

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ПОЛТАВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ЮРІЯ КОНДРАТЮКА**

На правах рукопису

КОШЛАК ГАННА ВОЛОДИМИРІВНА

УДК 504.062:632.5.072.12

**РОЗВИТОК НАУКОВИХ ОСНОВ УТИЛІЗАЦІЇ ВОДОХОДІВ ТЕПЛОВИХ
ЕЛЕКТРИЧНИХ СТАНЦІЙ ДЛЯ ЗМЕНШЕННЯ ТЕХНОГЕННОГО
НАВАНТАЖЕННЯ НА ДОВКІЛЛЯ**

21.06.01 – Екологічна безпека

05.14.06 – Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика

ДИСЕРТАЦІЯ

на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Науковий консультант:

Крижанівський Євстахій Іванович

доктор технічних наук, професор,

академік НАН України

Полтава – 2016

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

a – коефіцієнт температуропровідності;

B – універсальна газова стала;

c – питома теплоємність;

D – діаметр;

d – діаметр, радіус-вектор;

E_k – кінетична енергія;

F – сила;

g – прискорення;

h – відстань;

J – масовий потік;

j – питомий масовий потік;

k – показник адіабати;

L – теплота пароутворення;

l – розмір;

M – молекулярна маса;

m – маса;

Nu – критерій Нуссельта;

Pr – критерій Прандтля;

Q – тепловий потік;

q – питомий тепловий потік;

r, R – радіальна координата і радіус;

Re – критерій Рейнольдса;

S – площа;

t, T – температура;

U – внутрішня енергія;

V – об'єм;

w, W – швидкість;
 x, y – декартові координати;
 α – коефіцієнт теплообміну;
 α_m – коефіцієнт випаровування;
 γ – товщина;
 λ – коефіцієнт теплопровідності, множник Лагранжа;
 μ – коефіцієнт динамічної в'язкості;
 ν – коефіцієнт кінематичної в'язкості;
 ϑ – відносна відстань;
 ρ – щільність;
 σ – коефіцієнт міжфазного натягу;
 τ – час;
 ω – швидкість поширення хвиль;
 λ_s – теплопровідність повітря при нормальному тиску;
 γ – відношення ізобарної теплоємності до ізохорної;
 α_l – коефіцієнт акомодатії,
 Pr – критерій Прандтля;
 P – тиск;
 L_0 – довжина вільного пробігу молекул повітря при атмосферному тиску і температурі;
 G_{cm} – витрата дисперсної фази;
 $h_{пм}, h_{нм}$ – ентальпії дисперсної фази при температурах перегріву і насичення;
 $G_{п}, G_{в}$ – кількість пари і рідини;
 ε – ступінь чорноти;
 σ – постійна Стефана-Больцмана;
 h – товщина газового прошарку;
 Γ – геометричний фактор;
 β_0 – коефіцієнт об'ємного температурного розширення газу;

a – коефіцієнт надлишку повітря;

Ra – критерій Релея;

Gr і Pr – критерії Грасгофа і Прандтля;

Π – пористість;

ΔG – вільна енергія Гіббса;

k – проникність середовища;

$\lambda_{екв}$ – еквівалентний коефіцієнт теплопровідності;

ε_k – коефіцієнт конвекції;

λ_{ef} – ефективна теплопровідність;

θ – кут напрямку вектора;

Ψ – функція течії;

$\Delta\theta_r$ – безрозмірна температура поверхні пори;

$\Delta\theta_{ст}$ – безрозмірна температура стінки

\dot{R} – швидкість руху рідини на границі бульбашки;

P_{B0} – початковий тиск всередині бульбашки;

P_g, P_p – парціальні тиски газу та водяної пари;

Індекси

0 – початкове значення;

1 – центр;

∞ – значення параметру на нескінченному віддалені;

b – кипіння;

ef – ефективний;

m – масового потоку;

max – максимальне значення;

nr – нормальна;

r – радіальна;

s – насичення;

V – об'ємне значення;

v – вода;

z – газ;

n – пара;

Умовні скорочення

ЦКШ – циркулюючий киплячий шар;

ДІВЕ – дискретно-імпульсне введення енергії;

ПТМ – пористі теплоізоляційні матеріали;

ТЕЦ – теплоелектроцентрально;

ТЕС – теплова електрична станція;

БуТЕС – Бурштинська теплова електрична станція;

ВТС – водотверде співвідношення,

ГДК – гранично допустима концентрація,

ПП – пиловугільний потік,

ВМЕ – водомазутна емульсія

ТФХ – теплофізичні характеристики

КОШЛАК ГАННА ВОЛОДИМИРІВНА ІФНТУНГ

ЗМІСТ

	Стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	2
ВСТУП	10
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ ЗАБРУДНЕННЯ ДОВКІЛЛЯ ВІДХОДАМИ ТЕПЛОЕЛЕКТРОСТАНЦІЙ ТА ШЛЯХІВ ЇХ УТИЛІЗАЦІЇ В ТЕПЛОЕНЕРГЕТИЧНИХ ТЕХНОЛОГІЯХ.....	20
1.1. Екологічні проблеми теплоенергетики (на прикладі Галицького району).....	25
1.2. Вплив шкідливих викидів БуТЕС на навколишнє середовище та людину	39
1.3. Використання золи ТЕС в технологіях виробництва пористих теплоізоляційних матеріалів (ПТМ).....	49
1.3.1. Аналіз можливості керованого структуроутворення ПТМ. ..	49
1.3.2. Характеристика пористих матеріалів.....	53
1.4. Зв'язок теплофізичних і структурних характеристик ПТМ.....	57
1.4.1. Взаємозв'язок інтенсивності енергообміну і структурних параметрів матеріалу.....	57
1.4.2. Керовані структурні показники.....	63
1.5. Прогнозування теплофізичних характеристик.....	69
1.6. Якісна оцінка термодинамічних параметрів процесів термічного спучування.....	69
1.7. Розробка концепції прогнозування та управління теплофізичними характеристиками пористих матеріалів на основі золи.....	72
Висновки до розділу 1.....	77
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА РОЗРОБКА СПОСОБІВ УТИЛІЗАЦІЇ ЗОЛИ БуТЕС В ТЕПЛОТЕХНОЛОГІЯХ	79
2.1. Методи досліджень.....	80
2.1.1. Дослідження хімічного складу, фізико-механічних і якісних	

показників золи.....	80
2.1.2. Термічний аналіз сировинної суміші.....	86
2.1.3. Дослідження теплофізичних властивостей ПТМ.....	86
2.1.4. Визначення вмісту важких металів	88
2.1.5. Дослідження властивостей пористого золобетону.....	89
2.2. Фізико-хімічні та теплофізичні процеси формування сировинних технологічних сумішей на основі золи.....	90
2.3. Диференційно-термічний аналіз спучення сировинної суміші.....	95
2.3.1. Опис лабораторного обладнання.....	95
2.3.2. ДТА процесів спучення сировинної суміші на основі золи...	96
2.4. Дослідження складу сировинної суміші ПТМ на основі золи БуТЕС.....	102
2.5. Кількісна оцінка складу суміші та режиму термообробки.....	109
2.6. Технологічна схема утилізації золи у виробництві.....	115
Висновки до розділу 2.....	118
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПТМ НА ОСНОВІ ЗОЛИ БУРШТИНСЬКОЇ ТЕС.....	120
3.1. Дослідження теплофізичних характеристик ПТМ на основі Бурштинської золи.....	121
3.2. Оптимізація вмісту складових сировинної суміші на основі золи БуТЕС.....	134
3.3. Взаємний вплив досліджуваних показників. Узагальнене рівняння.....	140
Висновки до розділу 3.....	145
РОЗДІЛ 4. ТЕОРЕТИЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ ПРОЦЕСІВ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ ПТМ НА ОСНОВІ БУРШТИНСЬКОЇ ЗОЛИ.....	147
4.1. Особливості теплопровідності ПТМ.....	148
4.1.1. Передача тепла випромінюванням.....	148

4.1.2. Теплопередача в порах конвекцією.....	151
4.1.3. Передача тепла через каркас.....	159
4.2. Розв'язання рівнянь конвективного теплопереносу.....	161
4.3. Конвективний теплоперенос в мікропорах.....	167
4.3.1. Особливості формування конвективного потоку.....	167
4.3.2. Формування математичної моделі конвективного теплопереносу.....	173
4.3.3. Розв'язок рівнянь. Аналіз отриманих результатів.....	175
Висновки до розділу 4.....	188
РОЗДІЛ 5. УЗАГАЛЬНЕНИЙ ТЕПЛООБМІН В ПТМ НА ОСНОВІ БУРШТИНСЬКОЇ ТЕС.....	190
5.1. Математичне моделювання спільної теплопровідності в мікропорах ПТМ.....	191
5.2. Ідентифікація математичної моделі.....	193
5.3. Розв'язок рівнянь. Аналіз отриманих результатів.....	196
5.4. Перевірка розроблених моделей.....	208
5.4.1. Експериментальна установка і методика досліджень.....	208
5.4.2. Результати досліджень.....	211
Висновки до розділу 5.....	213
РОЗДІЛ 6. КЕРОВАНЕ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ПТМ НА ОСНОВІ БУРШТИНСЬКОЇ ЗОЛИ.....	215
6.1. Оцінка ймовірності реалізації реакцій газоутворення в золі БуТЕС.....	216
6.2. Методика формування структури ПТМ з керованими теплофізичними властивостями.....	221
6.3. Варіативні складові математичної моделі.....	230
6.4. Комп'ютерна програма.....	232
6.4.1. Загальний алгоритм (додаток А.1).....	232
6.4.2. Програма на мові BASIC.....	232

6.5. Результати математичного моделювання.....	232
Висновки до розділу 6.....	238
РОЗДІЛ 7. ОЦІНЮВАННЯ ТА ПРОГНОЗНІ ЗМІНИ ТЕХНОГЕННОГО НАВАНТАЖЕННЯ НА СТАН ДОВКІЛЛЯ ГАЛИЦЬКОГО РАЙОНУ	239
7.1. Використання золи БуТЕС для виготовлення будівельних матеріалів.....	241
7.2. Оцінка рівня забруднення ґрунту і підґрунтових вод.....	245
7.3. Наслідки вітрової ерозії золівідвалів.....	252
7.4. Технічні рішення для зменшення викидів газів та пилу (золи).....	263
7.4.1. Шляхи скорочення викидів оксидів азоту БуТЕС.....	264
7.4.2. Негативні наслідки реалізації технологічних методів регулювання утворенням оксидів азоту.....	265
7.4.3. Технологічний вплив на процес утворення оксидів азоту.....	266
7.4.4. Термічна обробка палива.....	269
7.4.5. Технологія попередньої термічної обробки вугільного пилу.....	273
7.4.6. Підвищення світимості пиловугільного факела.....	274
7.4.7. Зниження виходу окислів азоту при згорянні мазуту.....	281
7.4.8. Підвищення світимості водо-мазутного факела.....	286
7.4.9. Оптимізація параметрів підсвітки факела.....	291
7.5. Прогнозування екологічної ситуації на найближчі роки після впровадження запропонованих технічних рішень щодо покращення екологічного стану Галицького району	292
7.6. Практичні рекомендації щодо зменшення техногенного навантаження на довкілля тепловими електростанціями (на прикладі БуТЕС).....	298
Висновки до розділу 7.....	303
ВИСНОВКИ	304
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	306
ДОДАТКИ	333

ВСТУП

Актуальність теми. Актуальність роботи зумовлена необхідністю зменшення техногенного навантаження на навколишнє середовище тепловими електростанціями, що працюють на вугіллі, шляхом утилізації твердих відходів у теплоенергетичних технологіях. Перспективність використання золи диктується її властивостями та низькою вартістю, економічним та екологічним ефектами. Об'єкти теплоенергетики є одними з основних джерел потенційного, до теперішнього часу практично кількісно не врахованого, ризику техногенного навантаження для населення і навколишнього середовища. Комплексна оцінка процесів енергогенерації і пов'язаних з ними екологічних наслідків вкрай необхідна, оскільки енергетичні об'єкти паливно-енергетичного комплексу найбільш інтенсивно впливають на біосферу.

В останні роки теплові електростанції виробляли приблизно 40 % всієї електроенергії України. Через зростання цін на імпортований природний газ уряд пропонує зменшувати витрати ТЕС шляхом використання вугілля власного видобутку і скорочення об'ємів спалювання газу. Так, до 2030 року планується збільшити частку вугілля в балансі теплової енергетики майже в 1,5 раза (до 70-75 %). Отже, очікується, що на теплових електростанціях України до 2030 року виробництво енергії зросте майже вдвічі – до 282 млрд кВт·год. Однак використання на ТЕС низькоякісних сортів вугілля призведе до збільшення викидів забруднювальних речовин в атмосферу, накопичення великої кількості твердих відходів (золи та шлаку); масштабних забруднень навколишнього середовища та ускладнення екологічної ситуації в країні.

Така ситуація є характерною для усіх теплових електричних станцій України. Масштаби техногенного впливу ТЕС на довкілля розглянемо на прикладі Галицького району, де збудовано потужну Бурштинську теплову електричну станцію. Основними факторами формування несприятливої екологічної ситуації в районі є техногенне забруднення атмосфери викидами

Бурштинської ТЕС, що становили в останні роки 75-80 % загальних забруднень. Так, під час спалювання на станції за 1 годину 1000 т газового вугілля з топок котлів видаляється 34,5 т шлаку, з бункерів електрофільтрів, що очищають гази на 99 %, – 193,5 т золи, а через труби в атмосферу викидається 10 млн м³ димових газів. Ці гази, крім азоту і залишків кисню, містять 239 т оксиду вуглецю (CO₂, карбон(IV) оксиду), 255 т водяної пари, 34 т оксидів сірки (SO_x), 9,34 т оксидів азоту (NO_x) і 2 т леткого попелу.

Надзвичайно актуальною проблемою є складування та переробка твердих відходів – паливного шлаку і золи. За статистичними даними у 2015 році було утворено 847 853 т золи і 213 814 т шлаку, які на території понад 200 га землі поблизу Бурштинської ТЕС формують золовідвали.

Бурштинська ТЕС належить до 100 найбільш шкідливих підприємств України, є одним з основних забруднювачів довкілля, які вкрай негативно впливають на здоров'я населення Карпатського регіону. Викиди ТЕС разносяться повітрям на відстань до 100 кілометрів, а за певних погодних умов понад 20 % поллютантів розповсюджуються за межі не тільки Галицького району, але й України. Часточки золи та вугільного пилу осідають у 30-кілометровому радіусі навколо станції.

Природна здатність самоочищення екосистеми недостатня для стримування розповсюдження меж забруднення. Очевидно, якщо не вирішувати проблему нейтралізації шкідливого впливу відходів ТЕС, то межі забруднень будуть поширюватися і це призведе до дестабілізації стану навколишнього середовища.

Проблеми екології та енергетики, вирішувані в дисертаційній роботі, базуються на результатах досліджень відомих вчених: Шапара А. Г., Адаменка О. М., Шмандія В. М., Мальованого М. С., Приходька М. М., Челядина Л. І., Фоменка Н. В., Долінського А. А., Мисака Й. С., Авраменка А. О., Гуриної І. В., Лукиної Н. В. та ін.

Отже, актуальну проблему енергопостачання виробництва необхідно оцінювати як комплексне народногосподарське науково-технічне завдання

екології енергетики, що потребує негайного вирішення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота спрямована на вирішення екологічних проблем України відповідно до визначених Постановою Верховної Ради України «Основних напрямків державної політики України в галузі охорони довкілля, використання природних ресурсів та забезпечення екологічної безпеки». Напрямок, мета, та результати дослідження відповідають Державній програмі України наукового напрямку 04.06 – «Екологічно чиста енергетика і ресурсозберігаючі технології», плану заходів на 2010 – 2030 рр. з реалізації «Енергетичної стратегії України на період до 2030 р.», затвердженому розпорядженням Кабінету Міністрів України № 1071-р від 24.07.2013.

