 0,99 описывается следующим уравнением:

$$\alpha = \frac{1}{1 + 1,09 \cdot \exp(0,51 \cdot C)} \quad (12)$$

Выводы

1. На основе анализа основных показателей, влияющих на эффективность работы циклонных сепараторов, показано, что эффективность удаления частиц пыли описывается логистической зависимостью. Доля «проскочивших» через циклон частиц пыли возрастает при снижении скорости ввода потока и увеличении сечения ввода потока газа.

2. Для повышения эффективности улавливания частиц пыли целесообразно применять флокуляцию частиц в очищенном потоке с электростатическим методом или с использованием флокулянтов с рециркуляцией части потока.

3. При очистке газовых выбросов от диоксида серы на котельных установках, сжигающих твердое топливо, степень утилизации поглотителя известняка зависит от объема емкости сбора продуктов десульфуризации дымовых газов. При этом прирост степени утилизации пропорционален квадрату используемого объема – разности между максимальным и текущим значением объема емкости.

4. Степень окисления сульфита в сульфат и, соответственно, опасность гипсования коммуникаций в системе мокрой известняковой технологии десульфуризации газовых потоков описывается экспоненциальной зависимостью от газового потока.

Список литературы

1. Marinuc, M. The Effect of Particle Size and Input Velocity on Cyclone Separation Process / M. Marinuc, F. Rus // Bulletin of the Transylvania University of Brasov. Series II: Forestry Wood Industry. Agricultural Food Engineering. – 2011. – Vol. 4 (53), № 2. – P. 117–122.
2. Kucharavy, Dmitry. Application of S-Shaped Curves / Dmitry Kucharavy, Roland de Guio // Etria TRIZ Future Conference. – Frankfurt, 2007. – P. 11.
3. Mathematical Modeling of Cyclones – Dust Collectors for Air Pollution Control / Marcia Peixoto Vega, Thiago Ferreira de Souza Ribeiro, Frederico Ribeiro Belfort Viera, Claudia Miriam Sheid // Chemical Engineering Transactions. – 2013. – Vol. 32. – P. 2167–2171.
4. Han, Sang Won. Study on the Particle Removal Efficiency of Multi Inner Stage Cyclone by CFD Simulation / Sang Won Han, Won Joo Lee, Sang Jun Lee // International Journal of Environmental, Chemical, Ecological, Geological and Geophysical Engineering. – 2012. – Vol. 6, № 7. – P. 386–390.
5. Effects of Boiler Operation on Wet Flue Gas Desulphurization System / Manyin Hu [et al.] // Chemical Society Division of Fuel Chemistry. – 2004. – P. 931–933.

С. П. Высоцкий¹, А. С. Гавриленко², А. С. Князев¹

1 – ГОУВПО Донецкая национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка,

2 – Автомобильно-дорожный институт Донецкого национального технического университета, г. Горловка

Повышение экологических показателей процессов генерации электрической и тепловой энергии при сжигании твердого топлива

Электро- и теплогенерирующие установки промышленных предприятий, а также теплофикационные котельные, работающие на твердом топливе, являются одним из основных источников загрязнения окружающей среды в селитебных районах. Основными загрязнителями атмосферы являются частицы пыли и диоксида серы.

Показано, что сечение подводящего патрубка в циклонах оказывает большое влияние на эффективность сепарации частиц. Увеличение сечения приводит к снижению эффективности сепарации. Последнее может быть компенсировано возрастанием скорости входного потока газа.

Эффективность работы циклонных сепараторов, характеризующихся степенью улавливания частичек пыли, зависит от значительного количества факторов. Влияние размера частиц пыли на степень улавливания описывается логистической зависимостью. Приведены параметры этой зависимости для одного из циклонов.

Поскольку диаметр улавливаемых частиц оказывает существенное влияние на эффективность их сепарации, для ее повышения целесообразно воздействие на частицы просачивания через циклон путем их флокуляции. Флокуляция частиц может быть реализована электростатическим способом и с использованием растворов флокулянтов.