Дисертаційну роботу виконано відповідно до наукової тематики кафедр теплоенергетики ДДТУ; теплогазопостачання, вентиляції та теплоенергетики ПолтНТУ. Результати теоретичних та експериментальних досліджень, а також відповідні розроблені методики розрахунків автор отримав при виконанні науково-дослідних держбюджетних робіт МОН України за темами: № 202/09-ДБ (№ Д.Р.0109U002254) «Розвиток теоретичних та технологічних основ гідротермічного створення рідких дисперсних середовищ» (ДДТУ); № 202/12-ДБ (№ Д.Р.0112U000344) «Дослідження процесів дискретного введення енергії в рідинні суміші» (ДДТУ); № Д-5-15 Ф "Методологія екологічно безпечного використання відновлювальних джерел енергії у сталому туристично-рекреаційному розвитку Карпатського регіону" (ІФНТУНГ), № ДР No 0113U00853 «Застосування газогідратних технологій при розробці традиційних і газогідратних родовищ газу»; ДР No 0115U002420 «Дослідження впливу термодинамічних параметрів фазових переходів у системах із газовими гідратами на ефективність газогідратних технологій». Результати дисертаційної роботи використовувалися також при виконанні досліджень згідно з угодою 12/15 ДКП «Теплові мережі» «Розробка нового пористого теплоізоляційного матеріалу» м. Дніпродзержинськ; № 01-16 з European academy of education and science:

«Створення теоретичних основ формування пористої структури на основі мінералізованої сировини», м. Полтава.

Мета і завдання дослідження. Мета дисертаційної роботи полягає в узагальненні нового вирішення наукової та важливої прикладної проблеми утилізації промислових відходів теплових електричних станцій для зменшення техногенного навантаження на довкілля на прикладі впливу Бурштинської ТЕС.

Відповідно до зазначеної мети дисертаційна робота містить постановку і вирішення таких основних завдань:

- на основі теоретичних і експериментальних досліджень визначити якісний та кількісний вплив твердих відходів виробництва Бурштинської ТЕС на екологічний стан довкілля; розробити заходи для зменшення шкідливих викидів під час спалювання низькосортного вугілля;

- дослідити фізико-хімічні процеси в золи Бурштинської ТЕС, що відбуваються під час нагрівання, зволоження та її зберігання;

- розробити та обґрунтувати раціональні технології утилізації техногенних відходів шляхом створення нових ефективних пористих теплоізоляційних матеріалів (ПТМ) з прогнозованими теплофізичними властивостями;

- експериментально і теоретично дослідити вплив складу золи на процеси гідратації цементних сумішей, встановити їх кількісні характеристики для обґрунтування нових технологій виробництва ПТМ;

- дослідити закономірності тепломасообмінних та фізико-хімічних процесів у золовмісній сировині при структуроутворенні ПТМ; визначити функціональний взаємозв'язок теплофізичних і структурних характеристик нових пористих матеріалів, знайти їх оптимальні співвідношення; визначити раціональні термодинамічні умови гідротермічного случування і теплофізичні характеристики нових пористих матеріалів;

- розробити технологію рекультивації та матеріальні баланси золовідвалів з метою покращення екологічної ситуації Галицького району

(земельних ділянок, що перебувають у межах зон забруднення від ТЕС).

Об'єкт дослідження – процеси техногенного впливу відходів ТЕС на довкілля; технології термічної утилізації твердих відходів при виробництві ПТМ.

Предмет дослідження – теплофізичні та технологічні особливості утилізації золошлакових відходів теплових електричних станцій.

Методи дослідження. У роботі використано стандартні сучасні методи дослідження характеристик золи для визначення її хімічного та фазово-мінералогічного складу, фізико-механічних властивостей, а також експериментальні й розрахункові методи досліджень теплофізичних процесів та властивостей структури матеріалів із застосуванням диференціальної термогравіметрії (DTA-DTG), калориметрії і оптико-фотографічних приладів, фізичного моделювання, чисельного експерименту на ЕОМ, методів планованого експерименту й інших засобів математичної статистики. Теоретичні дослідження включають відомі методи математичної фізики і ряд існуючих методик розв'язку окремих задач. Застосовано методи атомно-абсорбційного аналізу для визначення вмісту важких металів; математичного моделювання розповсюдження викидів хімічних газоподібних і твердих часток (золи-виносу) в атмосферному повітрі в зонах впливу ТЕС з використанням програми EOJ; методи картографії, програми QGIS.

Наукова новизна одержаних результатів. Основні наукові результати роботи полягають у теоретичному й експериментальному обґрунтуванні та розробленні нового підходу до вирішення важливого науково-технічного завдання – утилізації техногенних відходів, що утворюються внаслідок виробничої діяльності теплових електричних (на прикладі Бурштинської ТЕС). Зокрема, у дисертаційній роботі:

1. Вперше на основі дослідження та аналізу особливостей розповсюдження шкідливих викидів ТЕС створено науково-методологічні основи і розроблено комплексні заходи щодо зменшення шкідливих забруднень й скорочення обсягів розміщення великотоннажних відходів для забезпечення відповідності ТЕС нормам екологічної безпеки.

2. Вперше за допомогою диференційно-термічного аналізу досліджено основні фізико-хімічні процеси, що відбуваються в золи Бурштинської ТЕС під час зберігання та впливу на неї вологи і температури; досліджено закономірності реалізації фізико-хімічних процесів у сировинних сумішах на основі золи під час гідратації, термічного спучування, кристалізації та твердіння; оптимізовано параметри технологічного впливу на зазначені процеси, що дозволило розробити теоретичні основи нових технологій утилізації золи.

3. На основі знайдених закономірностей тепломасообмінних та фізико-хімічних процесів у зольних сумішах набуло подальшого розвитку фізичне й аналітичне уявлення про фазові переходи в дисперсних середовищах, що стало підставою для розроблення принципово нових технологій утилізації твердих відходів (золи) шляхом використання їх у виробництві ПТМ.

4. Вперше доведено та обґрунтовано експериментально і аналітично, що структура теплоізоляційного матеріалу на основі золи впливає на теплофізичні характеристики й інтенсивність тепломасообміну в пористих системах, що дозволило оптимізувати склад і технологічні режими виробництва кінцевих виробів, а також розробити методіку керування їх теплофізичними характеристиками на етапі проекту.

5. Вперше на основі експериментальних досліджень створено математичні залежності, що дозволило розробити методіки розрахунку параметрів енергообміну в пористому середовищі.

6. Вперше досліджено вплив складу золи на процеси гідратації цементних компонентів, встановлено кількісні характеристики цього впливу, що дозволило розробити технології заміщення золою цементу у складі

газобетону, оптимізувати його сировинний склад; визначити кінетичні характеристики процесів твердіння шляхом введення хімічних добавок NaCl та Na₂SO₄ для прискорення процесів гідратації.

7. Визначено теплофізичні характеристики нових пористих матеріалів в залежності від їх структурних параметрів, що дозволило створити методологію керованого структуроутворення ПТМ з прогнозованими властивостями.

8. Набули подальшого розвитку наукові принципи створення нових технологій виробництва будівельних матеріалів з техногенної сировини (золи), що дозволить утилізувати золу Бурштинської ТЕС у виробництві конструкцій із пористого бетону, поступово зменшити її накопичення у золосховищах.

Практичне значення одержаних результатів. На основі результатів виконаних теоретичних та експериментальних досліджень розроблено методику комплексної утилізації твердих відходів теплових електричних станцій, що працюють на вугіллі, і методичні рекомендації для реалізації досліджуваних технологій.

Розроблено нову технологію утилізації золи шляхом створення ПТМ, оптимізовано склад ПТМ і технологічні режими, визначено теплофізичні й механічні властивості нових матеріалів, а також встановлено взаємозв'язок між ними. Це дозволило на новому експериментальному підґрунті створити теоретичні основи енергообміну в замкнених пористих системах; наукову концепцію керованого формування пористої структури нових матеріалів з прогнозованими теплофізичними характеристиками на основі золи Бурштинської ТЕС.

Розроблено матеріальні баланси золосховищ, що характеризують екологічний стан району до і після реалізації запропонованих у дисертаційній роботі технічних рішень.

Запропоновано технологію рекультивації золівідвалів, реалізація якої дозволить вирішити низку екологічних проблем: ліквідувати розповсюдження забруднень повітрям 212,8 т/рік; зменшити забруднення гідросфери (620000 м³/рік) та атмосфери; покращити санітарно-екологічний стан

територій з високим рівнем техногенного навантаження.

Деякі з цих рішень втілені у виробництво з загальним економічним ефектом 3 млн 200 тис грн на рік (акти впровадження на: ДКП «Теплові мережі» м. Дніпродзержинськ від 07.04.2015 р; ОАО «ДКПК» від 12.03.2010 р; «EANS» від 18.04.2016 р).

Реалізація результатів дисертаційної роботи дозволить скоротити викиди основних забруднювальних речовин і обсяги розміщення великотоннажних відходів, що утворюються внаслідок виробничої діяльності Бурштинської ТЕС, зменшити техногенне навантаження на довкілля Галицького району, а також отримати нові ефективні теплоізоляційні матеріали.

Особистий внесок здобувача. Дисертаційна робота є самостійним науковим дослідженням. Наукові результати роботи базуються на дослідженнях, виконаних безпосередньо автором. Розробка завдань, аналіз літературних джерел, вибір методів, методології досліджень, основний комплекс експериментальних робіт (постановка експериментів, їх виконання, статистична обробка отриманих експериментальних даних), теоретичні узагальнення, положення дисертації, аналіз та інтерпретація отриманих даних автором виконані самостійно.

Апробація результатів досліджень. Основні положення дисертаційної роботи доповідалися на засіданнях кафедри теплогазопостачання, вентиляції та теплоенергетики Полтавського національного технічного університету імені Юрія Кондратюка, на наукових міжкафедральних семінарах кафедр: теплотехніки, теплових та атомних станцій Національного університету «Львівська політехніка»; екології Івано-Франківського Національного технічного університету нафти і газу; відділі тепломасообміну інституту механіки рідини (IPM, Poland), 2-му міжнародному конгресі захисту навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування, 19-22 вересня Львів – 2012, 2016; 8 - й Міжнародній науковій конференції «Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент» Казахстан, Караганда 18-20 июня 2012;

65-й науковій конференції професорів, викладачів, наукових працівників, аспірантів та студентів Полтавського національного технічного університету імені Юрія Кондратюка (23–24 квітня 2013 р.); 8 - й Міжнародній конференції «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий», Київ, Україна, 2014 р.; Міжнародній науково-практичній конференції «Современные направления теоретических и прикладных исследований», м. Одеса (18–30 березня 2014 р.); International conference «Problems of energy saving and nature use 2013», Budapest, Hungary, 2014 р.; Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні тенденції розвитку науки і техніки в умовах глобалізації», м. Київ, Україна (25 лютого 2014 р.); LXI міжнародній науково-практичній конференції «Industrial science in the service of creation and progress», м. Лондон (1 серпня 2013 р.); V-й міжнародній науково-технічній конференції «Металлургические процессы и оборудование», м. Донецьк (4 вересня 2013 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии», м. Гродно (15–16 жовтня 2013 р.); The European Scientific and Practical Congress «Global scientific unity 2014», Prague (26–27 september 2014); 101-й міжнародній науково-практичній конференції «Studying the nature of matter and physical fields in the search for ways of the fundamental scientific gnoseology problems solution», м. Лондон (21 квітня 2015 р.); International conference «Problems of energy saving and nature use 2013», Gdansk, Poland, 2014.

Публікації. Матеріали дисертаційної роботи опубліковано у 41-ій науковій праці, з них 15 – у фахових виданнях України, 19 – у виданнях, що включено в МБД «Ulrich's Web Global Serials Directory», «eLIBRARY», «Index Copernicus», «Polish Scholarly Bibliography», «Infobase Index», «Inspec», «Open Academic Journals Index», «Google Scholar», «CiteFactor» і «Scientific Indexing Services», «Ulrich's Periodicals Directory» (шість статей у базі «Scopus»); 22 – у закордонних. Отримано один патент України на корисну модель. Результати

дисертаційної роботи опубліковано у шести наукових монографіях і одному навчальному посібнику.

КОШЛАК ГАННА ВОЛОДИМИРІВНА ІФНТУНГ

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ ЗАБРУДНЕННЯ ДОВКІЛЛЯ ВІДХОДАМИ ТЕПЛОЕЛЕКТРОСТАНЦІЙ ТА ШЛЯХІВ ЇХ УТИЛІЗАЦІЇ В ТЕПЛОЕНЕРГЕТИЧНИХ ТЕХНОЛОГІЯХ

Стан генеруючого устаткування об'єктів теплової енергетики в Україні характеризується високим ступенем фізичного і морального зносу, а обладнання на багатьох теплових електричних станціях не відповідає сучасним екологічним вимогам. У зв'язку з тим, що в Україні недостатньо власних промислових ресурсів газу, енергетична галузь надалі змушена орієнтуватися тільки на використання низькоякісного вітчизняного вугілля із підвищеною зольністю. Оскільки обладнання для очищення димових газів від оксидів сірки (SO_x) та азоту (NO_x) на електростанціях практично відсутнє і, до теперішнього часу, його промислове виготовлення в Україні поки що не розпочато, то можливе збільшення питомих викидів забруднюючих речовин в атмосферу та утворення й накопичення значної кількості твердих відходів. А це в свою чергу буде мати незворотні наслідки для довкілля і здоров'я населення України, і також становитиме загрозу екологічній безпеці держави.

При спалюванні палива у світі виробляється приблизно 90% енергії. У промислово розвинених країнах нафту і нафтопродукти використовують в основному для потреб транспорту. Зокрема, в США нафта в загальному енергобалансі країни становить 44%, а для отримання електроенергії – тільки 3 %. Для вугілля властива протилежна закономірність. Якщо в структурі світових запасів основних видів органічного палива вугілля становить 67 %, то в Україні близько 95 %. [1].

Одним з основних споживачів вугілля є тепла енергетика. В останні роки теплові електростанції (ТЕС) почали знижувати виробництво електроенергії, виробляючи тепер приблизно 40 % всієї електроенергії України. Ще 5 % від обсягу виробництва електроенергії виробляється на

міських теплоелектроцентралях (ТЕЦ). У зв'язку з енергетичною кризою в країні, а також в умовах росту цін на світових ринках на природний газ уряд розробив енергостратегію 2012 р., відповідно до якої планувалося скорочення споживання природного газу, шляхом заміщення вугільною продукцією власного виробництва; впровадження сучасних інноваційних енергетичних технологій. Прогнозувалося, що при реалізації запропонованого плану розвитку енергетики збільшиться виробництво електроенергії в країні з 193 млрд кВт·год (2011 р.) до 282 млрд кВт·год у 2030 р. (щорічне зростання — 0,08 %), а в загальній структурі виробництва частка ТЕС буде займати майже 45 % [2].

Оскільки за обсягами споживання цього палива Україна визнана світовим лідером (75 млрд. м³ на рік), то у найближчі плани розвитку енергетики входить впровадження вугільних паротурбінних енергоблоків, оснащених системами очищення викидів оксидів сірки (SO_x) та азоту (NO_x), а також від інших шкідливих газів.

З огляду на наявність значних ресурсів дешевого вугілля на ТЕС планується встановити котли, які працюють на низькосортному паливі в циркулюючому киплячому шарі (ЦКШ). У найближчі десять років Мінпаливенерго збирається впровадити технології ЦКШ на енергоблоках великих теплових електростанцій (рис.1.1).

За офіційними даними Міненерговугілля, в Україні працює 14 великих конденсаційних ТЕС п'ятох генеруючих компаній (табл.1.1) сумарною встановленою потужністю 27,6 ГВт. З них вугільних енергоблоків – 21,8 ГВт або близько 41 % потужностей об'єднаної енергосистеми України. Через високі ціни на природний газ всі газомазутні енергоблоки сумарною потужністю 5,4 ГВт знаходяться в оперативному або довгостроковому резерві з елементами консервації, і не вводилися в експлуатацію протягом 2010 – 2013 років [3].

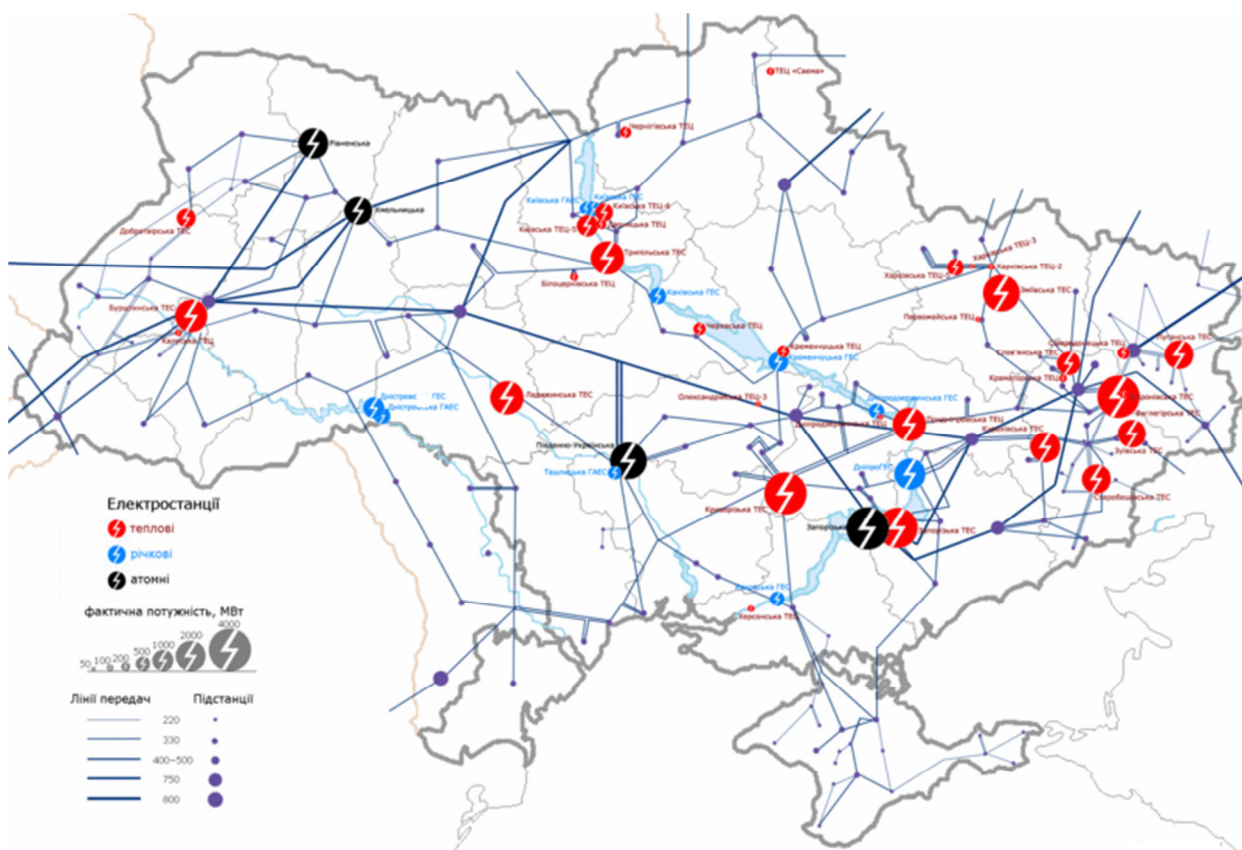


Рис. 1.1. Карта ТЕС і ТЕЦ України [1]

Теплові електростанції України налічують 101 енергоблок з електричною потужністю від 100 до 800 МВт. Більшість енергоблоків ТЕС спроектовані для спалювання кам'яного вугілля вітчизняного видобутку з підсвічуванням мазутом або природним газом. Кам'яне вугілля наразі складає 98% паливної бази ТЕС. За даними [8] ТЕС України споживають більше 35 млн. тон вугілля з зольністю 23 – 25% і вмістом сірки більше 2 %. Спалювання значних кількостей низькоякісного вугілля має негативні наслідки: відбувається постійне забруднення довкілля викидами ТЕС, що вкрай негативно позначається на здоров'ї населення прилеглих територій.

За даними Укренерго на кінець 2015 року, сумарна встановлена потужність 23-х ТЕЦ і станцій пром підприємств становила 6 646,2 МВт [4]. Основне паливо, яке використовується на ТЕЦ (таблиця 1.2) - природний газ (більше 90%).

Уряд України з минулого року проводить політику переходу ТЕС і ТЕЦ

на вугілля, зокрема й на буре вугілля, для зменшення енергозалежності України від зовнішніх поставок газу. Якість енергетичного вугілля, яке спалюють українські ТЕС не досягає проектних значень і характеризується низькою теплотворною здатністю, підвищеною зольністю 23 – 25 %, вмістом сірки понад 2 %.

Таблиця 1.1

Теплові електростанції України

Назва ТЕС	Потужність, МВт	Основне паливо вугілля марки [5]	Регіон	Джерела
Бурштинська ТЕС	2321	Г	Івано-Франківська область	[3-6]
Запорізька ТЕС	2825	ГСШ	Запорізька область	[3-6]
Курахівська ТЕС	1517	Г	Донецька область	[3-6]
Луганська ТЕС	1185	АШ	Луганська область	[3-6]
Зуєвська ТЕС	1270	Г	Донецька область	[3-6]
Криворізька ТЕС	2274	Г	Дніпропетровська область	[3-6]
Придніпровська ТЕС	1195	АШ	Дніпропетровська область	[3-6]
Добровірська ТЕС	500	Г	Львівська область	[6-7]
Ладжинська ТЕС	1800	ГСШ	Вінницька область	[3-7]
Вуглегірська ТЕС	3600	ГСШ	Донецька область	[7]
Зміївська ТЕС	2200	АШ, Т	Харківська область	[4-7]
Трипільська ТЕС	1800	АШ	Київська область	[3-6]
Старобешівська ТЕС	1975	АШ, Т	Донецька область	[7]
Слов'янська ТЕС	880	АШ, Т	Донецька область	[7]

В дослідженнях [9 – 11] виконано аналіз роботи ТЕС за останні тридцять років і доведено, що якість вугілля, яке надходить з українських родовищ, погіршилась: знизилась його калорійність з 20 – 21 МДж/кг, до 14 – 17 МДж/кг, зросла зольність та вологість. Також проведено великий об'єм досліджень, присвячених визначенню впливу низькосортних видів палива на ефективність і роботу енергоблоків ТЕС [12] та запропоновано нові системи і

способи пилоприготування. При цьому такі технічні рішення дозволяють підвищити маневрені характеристики котлів та енергоблоків під час спалювання непроектованих видів палива, на які отримано патенти на винаходи [13 – 15].

Таблиця 1.2

Теплові електроцентралі України

Назва ТЕЦ	Потужність, МВт	Основне паливо	Область
1	2	3	4
Дніпродзержинська	61,6	вугілля	Дніпропетровська
АрселорМіттал Кривий Ріг	274	природний газ	Дніпропетровська
Черкаська	200	природний газ	Черкаська
Чернігівська	210	вугілля	Чернігівська
Дарницька	160	вугілля	Київська
Білоцерківська	120	вугілля	Київська
Київська ТЕЦ-5	700	природний газ	Київська
Київська ТЕЦ-6	750	природний газ	Київська
Миронівська ТЕС	115	вугілля	Донецька
Харківська ТЕС-5	540	природний газ	Харківська
Калушська	200	природний газ	Івано-Франківська
Північнодонецька	260	вугілля	Луганська
Херсонська	80	природний газ	Херсонська
Зуївська	12	природний газ	Донецька
Есхарівська ТЕЦ-2	150	вугілля	Харківська
Кременчуцька	250	природний газ	Полтавська
Охтирська	12,75	природний газ	Сумська
Шосткінська	115	природний газ	Сумська
Сумська	40	природний газ	Сумська
Львівська	68	природний газ	Львівська
Одеська	68	природний газ	Одеська
Миколаївська	40	природний газ	Миколаївська

Однак реалізація запропонованих проектних рішень не вирішить проблеми викидів ТЕС. Тому енергопостачання виробництва необхідно вирішувати як комплексну задачу – задачу екології енергетики. Оскільки відповідно міжнародних зобов'язань в рамках договору про приєднання до

Енергетичного Співтовариства (Директиви 2001/80/ЕС), ТЕС України мають відповідати вимогам екологічної безпеки, надійності роботи та ефективності використання палива.

1.1. Екологічні проблеми теплоенергетики (на прикладі Галицького району)

За обсягами забруднювальних речовин теплова електроенергетика перевершує будь-яку іншу галузь промисловості, тому що ТЕС є безперервно діючими джерелами викидів в атмосферу продуктів згоряння палива та скидів стічних вод, які є причиною хімічного та термічного забруднення водоймищ. Рівень шкідливих забруднень об'єктами теплоенергетики в цілому перевищує нормативи ЄС у 5 – 30 разів, а також часто й діючі національні нормативи. ТЕС та ТЕЦ відповідальні за 80% загального обсягу викидів в Україні оксидів сірки SO_x та 25% оксидів азоту NO_x . На вітчизняних ТЕС викиди твердих частинок золи, що утворюються при спалюванні вугілля, вище нормативів ЄС в 20 – 34 рази [8]. Тому вирішення проблеми екологічної безпеки техногенно навантажених регіонів має бути одним із стратегічних завдань державної екологічної політики України. До числа найбільш вагомих досліджень з проблем екологічної безпеки варто віднести наукові розробки таких провідних фахівців як Г.О. Білявський, М.М. Биченок, А.В. Гриценко, М.Ф. Реймерс, Г.І. Рудько, О.М. Трофімчук, К.В. Фролов, А.Г. Шапар, Я.О. Адаменко, В.М. Шмандій, Л.І. Челядин та інших.

Окремо необхідно відзначити роботи [16, 17], в яких детально проаналізовано основні чинники (хімічні, фізичні, біологічні та трансформації ландшафтів) техногенної небезпеки регіону та розроблено систему практичних заходів щодо управління регіональною екологічною безпекою. В роботі доказано та обґрунтовано, що основними факторами, які впливають на екологічну безпеку об'єкта (підприємства, регіону) є кількість забруднюючих речовин у димових газах, що надходять до атмосфери, стічні води

промислових підприємств і тверді відходи (золошлаки, шлами).

Вплив теплових електростанцій на навколишнє середовище багато в чому залежить від виду палива. Вугілля є найбруднішим з усіх джерел енергії та робить найбільший внесок в глобальну зміну клімату. На вугільні електростанції припадає найбільша частина викидів парникових газів в енергетиці, тому що вони мають найвищий коефіцієнт виходу CO₂ (карбон(IV) оксиду) на одиницю виробленої електроенергії у порівнянні з усіма іншими видами викопного палива. При спалюванні вугілля у атмосферу надходять значні кількості твердих часточок, що містять недопалений вуглець та оксиди важких металів. Також димові гази містять CO (карбон(II) оксид, чадний газ) та токсичні органічні сполуки, включаючи бензо(а)пірен (C₂₀H₁₂), діоксини, летючу золу, оксиди сірки SO_x (сульфурIV та сульфурVI оксиди), оксиди азоту NO_x (нітроген(II) та нітроген(IV) оксиди), деяку кількість фтористих сполук, а також газоподібні продукти неповного згоряння палива. *Особливо шкідливими є конденсаційні електричні станції (ЦКШ), що працюють на низькосортних видах палива [4,18-22]. До числа таких станцій відноситься і Бурштинська ТЕС (БуТЕС).*

Бурштинська теплова електростанція збудована 1965 — 1969 рр. розташована біля міста Бурштин (Івано-Франківська область), її проектна потужність складає 2400 МВт. З 1 липня 2002 року БуТЕС працює автономно від об'єднаної енергетичної системи (ОЕС) України, паралельно і під контролем УСТЕ (союз централізованого транспорту і розподілу електроенергії) Європи. ТЕС забезпечує енергопостачання трьох областей – Закарпатської і Івано-Франківської та Львівської частково, а також експорт електроенергії до Угорщини, Румунії та Словаччини [1].

Показники забруднення атмосферного повітря в Галицькому районі в цілому залежать від викидів Бурштинської ТЕС і становили останнім часом 75-80 % загальних забруднень.

Твердими відходами основного виробництва БуТЕС є паливний шлак і зола. Відходи виробництва складуються на золошлаковідвали площею 204,6

га. Від електростанції зола транспортується гідротранспортом і складається в золосховища. Закритий золошлаковідвал №2 площею 69,8 га налічує п'ять карт і три – чотири дамби, висотою 10 – 12 м. Золошлаковідвал №3 має висоту 20 – 25 м, сформований із семи – восьми дамб і налічує чотири карти. Дамби мають ширину до 5 м, висоту відкосу 2,5 – 3,5 м. Складування золових відходів здійснюється на діючому золовідвалі №3 площею 92,8 га, який розміщений в районі населених пунктів с.Поплавники, с.Демешківці, с.Слобідка. Діючий золошлаковідвал №3 з південно-західного боку оточений сільськогосподарськими угіддями, східного – пасовищем, північного – автомобільною дорогою Івано-Франківськ – Львів. У процесі експлуатації золошлаковідвалу для формування дамб з метою укріплення відкосів співробітниками БуТЕС проводиться покриття золи шлаком і ґрунтосумішами. В 2003-2004 році проведено рекультивацію відкосів дамб шляхом посіву травосумішей, посадкою дерев [7].

За статистичними даними в 2014 році було утворено 847 853 т золи і 213 814 т шлаку, які на території понад 200 га землі поблизу БуТЕС формують золовідвали (рис.1.2 – 1.6) [19].



Рис.1.2. Бурштинська ТЕС (з золосховища №2)



Рис.1.3. Золосховище №3 Бурштинської ТЕС (відбір проб)



Рис.1.4. Золовідстійник Бурштинської ТЕС.

На сьогоднішній день об'єм золи у золовідвалах складає:

- золовідвали № 1,2 - 9 137 000 тон золи;
- золовідвал № 3 - 26 004 003 тон золи

На електростанції діє гідравлічна система видалення шлаку, а також

повітряна і гідравлічна система видалення відповідно сухої і мокрої золи. Шлак транспортується на золошлаковідвал в секцію шлаковідвалу № 3 (130,0 тис. т/рік) площею 43,8 га, де нагромаджено близько 800 тис. тон. Для зменшення обсягів складування мокрої золи на золовідвалі № 3 на ТЕС впроваджено схему відбору сухої золи від енергоблоків 8, 9, 10, 11, 12. Відібрана суха зола складається у спеціальні резервуари і відвантажується промисловим споживачам.

Зараз викликає особливу стурбованість те, що золовідвали з часом стануть переповненими, а нові території для зберігання відходів ще не підготовлено, оскільки землі навколо БуТЕС є переважно сільськогосподарського призначення. Відповідно до статті 23 Земельного кодексу України вони мають пріоритет перед іншими категоріями, враховуючи землі, призначені для промислової забудови. Поки єдиним рішенням щодо складування нових відходів є підвищення висоти дамби, яка вже зараз експлуатується за межею проектного рівня. Однак це також не вирішить проблему накопичення відходів, тому що є загроза паводків, які часто трапляються в цій місцевості та можуть призвести до руйнування дамби, змивання всіх шкідливих речовин з шламонакопичувача в ріку Дністер та її забруднення.