При очистке газовых выбросов от гомогенных загрязняющих веществ (SO_2 и NO_x) основным компонентом в выбросах при сжигании твердого топлива является диоксид серы. Для удаления последнего – очистки газовых потоков используются три наиболее распространенных технологии: мокрая, полусухая и аддитивная.

Для повышения эффективности и надежности работы скрубберов при очистке газовых выбросов мокрым известняковым методом важным параметром, кроме плотности орошения, является выбор объема емкости сбора продуктов десульфуризации. Последний влияет на степень утилизации известняка. Определена аналитическая зависимость степени утилизации от объема емкости. Другим важным параметром, влияющим на надежность десульфуризационной установки, является степень окисления сульфита в сульфат. Повышенная концентрация сульфатов вызывает инкрустацию гипса в коммуникациях установки. Показано, что степень окисления сульфита зависит от концентрационного напора, на который, в свою очередь, влияет содержание серы в топливе.

ПЫЛЬ, ЦИКЛОННЫЙ СЕПАРАТОР, ФЛОКУЛЯЦИЯ ЧАСТИЦ, ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОЧИСТКИ, ДИОКСИД СЕРЫ, АДСОРБЕР, ЕМКОСТЬ СБОРА, КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ НАПОР

S. P. Vysotskiy¹, A. S. Gavrilenko², A. S. Knyazev¹

1 – Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, Makeyevka,

2 – Automobile and Highway Institute of Donetsk National Technical University, Gorlovka

Improvement of Ecological Indicators of Electric and Thermal Energy Generation Processes at Solid Fuel Burning

Electro-and heat generating plants of industrial enterprises and heating boiler plants running on solid fuels are the only sources of environmental pollution in residential areas. Major air pollutants are dust and sulfur dioxide particles.

It is shown that inlet branch cross section in cyclones has a great influence on the efficiency of particle separation. An increase in the cross section leads to a decrease in separation efficiency. The latter can be compensated by an increase in the speed of inlet gas flow.

Operating efficiency of cyclone separators characterized by the degree of dust particles trapping depends on significant number of factors. The influence of dust particles size on the trapping degree is described by the logistical dependence. Parameters of this dependence for one of cyclones are given.

Since the diameter of trapped particles has a significant effect on their separation efficiency it is advisable for its improvement to influence on the particle leakage through the cyclone by the flocculation. Particle flocculation can be realized electrostatically and with the use of flocculant solution.

At the purification of gas emissions from homogenous pollutants (SO_2 и NO_x) the main component in emissions at the solid fuel burning is sulfur dioxide. To remove the last one at gas flow purification three most common technologies are used: wet, semidry and additive.

To improve efficiency and reliability of scrubber operation at gas emissions purification by wet limestone method the important parameter except water concentration is the capacity selection of desulfurization products collection. The latter influences on the degree of the limestone utilization. The analytical dependence of the utilization degree on the capacity volume is determined. Another important parameter effected on the reliability of desulfurization plant is the degree of sulfite oxidation to sulfate. Increased concentration of sulfates leads to gypsum incrustation in the plant communications. It is shown that the degree of sulfite oxidation depends on the concentration pressure that in turn influences on the sulfur content in fuel.

DUST, CYCLONE SEPARATOR, PARTICLE FLOCCULATION, PURIFICATION EFFICIENCY, SULFUR DIOXIDE, ABSORBER, COLLECTION CAPACITY, CONCENTRATION PRESSURE

Сведения об авторах:

С. П. Высоцкий

SPIN-код: 7497-0100
Телефон: +38 (050) 649-84-36
Эл. почта: sp.vysotsky@gmail.com

А. С. Гавриленко

Телефон: +38 (099) 384-04-30
Эл. почта: list.angel@mail.ru

С. А. Князев

Телефон: +38 (050) 856-93-16
Эл. почта: droi.2013@yandex.ua

Статья поступила 20.10.2017

© С. П. Высоцкий, А. С. Гавриленко, С. А. Князев, 2017

Рецензент: А. П. Карпинец, канд. хим. наук, доц., АДИ ГОУВПО «ДонНТУ»