Рис.1.5. Золовідстійник №2 Бурштинської ТЕС

Золошлакові відходи містять в своєму складі важкі метали і радіонукліди, які повітряним шляхом або з водою потрапляють у біосферу й становлять суттєву загрозу екологічній безпеці та здоров'ю населення України [18, 21 – 23].





Рис.1.6. Золовідстійник Бурштинської ТЕС (відбір проб з верхнього горизонту)

Однією з причин надзвичайно високих викидів оксидів сірки (сульфур оксидів, SO_x) та пилу, при роботі ТЕС, є використання низькоякісного вугілля зі значним вмістом домішок. Для роботи котлоагрегатів БуТЕС використовують декілька типів вугілля із Львівсько - Волинського, Дніпропетровського та Донецького кам'яновугільних басейнів. Найчастіше в якості палива використовується вугільна суміш Львівсько-Волинського та Донецького родовищ. Характеристика вугілля за даними підприємства наведена в табл.1.3.

Таблиця 1.3

Якісна характеристика вугілля

C, %	H ₂ , %	N ₂ , %	S, %	Зольність, %	Вологість, %	Теплота згоряння, МДж / кг
43,8	3,0	0,8	2,4	24-28	8-16	17,5 - 22

Дослідження щодо екологічного стану навколо БуТЕС проводилося інститутом ботаніки ім. М.Г. Холодного НАН України та спеціалістами Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу у 2003 –

2004 роках при проведенні польових експедиційних досліджень із визначення якості атмосферного повітря над територією Галицького району [18, 23,24].

Розповсюдження забруднювачів на території Галицького району, завдяки діяльності БуТЕС, у ґрунтових водах, ґрунті та повітрі [18–22] показано на рис. 1.7 – 1.13.

В таблиці 1.4 наведено викиди забруднюючих речовин в атмосферне повітря.

За даними Головного управління статистики, в атмосферне повітря Івано-Франківської області у 2013 р. всього надійшло 251,5 тис. тон забруднюючих речовин, що на 3,1 % більше, ніж у 2012 році. Більша частка викидів становила SO_x – 52% (139,6 тис. тон), причому 90 % відсотків приходить на Бурштинську ТЕЦ і 8 % на автотранспорт.

За обсягами викидів шкідливих речовин в довкілля від стаціонарних джерел, у розрахунку на душу населення, регіон знаходиться на п'ятому місці після промислово розвинутих Донецької, Дніпропетровської, Луганської та Запорізької областей. Цей показник становить 129,4 кг шкідливих речовин, що відповідно на 18,3 кг (22,0 %) перевищує середні показники по Україні [5,9].

Щорічно Бурштинська ТЕС скидає у р. Гнила Липа близько 2,11 млн м³ зворотних вод. За даними [20] середньорічна концентрація забруднювальних речовин (в одиницях кратності відповідних ГДК) за 2014 р. у Бурштинському водосховищі має підвищені показники забруднення у порівнянні з 2008 р. (табл. 1.5). Стічні води ТЕС і зливові стоки з її території, забруднені відходами технологічних циклів енергоустановок і містять ванадій, нікол, фтор, феноли і нафтопродукти.

Динаміка кількості викидів забруднюючих речовин

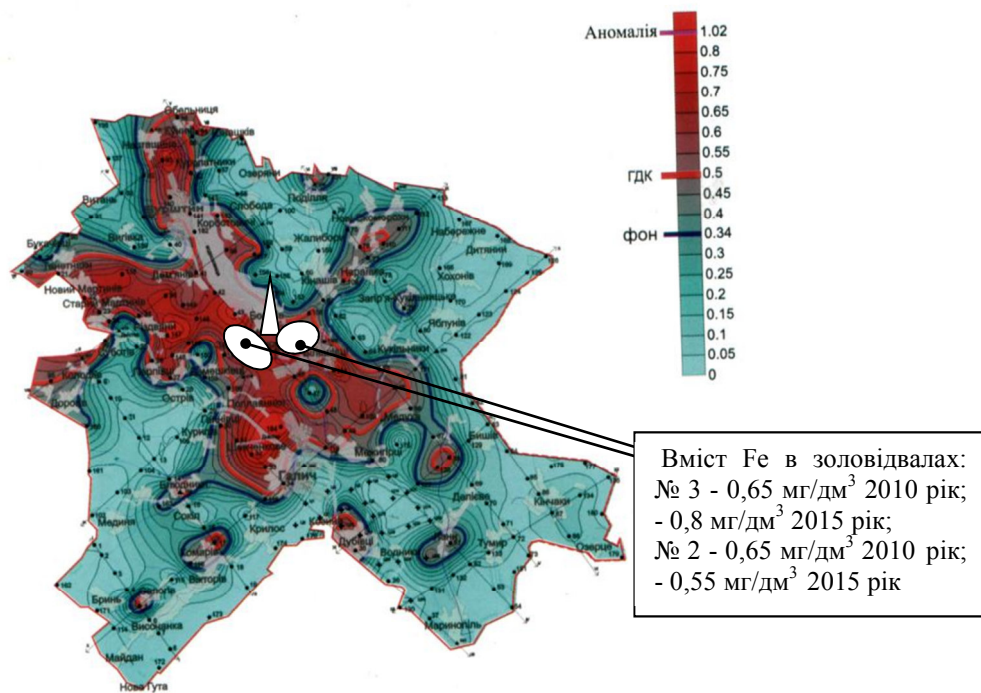
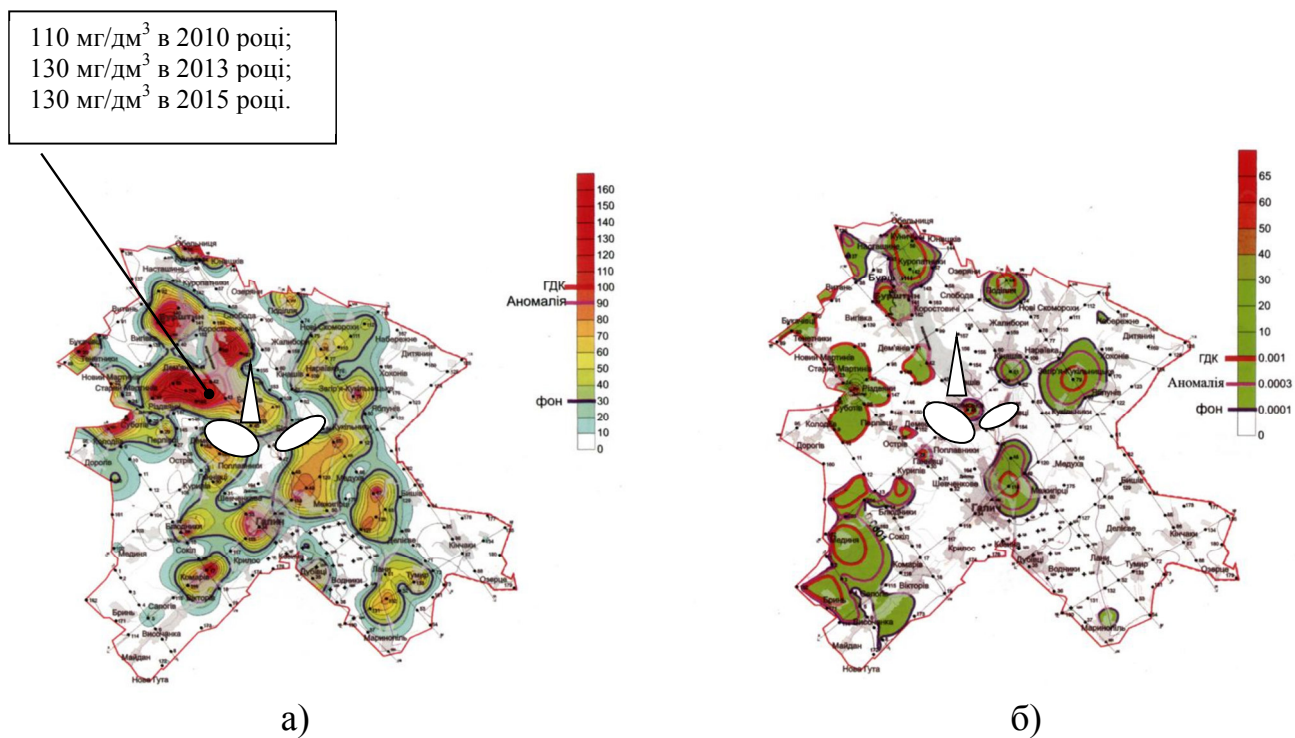
	За 2010 рік		За 2013 рік		За 2015 рік	
	Валовий викид забруднюючої речовини, т/рік	Питомий викид забруднюючої речовини, г/с	Валовий викид забруднюючої речовини, т/рік	Питомий викид забруднюючої речовини, г/с	Валовий викид забруднюючої речовини, т/рік	Питомий викид забруднюючої речовини, г/с
Найменування забруднюючої речовини						
Ванадій(V) оксид (V ₂ O ₅)	0,140	0,0044	0,052	0,002	0,052	0,002
Купрум оксид CuO (в перерахунку на мідь)	2,232	0,07	3,438	0,109	3,782	0,120
Нікол Ni (Нікель) металічний	2,546	0,08	0,903	0,02	1,084	0,034
Меркурій Hg (Ртуть) металічна	0,33	0,01	3,637	0,115	4,001	0,127
Плюмбум Pb (Свинець) та його неорганічні сполуки (в перерахунку на свинець)	2,352	0,074	4,635	0,146	5,562	0,176
Хром(IV) Cr(в перерахунку на Cr ₂ O ₃)	2,298	0,1	3,534	0,112	3,887	0,123
Цинк оксид ZnO (в перерахунку на цинк)	7,840	0,248	11,553	0,364	17,329	0,5495
Азот(IV) оксид (NO ₂)	7431,116	235,600	13103,7	415,5	13229,0	419,48
Арсен (As), неорганічні сполуки (в перерахунку на As)	2,844	0,09	3,83	0,121	4,213	0,1336
Сульфур (VI) оксид (SO ₂)	121493,238	3852,0	139102,5	4410,9	159928	5073,5
Карбон(II) оксид (CO)	788,473	25,0	1214,14	38,5	1225	38,84
Метан (CH ₄)	67,273	2,13	103,958	3,296	126	3,99
Пил неорганічний, з вмістом силіцій(IV) оксиду (SiO ₂) в %: 70-20 (ш.п.)	16803,010	532,8	20880,4	662,1	25283	801,7

**Середньорічна концентрація забруднювальних речовин у
Бурштинському водосховищі**

Місце спостереження	Показники складу та властивостей						Рік
	завислі речовини	БСК 5	сульфати	хлориди	азот амонійний	нітрати	
Бурштинське водосховище	17	2,2	130	21	0,55	2,9	2008
Бурштинське водосховище	19	2,4	168	22	0,14	3,4	2014

У димових газах БуТЕС містяться газоподібні продукти окислення карбону (CO_x), сульфуру (SO_x) та нітрогену (NO_x), тверді часточки продуктів згорання, які є надзвичайно шкідливими для всього живого на землі. При фотохімічних і патологічних реакціях в атмосфері утворюються оксиди NO_x та SO_x , які, в свою чергу, в повітрі при певних умовах можуть перетворюватися на кислоти та з опадами потрапляти у ґрунти і поверхневі води переважно у вигляді слабких розчинів сульфатної, нітратної, нітритної кислот. Зазвичай це явище викликає корозію металу, підкислення ґрунтів, порушення життєдіяльності рослин. Вміст в певних концентраціях зазначених сполук в повітрі сприяє загостренню захворювань легеневої системи та дихальних шляхів у людей і тварин. В результаті знижується продуктивність ґрунту, змінюється склад поживних речовин і ґрунтових мікроорганізмів. Фільтруючись у ґрунті, вода кислотних дощів виносить багато поживних речовин, таких як кальцій, магній, калій, натрій. А їхнє місце займають метали, які при високих концентраціях здатні порушувати біоценоз природних мікроорганізмів [8, 25].

Показники забруднення ґрунтових вод Галицького району наведено на рис. 1.7 – 1.9 [18-21], де позначено ділянки поблизу БуТЕС, зокрема території, що займають золівідвали, з перевищенням ГДК вмістом Fe, сульфатів та фенолів (позначення %; \blacktriangle – Бурштинська ТЕС; \bigcirc – золівідвали).

Рис.1.7. Розповсюдження Fe, мг/дм³Рис.1.8. Розповсюдження забруднень сульфатів (а) та фенолів (б) в питних ґрунтових водах, мг/дм³

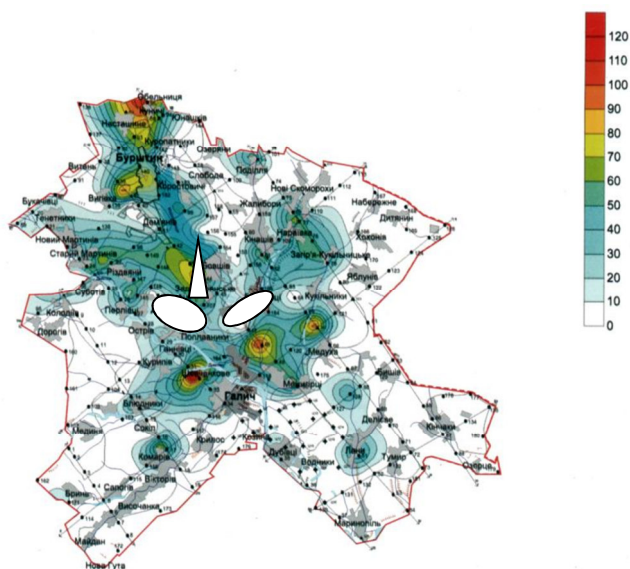


Рис.1.9. Сумарні показники забруднень питних ґрунтових вод, мг/дм³

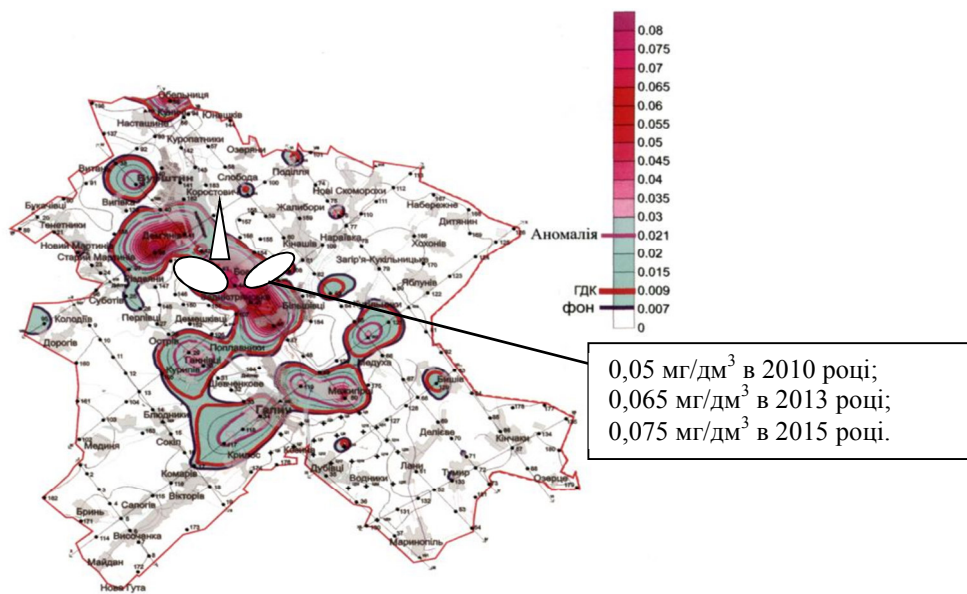


Рис.1.10. Вміст CO₂ в атмосферному повітрі Галицького району

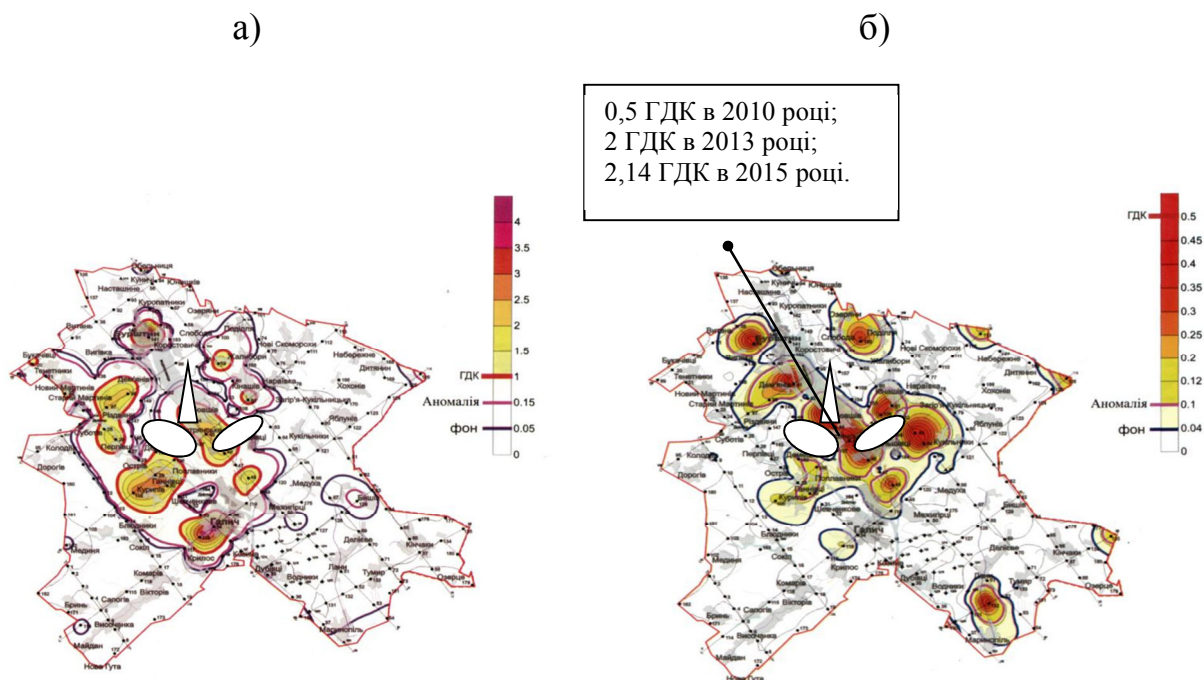


Рис.1.11. Вміст поллютантів CO (а) та SO_x (б) в атмосферному повітрі

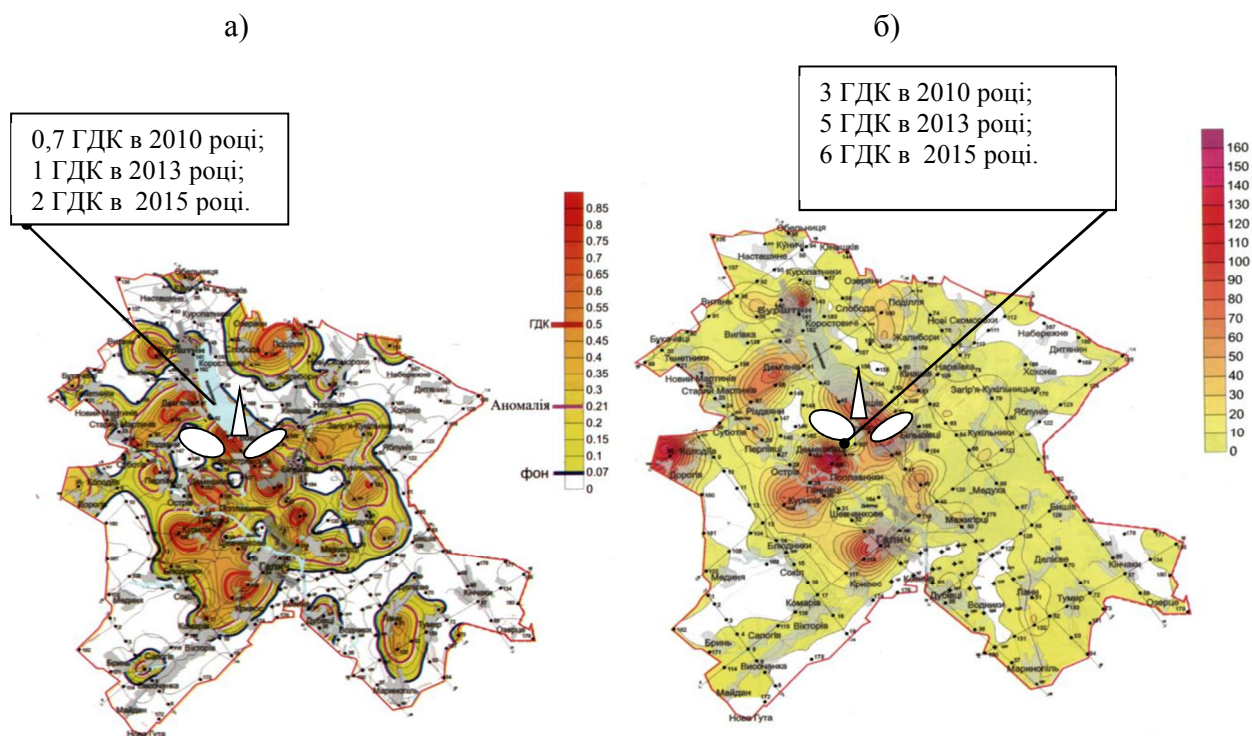


Рис.1.12. Вміст пилу (а) та сумарні показники забруднення (б) атмосферного повітря

На рисунках видно, що забруднюючі речовини розповсюджуються

нерівномірно, їх можна спостерігати на деяких відстанях від димових труб і безпосередньо в місцях розташування золовідвалів, а також за межами 20 км зони. Природна здатність самоочищення екосистеми недостатня для стримування розповсюдження меж забруднень. **Очевидно, якщо не вирішувати проблему нейтралізації шкідливого впливу відходів ТЕС на екосистему регіону, межі забруднень будуть поширюватися.**

Отже Івано-Франківська область, зокрема Галицький район, продовжує бути однією із тих, що формують екологічну ситуацію в цілому по Україні. Частка забруднень від області складає 3,5 % від загальних викидів по країні.

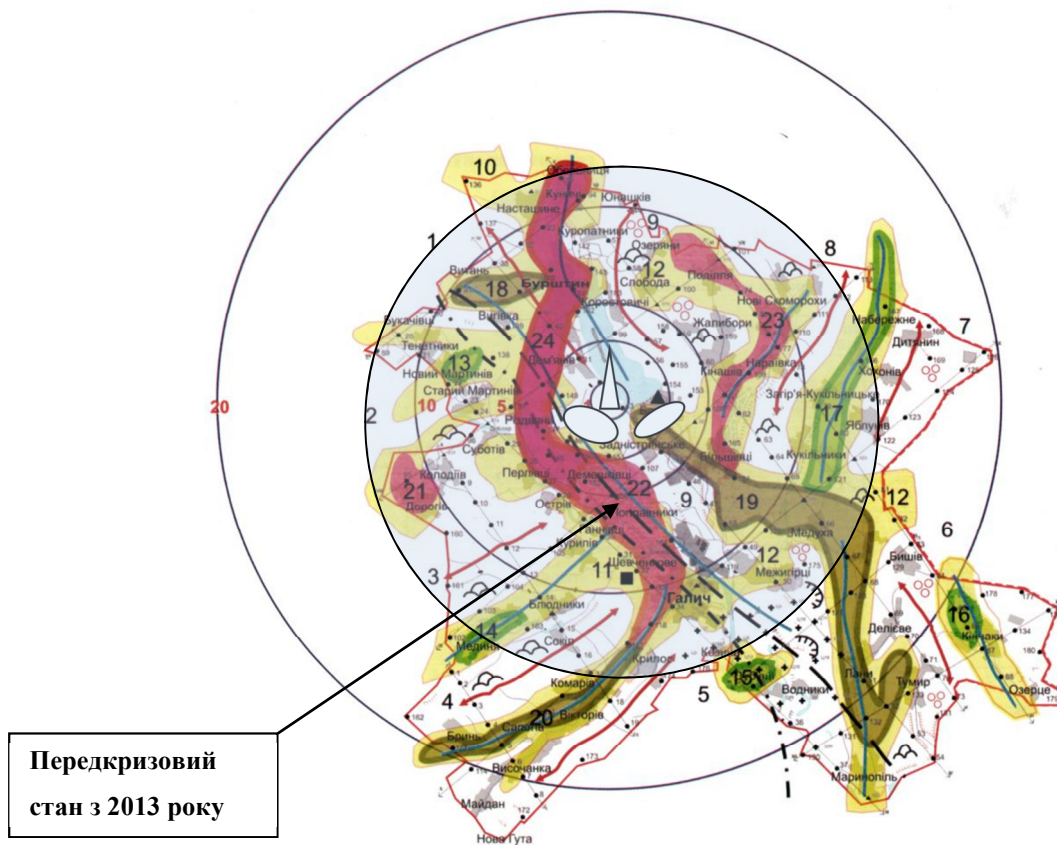
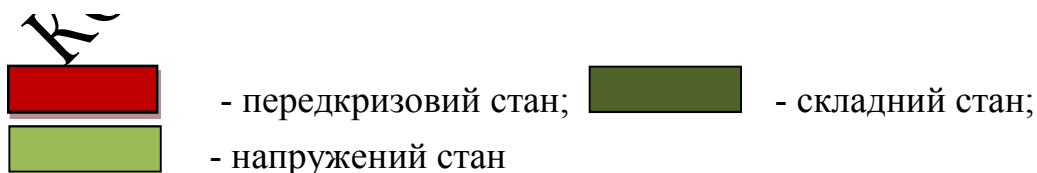


Рис.1.13. Сучасна екологічна ситуація Галицького району:



Враховуючи, що відходи Бурштинської ТЕС є основною причиною екологічної проблеми регіону, а витрати на обслуговування золовідвалів

орієнтовно на місяць становить 2,6 млн.грн. (враховуючи екологічний податок), можна вважати, що зазначена проблема є важливою народногосподарською науково-технічною задачею, яка потребує негайного вирішення.

1.2. Вплив шкідливих викидів БуТЕС на навколишнє середовище та людину

Одним з важливих критеріїв оцінки роботи об'єктів підвищеної екологічної небезпеки є аналіз ризику для здоров'я людини [22 – 27] в умовах тривалої експлуатації теплових електричних станцій в штатному режимі. ТЕС, що працюють на вугіллі, формують третину забруднюючих речовин в поверхневому шарі атмосферного повітря. Викиди містять забруднювачі SO_x ; NO_x ; CO та летючу золу, які становлять загрозу для здоров'я людей, що проживають поблизу джерела забруднень. В золі містяться важкі метали та мікроелементи, які характеризуються неканцерогенним впливом (Co, V, Cu, Zn, Hg) та канцерогенними ефектами (Cr, Ni, Cd, As, Be), а також природні радіонукліди (^{235}U , ^{137}Cs , ^{40}K , ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th) [28 – 30]. Частина золи, що викидається в повітря дуже небезпечна, оскільки легко розповсюджується на значну відстань та потрапляє в легені людини. Найбільшу шкоду здоров'ю завдають дрібні зважені частки діаметром до 2,5 мкм, які утворюються забруднювачів при формуванні фотохімічного смогу. За даними М. С. Гольденберга, при шаровому спалюванні тільки 3 % часточок, що викидаються через димові труби мають $d < 10$ мкм, а при пилевугільному – не менше 20 – 45%. Ці частки проникають глибоко до легень та передають токсичні речовини в кровообіг, викликаючи цілу низку різноманітних захворювань.

Лабораторні дані підприємства хімічного складу золи Бурштинської ТЕС наведені в таблицях 1.6, 1.7.

Лабораторні дані хімічного складу золи-виносу Бурштинської ТЕС

Речовина	Формула	Вміст, %
Силіцій(IV) оксид	SiO ₂	45,48 - 58,65
Алюміній(III) оксид	Al ₂ O ₃	16,75 - 16,9
Ферум(III) оксид	Fe ₂ O ₃	5,99 - 7,16
Магній(II) оксид	MgO	0,76 - 1,4
Кальцій(II) оксид	CaO	8,22-16,0
Манган(II) оксид	MnO	0,087-0,1
Титан (IV) оксид	TiO ₂	0,63 - 0,85
Сульфур(VI) оксид	SO ₃	0,27 - 1,0
Фосфор(V) оксид	P ₂ O ₅	0,015 - 0,02
Калій оксид	K ₂ O	1,88 - 2,05
Натрій оксид	Na ₂ O	0,3 - 0,69

Таблиця 1.7

**Лабораторні дані хімічного складу золи з золовідвалу №3 Бурштинської
ТЕС**

Речовина	Формула	Вміст, %
1	2	3
Силіцій(IV) оксид	SiO ₂	46,67 - 52,08
Алюміній(III) оксид	Al ₂ O ₃	21,43 - 26,58
Ферум(III) оксид	Fe ₂ O ₃	10,54 - 17,35
Магній(II) оксид	MgO	2,03 - 2,32
Кальцій(II) оксид	CaO	4,12-4,42
Манган(II,III) оксид	Mn ₃ O ₄	0,3-0,34

1	2	3
Титан (IV) оксид	TiO ₂	0,73 – 0,84
Сульфур(VI) оксид	SO ₃	0,38 – 0,6
Фосфор(V) оксид	P ₂ O ₅	0,18 – 0,36
Калій оксид	K ₂ O	1,3 – 1,9
Натрій оксид	Na ₂ O	0,47 – 0,5

На золівідвалах Бурштинської ТЕС простежено аномальний відносно інших радіонуклідів вміст урану та радію. Питома активність цих нуклідів, тим не менш, залишається відносно стабільною на всій обстеженій території. Кларки концентрації радіонуклідів, які обчислені як відношення середнього виміряного вмісту радіонуклідів в золі до кларкових значень: ⁴⁰K – 1,1, ²²⁶Ra – 6,7, ²³²Th – 3,2, ²³⁵U – 3,8 [28,30]. Результати аналізу показали, що вміст в золі радіоактивних елементів значно нижче ГДК в будівельних матеріалах, тому можливе застосування даних відходів у виробництві ПТМ.

Димові гази БуТЕС, через недосконалу систему пилоочищення, містять додаткові високодисперсні часточки золи. До складу зольного пилу входять важкі метали. Зазначені політанти розсіюються в повітрі навколо БуТЕС через димові труби та шляхом вітрової ерозії золівідвалів, а згодом потрапляють на поверхні ґрунту, рослини, у поверхневі води і осідають у вигляді радіальних плям.

На рис.1.14 показано карти розсіювання політантів з золівідвалів БуТЕС шляхом вітрової ерозії. Екологічні карти побудовано з використанням програм ЕОЛ та QGIS. В основі розрахункових даних використовувалися екологічні звіти, що наведені в екологічних паспортах Івано-Франківської області за 2010, 2013 та 2015 роки, в роботах авторів [18 – 21, 31 – 34] та дані власних досліджень.

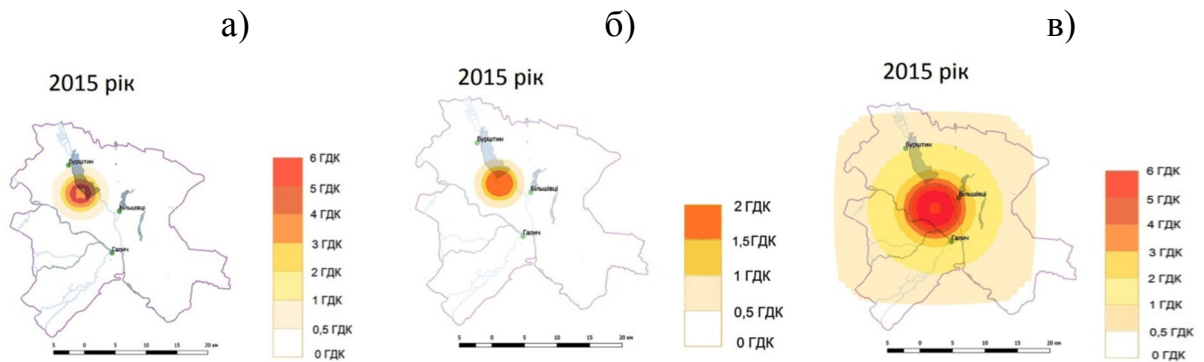


Рисунок 1.14. Техногенне забруднення полютантами з із золовідвалів:
а) №1; б) № 3; в) №2

З огляду на хімічний склад золи (табл. 1.6 – 1.7) можна зробити висновок, що вона є небезпечним забруднювачем довкілля, який створює підвищену запиленість повітря внаслідок свого фізичного складу (переважно дрібні – більше 90 % являє собою пилоподібну фракцію з розмірами часточок менше 0,04 мм). Завдяки цьому сполуки, що містить зола, легко переносяться повітрям навколо золовідвалів і, таким чином, забруднюють ґрунт. На рис. 1.14 в видно, що запиленість і, відповідно, вміст хімічних сполук (1.7, 1.8) перевищують ГДК від 1,5 до 6 разів на території радіусом 10 кілометрів навколо БуТЕС. В зону впливу забруднюючих речовин потрапляють 20 населених пунктів: Різдвяни, Дем'янів, Бовшів, Задністрянське, Слобідка Більшівцівська; Придністров'я; Мошкінці; Старий Мартинів; Лука; Тенетники; Вигівка; Бурштин; Насташине; Озеряни; Курів; Юнашків; Сарники; Діброва; Нові Скоморохи; Нараївка з загальною чисельністю мешканців - 23574 осіб. В зону з 6 кратним перевищенням ГДК потрапляють 6 населених пунктів з загальною чисельністю мешканців близько 6000 осіб.

Кількість речовин, що викидається в повітря Бурштинською ТЕС, показано на рис. 1.15 - 1.19. В радіусі 5 кілометрів навколо БуТЕС встановлено перевищення в 1,5 - 2 рази SO_2 (сульфур(VI) оксиду) та NO_2 (нітроген(IV) оксиду). В даному районі знаходяться населені пункти: Різдвяни, Дем'янів, Бовшів, Задністрянське, Слобідка - Більшівцівська (близько 5290

мешканців).

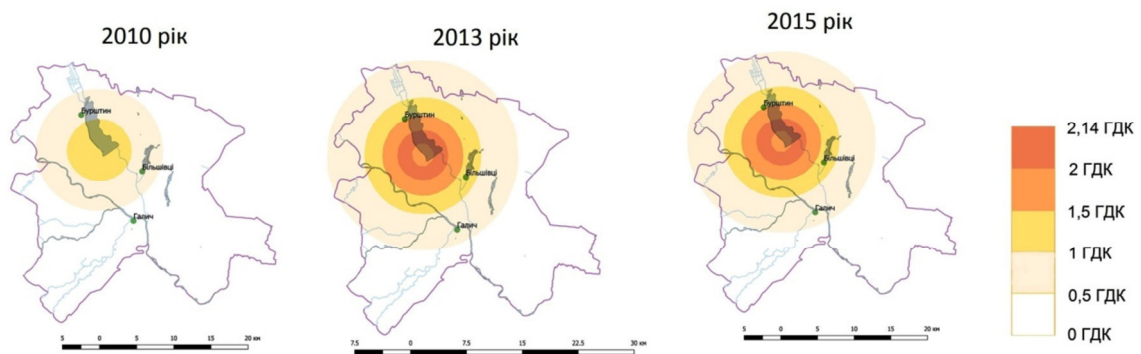


Рис. 1.15. Динаміка зміни концентрації NO_2 (нітроген(IV) оксиду) у приземному шарі атмосфери

На розрахункових схемах позначена область діаметром 30 км. Починаючи з 2013 року можна спостерігати перевищення ГДК в 1,5 – 2,14 рази в радіусі 10 км. Перевищення ГДК пов'язане з використанням низькосортного вугілля та збільшенням потужності ТЕС.

На рисунках 1.16 показано зміну концентрації SO_2 .

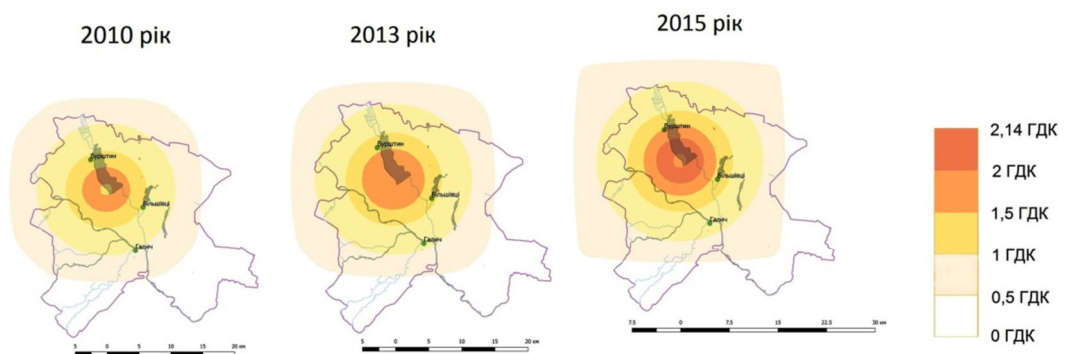


Рис. 1.16. Динаміка зміни концентрації SO_2 (сульфур(IV) оксиду) у приземному шарі атмосфери.

SO_2 (сульфур(IV) оксид) є одним з найбільш токсичних газоподібних викидів енергоустановок. Тривалість його перебування в атмосфері відносно

невелика: у порівняно чистому повітрі – 15–20 дБ, в присутності великої кількості аміаку та інших речовин - декілька годин. В присутності кисню SO_2 переходить в SO_3 і, при взаємодії з водою, утворює дигідрогенсульфат (H_2SO_4). Кінцеві продукти зазначених реакцій розподіляються таким чином: у вигляді опадів на поверхню літосфери – 43 %, на поверхню гідросфери – 13 %; поглинається: рослинами – 12 %, поверхнею гідросфери – 13 %. Вплив цих продуктів на людей, тварини, рослини та інші речовини різноманітний і залежить від їх концентрації та факторів навколишнього середовища. Але постійний вплив на 30 - кілометровій ділянці негативно впливає на навколишнє середовище.

На рис.1.17 показано зміни концентрації CO в 30 - кілометровій зоні.

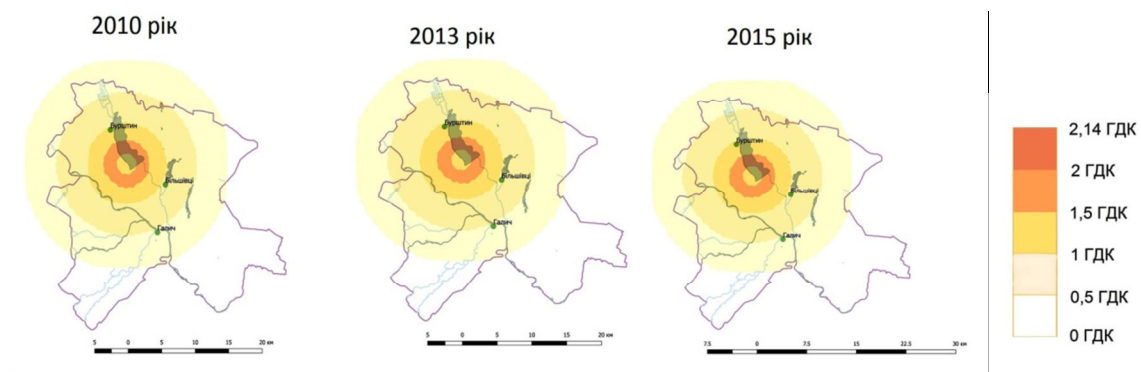


Рис. 1.17. Динаміка зміни концентрації CO у приземному шарі атмосфери

На рис.1.18 наведено зміну концентрації неорганічного пилу, який містить SiO_2 (силіцій(IV) оксид). Вміст пилу суттєво збільшився, перевищуючи ГДК в 1,2 рази в 10 -кілометровій зоні.

Викиди пилу в атмосферне повітря осідають і забруднюють ґрунтовий покрив у вигляді радіальних смуг на відстані до 20 км.

Забруднення середовища навколо золівдвалів відбувається шляхом рознесення пилоподібної золи повітряними масами, а також при інфільтрації її компонентів через ґрунт в ґрунтові води.

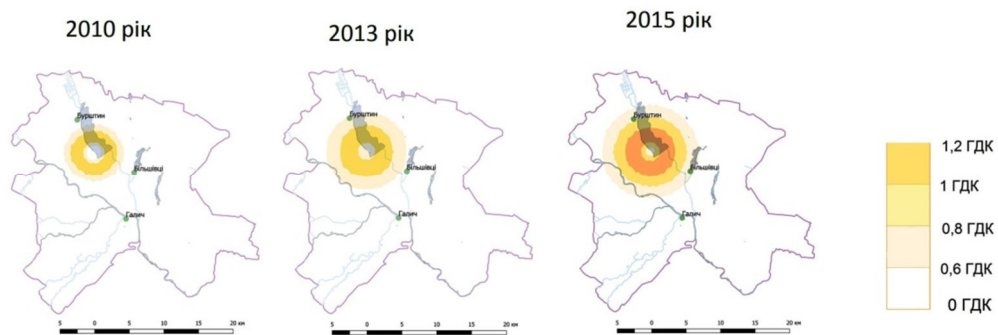


Рис. 1.18. Динаміка зміни концентрації неорганічного пилу, який містить SiO_2 у приземному шарі атмосфери

Водоносний горизонт в алювіальних відкладах заплав річок Гнила Липа, Нараївка, Луква залягає на глибинах від 0,6 – 10 м і живлення його відбувається шляхом інфільтрації опадів. Оскільки зола володіє високим коефіцієнтом фільтрації, то створюються сприятливі умови для забруднення ґрунтових вод важкими металами і мікроелементами, які входять до складу відходів золівідвалів [18, 25].

Забруднення поверхні з градієнтом показників від «високого» до «слабкого» розповсюджується на відстань до 1500 м від золівідвалів. На екологічних картах можна спостерігати забруднені території на відстані до 2 км.

Викиди ТЕС погіршують стан здоров'я населення, що проживає на прилеглих до них територіях. Передусім дається взнаки інгаляційний вплив вугільної золи та пилових викидів, які містяться у підвищених концентраціях в атмосферному повітрі зон, що межують із БуТЕС (табл. 1.8) [22,24].

Отже, використання вугілля низької якості, недостатній ступінь очищення газів, складування золи в золівідвали, як впливає з розрахункових даних, призводить до збільшення об'ємів шкідливих викидів у атмосферу. Використання деяких сортів українського вугілля в технологіях спалювання без попереднього збагачення є наслідком збільшення обсягів питомих викидів

SO_x та твердих часток на 30 – 40% (на 1 кВт г виробленої електроенергії), а також підвищена зольність вугілля не дозволяє досягнути високих ККД навіть за наявності найсучасніших котлів, через що виникає потреба у використанні додаткового палива для активізації процесу горіння.

Таблиця 1.8

Вплив зольного пилу на здоров'я населення

Хвороби	Рівень захворювання (кількість разів)
Органи дихання	1,9
Органи травлення	2,6
Системи кровообігу	1,6
Ендокринної системи, розладів харчування, обміну речовин	3,4
Вроджені аномалії	1,4

Якщо враховувати взаємний вплив забруднювачів (групу сумачій), то екологічна ситуація буде виглядати більш критично (рис.1.19).

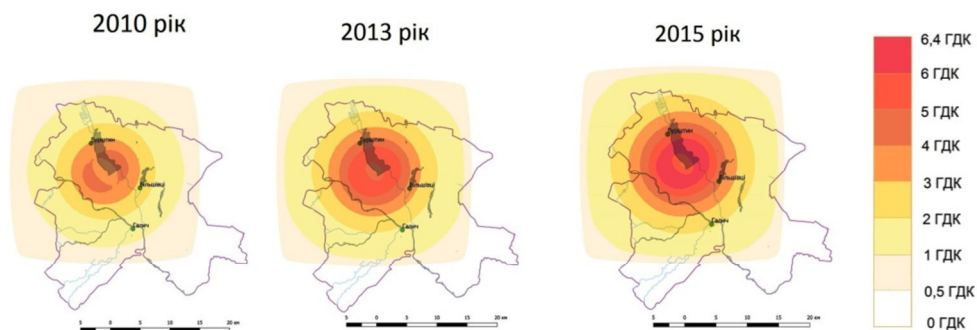


Рис. 1.19. Динаміка зміни концентрації групи сумачій у приземному шарі атмосфери

Отже основними забруднювачами довкілля, що перевищують ГДК є

оксиди сірки (сульфур оксиди, SO_x), азоту (нітроген оксиди, NO_x) та пил – золи-виносу з труб та золосховищ. Також значна кількість шкідливих речовин розноситься водою в стоках та інфільтрацією через золівідвали у ґрунт. Якщо впровадити інноваційні технічні рішення [8, 13–15] в технології спалювання вугілля, сучасні системи та устаткування пило- та газоочищення викидів, ситуація навколо БуТЕС покращиться.

Газоочисні споруди для видалення SO_2 з димових газів в Україні практично відсутні або малоефективні, тому концентрація цього забруднювача у димових газах ТЕС України є високою і залежить головним чином від вмісту сірки у вугіллі (який часто перевищує 2%). Тим не менш, в технології виробництва БуТЕС слід передбачити установки сіркоочищення димових газів.

В таблиці 1.9 наведено розрахункові значення середніх за рік шкідливих викидів та можливі наслідки їх впливу на людей в зонах ризику, які представлені на картах.

Таблиця 1.9

Ризик для здоров'я населення

Речовина	Середня кількість викидів, т/(ГВт рік)	Можливі наслідки для здоров'я людини
1	2	3
NO_2	5512	Ураження дихальних шляхів та легень, збільшення ризику респіраторних інфекцій
SO_2	66250	Подразнення слизової оболонки очей та дихальних шляхів
СО	390	Тривалий вплив може привести до втрати свідомості, коми та смерті
Пил	8540	Фіброгенний вплив проявляється в подразненні слизової оболонки дихальних шляхів. При тривалому диханні запиленним повітрям виникають пневмоконіози

Продовження таблиці 1.9

1	2	3
Pb	0,98	Дефіцит гемоглобіну, розвиток анемії, нейротоксичне ураження
Cu	0,93	Розвиток ішемічної хвороби серця, кишкові отруєння
Zn	3,26	Зупинка в рості, гемоліз, зниження вмісту гемоглобіну, деградація тканин печінки, нирок, мозку
Hg	0,1375	Хронічний гастрит, ураження нирок, розвиток нефротичного синдрому. У корі головного мозку виникають диссеміновані осередки атрофії
As	1.185	Ембріотоксичний та тератогенний ефект, головний біль, зниження кров'яного тиску, функціональне порушення ЦНС, рак легенів, шлунку
Ni	1,06	Розвиток новоутворень (легені, нирки, шкіра, порожнина рота, шлунку), вплив на ДНК та РНК.
Cr	0,9575	Враження шлункового тракту, підшлункової залози, запаморочення, слабкість, нудота, носові кровотечі, подразнення верхніх дихальних шляхів, ураження печінки та нирок, розширення серця, ураження нервової системи, рак.

Отже, ризик для здоров'я населення при нормальному функціонуванні БуТЕС існує внаслідок викидів шкідливих речовин в кількостях, що перевищують санітарно-гігієнічні норми при постійному впливі на навколишнє середовище. До того ж вміст радіоактивних і хімічних речовин навіть у малих дозах вважається шкідливим та може викликати патологічні зміни в організмі.

Заходи щодо зниження екологічного ризику для здоров'я населення, спричиненого хімічними та радіоактивними викидами, першочергово необхідно направити на вдосконалення технічних і технологічних процесів, пов'язаних з очищенням летючого попелу, що викидається в атмосферу при роботі БуТЕС.

1.3. Використання золи ТЕС в технологіях виробництва пористих теплоізоляційних матеріалів (ПТМ)

1.3.1 Аналіз можливості керованого структуроутворення ПТМ.

Переважає більшість європейських ТЕС не формують золовідвалів, оскільки раціонально їх використовують, тому що в золі містяться хімічні сполуки, які цілком замінюють традиційні компоненти в технологіях виробництва матеріалів будівельної галузі. Наприклад, в роботах [35–49] досліджувалися способи використання золи ТЕС для отримання будівельних матеріалів різного призначення.

При спалюванні твердого палива в результаті його фізико-хімічних перетворень утворюється зола, яка має складний фізико-мінералогічний склад. В золошлакових матеріалах хімічний і мінерально-фазовий склад залежать від складу мінеральної частини палива, його теплотворної здатності, режиму спалювання, способу вловлювання й видалення відходів спалювання, місця відбору сировини з відвалів. Основним компонентом золи (40...65 %) є склоподібна алюмосилікатна фаза у вигляді часток кулеподібної форми розміром до 100 мкм. У золі в переважній кількості присутні хімічні компоненти SiO_2 та Al_2O_3 , які знаходяться в склоподібній фазі, значна частка SiO_2 – у формі кварцу, а Al_2O_3 – муліту ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}$). Також до складу золи входять Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , TiO_2 та ін. Наявність кальцію у вільному або зв'язаному стані у золі визначає здатність золи й шлаків проявляти в'язкі властивості [38]. За даними [36] питома поверхня золи може приймати значення від 1000 до 4000 $\text{cm}^2/\text{г}$. Зола, яка в своєму складі має значну частину вугілля володітиме високими значеннями питомої поверхні. Гранулометричний склад золи ТЕС залежить від зернових характеристик вугілля та способу його спалювання, а гранулометричні показники золи можуть бути в інтервалі від 1...200 мкм [37].

Вченими Дворкіним Л.І., Поповим Н.А., Боженовим П.І., Івановим І.А. [39], Книгиною Г.Н. [50], Галибиною Е.А. [40], Волженським А.В. [41],

Пантелесвим В.Г. [42], Ковальським В.П. [43] та іншими проводилися дослідження золи і шлаків різних ТЕС з метою їх класифікації. Відповідно до вимог ГОСТ 25818-91 золи поділяють на два класи кислі та основні (рис.1.20). До складу основної золи входять гідралічно активні сполуки, які володіють в'язучими властивостями. Кислі золи можуть застосовуватися в якості активних мінеральних добавок, тому що здатні при кімнатних температурах зв'язувати кальцій гідроксид утворюючи нерозчинні сполуки.

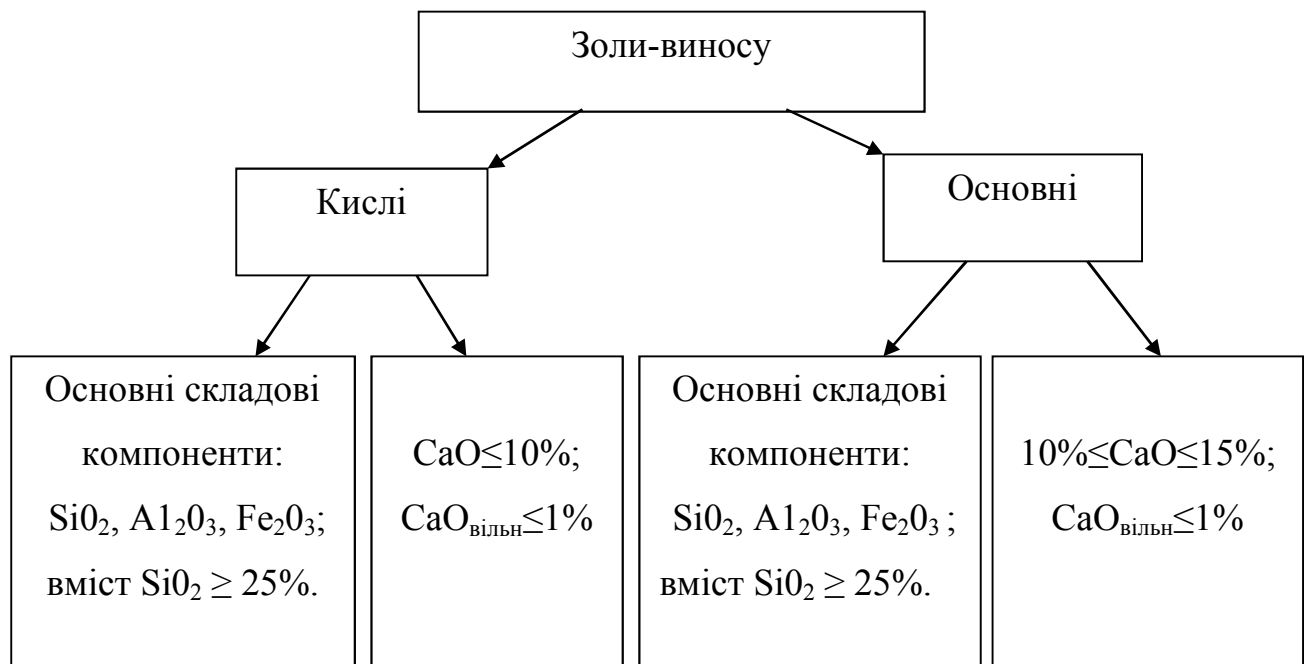


Рис.1.20. Класифікація золи

В світі не існує єдиної класифікації золи. В роботі [35] наведено класифікації в залежності від виду спалювання вугілля, хімічного складу та активності золи, її якісних показників, вмісту $\text{CaO}_{\text{заг.}}$ у відповідності до американського ASTM C618, європейського EN197-1, російського стандартів. Однією з важливих характеристик золи є її дисперсність, яка виражається питомою поверхнею.

Оптимальною, на нашу думку, є класифікація наведена на рис. 1.20 в якій основним показником є вміст в золі CaO у вільному або зв'язаному стані, який визначає здатність золи проявляти в'язучі властивості.

Інтегральною характеристикою хімічного складу золи є [36]:

- модуль основності (гідросилікатний модуль) M_o ;
- силікатний (кремнеземистий) модуль M_c ;
- коефіцієнт якості $K_{я}$.

З огляду на хімічний склад (табл. 1.6) зола-виносу Бурштинської ТЕС відноситься до кислої приховано активної [35, 43].

Роботи Юнга Н. В., Суровцева В. В., Сиверцева Г. М., Огорокова С. Д., Розенблита С. М., Кривенко П.В., Рунова Р.Ф., Дворкіна Л.Й., Кокубу М.та Ямада Д., Ковальського В. П., Орфанової М. Н., Челядина Л.І., Кожуховського І.С., Целиковського Ю.К., Путилова В.Я. присвячені дослідженням використання золи ТЕС в будівництві. В зв'язку з тим, що основними складовими золи ТЕС є SiO_2 та Al_2O_3 , то її цілком доцільно використовувати в якості основного компоненту в подібних сировинних сумішах перед термічним спученням у виробництві [51 – 62]. В результаті отримують тверді пористі матеріали.

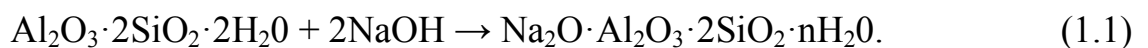
Рецептурний склад відомих сировинних сумішей для отримання ПТМ містить мінеральний наповнювач, гідроксид лужного металу і воду та додатково газоутворювачі.

Застосування додаткових газоутворювачів (наприклад, Na_2CO_3 , глина, алюмінієва пудра та ін.) при певних технологічних режимах сприяє реалізації інтенсивного й керованого процесу виділення нетоксичних газів (для пороутворення в пластичній сировинній суміші).

Широке використання глини в якості добавки в сировинні суміші для отримання ПТМ пояснюється її хімічним складом а також властивостями. Мінералогічний склад глин можна позначити загальною формулою: $Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$ з домішками ферум оксидів, лужних оксидів, карбонатів та ін. Піщана фракція складається з кварцового піску з більш великими часточками, тому є непластичним компонентом. Карбонатна фракція (вапняк) сприяє утворенню пористості при виділенні CO_2 при впливі температур. В роботах В.І Калашнікова, В.Ю. Нестерова, В.Д. Глуховського, В.Л.

Хвастунова, Р.С. Жукова розглядаються питання взаємодії глинистих мінералів і лугів. Результати чисельних експериментальних досліджень показали, що інтенсивність взаємодії глин з лужними компонентами залежать від їх мінералогічного складу, виду лужного компонента й умов твердіння [63 – 65]. При впливі лугів (наприклад, NaOH) на глини, глинисті мінерали розчиняються з виділенням іонів алюмінію та утворенням деполімеризованих кремнієвих кислот. Іон алюмінію в лужному середовищі утворює NaAlO_2 , який активно взаємодіє з силікатними кислотами.

Реакція розкладання глинистих мінералів (у даному випадку каолініту, що є основним складовим компонентом глини) лугом з утворенням натрієво-алюмосилікатного комплексу відбувається за наступною схемою:



Додаткове збільшення об'єму суміші відбувається в процесі карбонізації вільного луку.

У багатьох випадках в якості глинистої породи використовують суглинки, які містять в %: SiO_2 – 58,61...64,4; Fe_2O_3 – 5,17...5,71; Al_2O_3 – 11,17...13,8; CaO – 2,99...5,05; MgO – 2,26...3,47; R_2O – 2,38...4,28. Всі ці хімічні сполуки в зазначеній кількості містить зола. **Отже заміщення золою силікатів та частково глини в сировинних сумішах може вирішити проблему утилізації золівідходів, з одного боку, з іншого – зменшує собівартість пористого матеріалу.** Слід відзначити ще одну перевагу такого технічного рішення – можливість організації керованого технологічного процесу формування необхідної пористої структури з заданими геометричними характеристиками. **І що суттєво, ми очікуємо певної кореляції цих структурних параметрів і теплофізичних властивостей готового пористого теплоізоляційного матеріалу.**

1.3.2. Характеристика пористих матеріалів. Теплофізичні характеристики ТПМ у загальному випадку визначаються структурою, розмірами, видом і формою пор, а також їх взаємним розташуванням у матеріалі. В роботах [51, 66, 67] для матеріалів різної структури була визначена загальна закономірність: теплопровідність змінюється оберненопропорційно загальному об'єму пористості, зменшуючись з її збільшенням, що представлено на рис. 1.21.

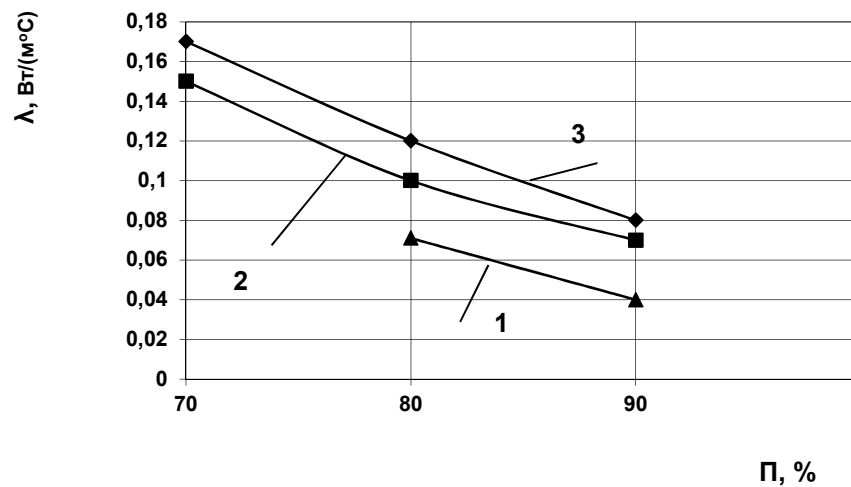


Рис. 1.21. Вплив пористості матеріалу на теплопровідність:

- 1 – зерниста структура;
- 2 – волокниста;
- 3 – комірчаста

На представлених графіках не складно визначити оптимальні значення пористості і форми пор при яких досягається найбільший ефект зменшення передачі тепла. Але вплив інших параметрів на теплопровідність у цих залежностях не відбивається. Тим часом форма і розміри не тільки впливають на теплопровідність, а також змінюють характер приведеної залежності, навіть якісно [51]. За даними досліджень [66, 67] оптимальна пористість знижується з 98% при кімнатній температурі до 80 % відповідно при підвищенні температури до 1000°C. З рис. 1.21 випливає, що зі зростанням пористості

теплопровідність знижується. Аналогічні залежності одержували і ми у своїх дослідженнях. Однак така характеристика, на нашу думку, не є повною й однозначною, оскільки теплопровідність залежить не тільки від пористості і властивостей матеріалу, але і від розміру пор, температури, виду пористості. Очевидно, що гомогенної пористості можливо досягти і шляхом збільшення кількості дрібних пор. Але теплопровідність при різних температурах матеріалу буде більшою або меншою мірою залежати від пористості при визначених розмірах пор. Такі дані в літературних джерелах не зустрічаються.

Вплив розміру пор на коефіцієнт теплопровідності при підвищених температурах для матеріалів комірчастої структури відзначено в роботах [51, 66 – 68], узагальнено і представлено на рис.1.22.

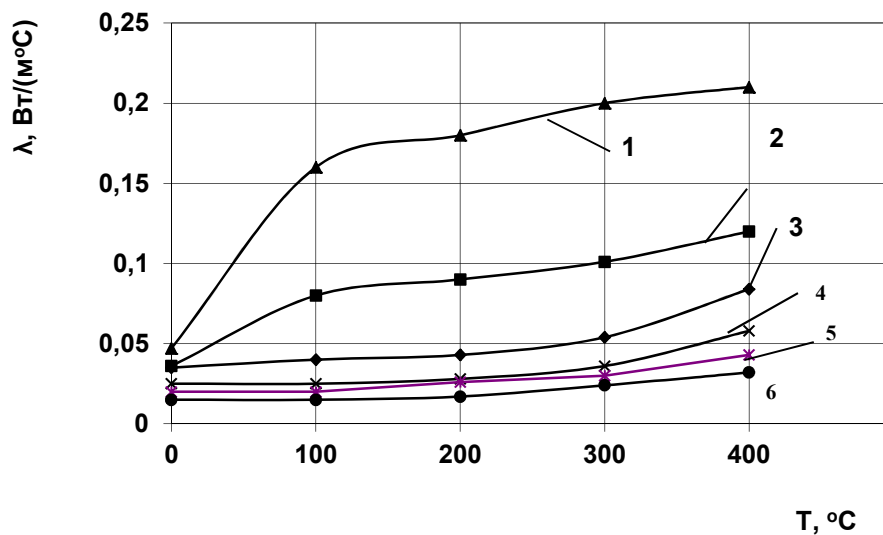


Рис. 1.22. Вплив температури на величину еквівалентного коефіцієнта теплопровідності повітря в порах діаметром: 1 – 5 мм; 2 – 2 мм; 3 – 1 мм; 4 – 0,5 мм; 5 – 0,1 мм; 6 – 0,05 мм

З рисунка (1.22) випливає, що зі зростанням діаметра пор і температури коефіцієнт теплопровідності (λ) повітря в порах також підвищується. Причому в великих порах ці зміни будуть проявлятися найбільш виразно. На верхніх графіках зміни характеру кривих можна пояснити появою конвективної складової теплопередачі. Передача тепла конвекцією, як одна зі складових

внутрішнього переносу тепла в дрібних порах виключається, тому що різниця температур у порах занадто мала для утворення теплового плинину. Це можна спостерігати і на графіках (лінії 3, 4, 5 рис. 1.22). В зв'язку з цим внутрішня передача тепла в дрібнопористому матеріалі відбувається в основному теплопровідністю.

Вплив розміру пор матеріалів на теплопередачу досліджувався К.Е. Горайновим, Ю.Л. Бобровим та ін. [51, 66 – 68]. Вплив діаметра каналу на теплопровідність представлена на рис.1.23.

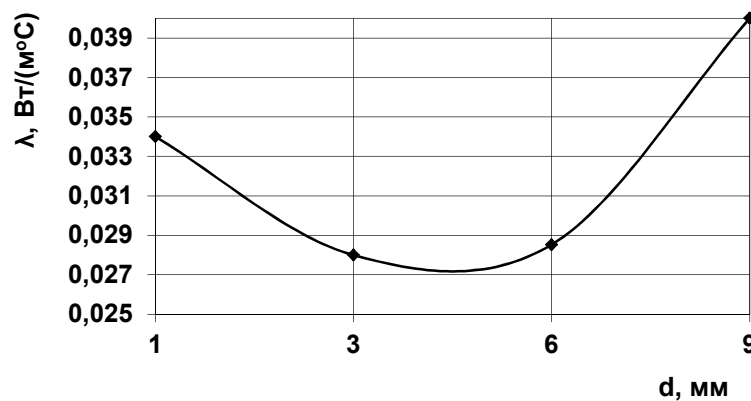


Рис. 1.23. Вплив діаметра каналу на теплопровідність

Автори не пояснюють причини появи мінімуму на рис. 1.23. На нашу думку, причиною підвищення коефіцієнта теплопровідності є виникнення конвективних струмів у порах.

Таким чином, розмір пор у пористих матеріалах істотно впливає на показники теплопередачі. При цьому у великих порах теплопередача здійснюється за допомогою теплопровідності, випромінювання, конвекції, а в малих порах конвекцією можна знехтувати.

У багатьох високотемпературних теплоізоляційних матеріалах гази знаходяться у порах порівняно невеликого об'єму і теплопровідність газів стрибкоподібно знижується, якщо розмір пор стає менше за довжину пробігу газових молекул [51, 69, 70]. Цей висновок може мати велике практичне значення, якщо одержати кількісні залежності значень величини розміру пор

на показник теплопередачі. У виробничих умовах найпростіший варіант реалізації цього рішення – *виготовлення матеріалів з порами необхідного розміру в залежності від температурних умов* використання цих ТПМ. Однак існуючі методи спучування не дозволяють технічно вирішити цю задачу.

В багатьох експериментальних роботах дослідники намагалися вивчати теоретичні аспекти формування комірчастої, волокнистої або зернистої структури відносно теплопровідності і будівельно-експлуатаційних властивостей [51, 67, 70].

Так, оптимальною комірчастою структурою вважається рівномірно розподілена пористість в об'ємі матеріалу, із замкнутими порами полідисперсного розміру, при цьому, пори повинні деформуватися в правильні багатогранники, які розділені один від одного тонкими і щільними, однаковими по перетину поміжпоровими перегородками з глянсовою поверхнею.

Аналізуючи доступні літературні джерела можна сказати, що по-перше, спроби розробити будь-які основи формування оптимальної пористості мають у багатьох випадках теоретичний характер. Практична реалізація цих результатів складна в силу технологічних особливостей процесу одержання пористих матеріалів. По-друге, експериментальні дані, які отримані і запропоновані деякими авторами, характеризують конкретні процеси у визначених технологіях або навіть режимах виробництва, тому узагальнити ці результати для одержання ТПМ методом спучування немає можливості. Таким чином, необхідні подальші експериментальні дослідження, спрямовані на вивчення особливостей пороутворення, а також розробка на цій базі фізичних і математичних моделей спучування з керуючими параметрами.

1.4. Зв'язок теплофізичних і структурних характеристик ПТМ

1.4.1. Взаємозв'язок інтенсивності енергообміну і структурних параметрів матеріалу. Процес передачі тепла в пористих структурах відбувається як у газовій фазі, так і через каркас матеріалу. Процес передачі теплоти теплопровідністю газу, що знаходиться всередині пор, обумовлений взаємодією його молекул. Тому традиційно при оцінці теплопровідності автори виходять з довжини вільного пробігу молекул. Узагальнене рівняння теплопровідності виглядає так [66]:

$$\lambda = c \cdot \omega \cdot l, \quad (1.2)$$

де c – питома теплоємність при постійному об'ємі; ω – швидкість поширення хвиль; l – довжина вільного пробігу молекул.

Теплопровідність газів збільшується при зростанні температури, оскільки збільшується в'язкість і питома теплоємність газу. Відповідно до кінетичної теорії газів, теплопровідність не повинна залежати від тиску, якщо середня довжина вільного пробігу молекул між послідовними зіткненнями дуже мала.

Однак ця умова не виконується при дуже низьких значеннях тиску (якщо абсолютний тиск наближається до нуля) або високому тиску (більший за 1 МПа). У першому випадку товщина газового шару стає меншою за довжину вільного пробігу молекул, у другому – товщина газового шару зменшується.

Ці положення ефективно реалізуються в засипній вакуумній теплоізоляції холодильних установок. Дрібнозерниста ізоляція забезпечує формування маленьких повітряних прошарків. Тому, в умовах, коли тиск газу, що заповнює пори матеріалу, знижується, середня довжина пробігу молекул може перевищувати відстань між частками. **В таких умовах**

теплопровідність системи нижче теплопровідності газу, який заповнює поровий простір при звичайному тиску. Зі зменшенням тиску теплопровідність має наближатися до нуля. Отже чи можна розробити конструкцію з використанням ПТМ, теплопровідність якої буде менше теплопровідності газу?

У дисперсних матеріалах газу знаходяться в порах порівняно невеликого об'єму. При цьому характерно, що теплопровідність газів стрибкоподібно знижується (рис. 1.24) в умовах, якщо розмір пор стає менше довжини вільного пробігу газових молекул (при $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 50\text{ нм}$, а при $t = 1200\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 400\text{ нм}$), тобто характерною ознакою є наявність петлі гістерезису.

У багатьох практичних ситуаціях густина газу в пористих системах може змінюватися в значних межах, у зв'язку з цим має місце фазовий перехід, у тому числі явище капілярної конденсації, що є однією зі складних проблем теорії переносу. На умови капілярної конденсації впливає потенціал стінок пор.

При зростанні розміру пор об'єм збільшується швидше, ніж поверхня. Розміри мікропор часто дорівнюють розмірам адсорбованих молекул. У мікропорах значна частина молекул знаходиться в безпосередньому контакті зі стінками пор (підвищення густини повітря поблизу стінок пор), і відбувається перекривання полів поверхневих сил у протилежних стінках. ***Можна припустити, що і перенос енергії у поверхні пор буде відбуватися найбільш інтенсивно або ж буде в мікропорах єдиною формою енергопередачі.***

Якщо діаметр пори збільшується, то молекули газу, який заповнює поровий простір будуть зіштовхуватися між собою частіше, ніж зі стінками пор. ***При зменшеному діаметрі пори (від 50 нм до 1 нм), молекули газу зіштовхуються зі стінками частіше, ніж між собою (кнудсенівська дифузія).***

У початковий момент часу газ розподілений рівномірно у порі. У деякий момент часу в центральній частині пори повітря рухається з однією

швидкістю, а уздовж стінок пори, через дію потенціалу стінки, який здійснює ефект притягання і фактора пристінкової в'язкості, швидкість знижується. У цьому випадку рух газу відбувається цілком в області, що відноситься до "приграничного шару".

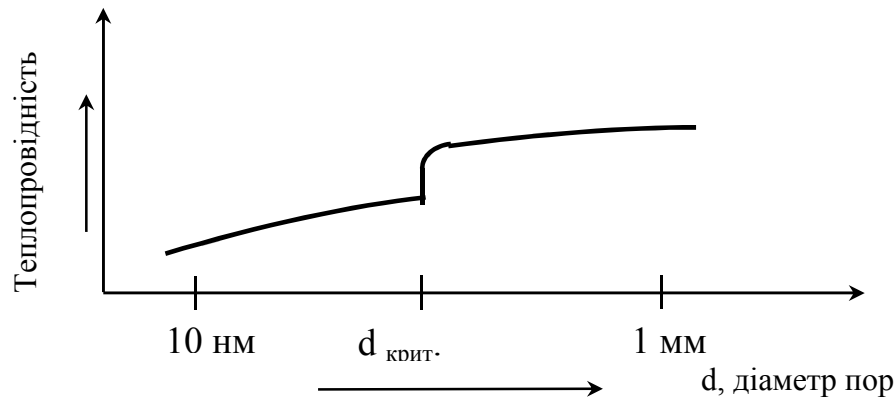


Рис. 1.24. Теплопровідність газів в залежності від діаметра пор

Якщо матеріал містить пори розміром 2 – 50 нм, у кожній з яких відбувається явище капілярної конденсації при тиску, що відповідає радіусу цієї пори, то кількість повітря, яке поглинається при наявності капілярної конденсації в порах, збільшується. У результаті при відносному тиску, який відповідає заповненню найбільш тонких пор, графік починає відхилятися вгору і спостерігається характерна петля гістерезису. Гістерезис можливий саме тому, що процеси конденсації і випаровування не є в точності зворотними один одному. У дрібних порах відсутній в'язкий потік газоподібної фази, якщо стінки пори притягають молекули. Замість цього здійснюється тільки плівковий плин, і внесок поверхневого потоку вагомий у порівнянні з потоком, що проходить через середню частину пори. ***Перехідний режим між плівковим і об'ємним рідкофазним потоком переважно залежить від початкових умов, і вимагає детального дослідження у вигляді складного характеру перерозподілу швидкостей уздовж і по нормалі до стінок пори в перехідному режимі (при діаметрі пори $d_{\text{крит.}}$).***

При описі процесу руху повітря в порах не можна знехтувати ефектом

їхнього ковзання уздовж стінок пор. У газах з підвищеною густиною ефект ковзання пов'язаний з поверхневою рухливістю молекул уздовж стінки. Відповідно даних [70] передбачається, що частки речовини так сильно притягуються стінками, що вони стають нерухомими. Однак таке припущення не узгоджується з поняттями "поверхнева рухливість" і "поверхневий потік" молекул. При розповсюдженні у вільномолекулярному режимі молекул повітря на шорстких поверхнях внутрішньої пори, вони неізотропно розташовуються відповідно до напрямків руху усередині пористого середовища. Тобто тиск у порі стає тензорною величиною (залежить від напрямку). Таким чином, в області зростання значень діаметрів пор спостерігається стрибкоподібне збільшення теплопровідності, яке пов'язано зі зменшенням розмірів пустот між частками (молекулами) газу і збільшенням площі їхнього контакту.

З урахуванням взаємодії молекул повітря з поверхнею пори її теплопровідність (припускаючи, що частка молекул, абсорбується поверхнею і приходить у стан теплової рівноваги з нею) можна представити рівнянням [66]:

$$\lambda = \lambda_g \left(1 + \frac{B}{P d} \right); \quad B = \frac{4\gamma}{\gamma+1} \frac{2}{\alpha_1} A_0 P_0 Pr^{-1}, \quad (1.3)$$

де λ_g – теплопровідність повітря при нормальному тиску; γ – відношення ізобарної теплоємності до ізохорної; α_1 – коефіцієнт акомодатії, що характеризує частку обміну енергією молекул газу при ударі до відповідної стінки; Pr – критерій Прандтля при нормальному тиску; P – тиск газу; A_0 – довжина вільного пробігу молекул повітря при атмосферному тиску і температурі; d – діаметр пори.

Приймаючи коефіцієнт акомодатії $\alpha_1 = 0 \div 1$, довжину вільного пробігу молекул повітря $A_0 = 7,7 \cdot 10^{-8}$ м, виконаємо розрахунок теплопровідності, з

урахуванням молекулярної складової, в діапазоні зміни $d = 0,3 \cdot 10^{-3} \div 9,0 \cdot 10^{-3}$ м. Отримані результати показують, що теплопровідність газової складової в порі практично не відрізняється від теплопровідності повітря при відповідних температурних режимах.

Ніздрюваті матеріали ілюструють різку залежність коефіцієнту теплопровідності від розміру пор. Уявімо залежність коефіцієнта теплопровідності від двох взаємно пов'язаних факторів - розміру пор і щільності матеріалу

$$\lambda = 0,022 \left\{ \left[0,811g \frac{d}{0,14} + 0,215(d - 0,14) \right] \sqrt[3]{\frac{0,35}{\rho} + 5\rho^{1,1}1,68^{\rho} + 1} \right\} \quad (1.4)$$

На нашу думку, використання формули (1.4) обмежено інтервалом температур 25 ± 5 °С і практично не має обмежень щодо діаметрів пор і щільності матеріалу (рис. 1.24).

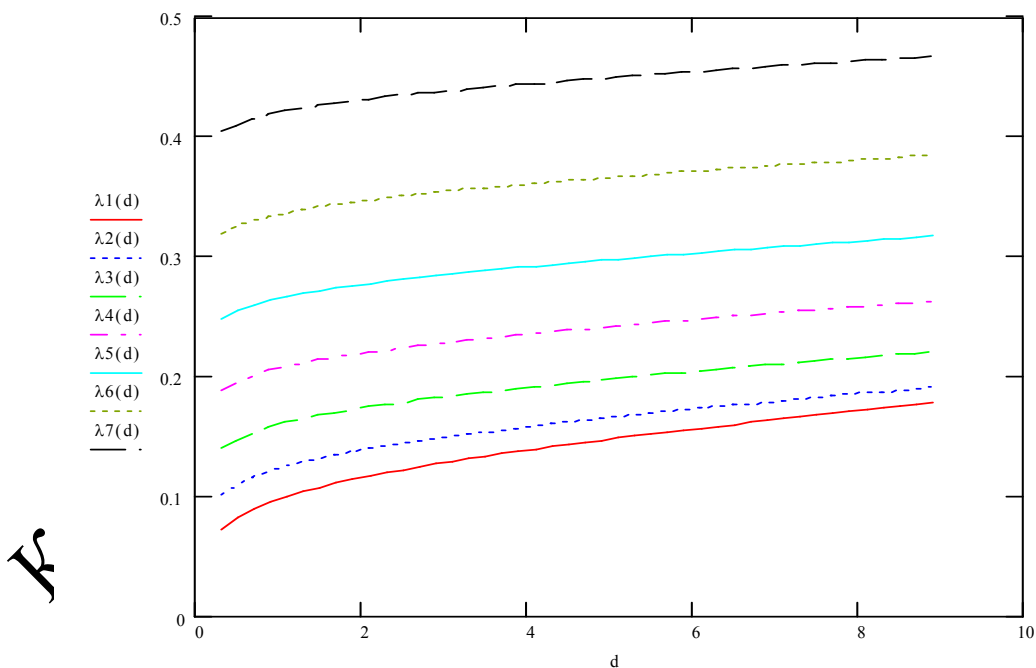


Рис. 1.24. Залежність коефіцієнта теплопровідності від розміру пор і щільності матеріалу: $d = 0,3 \dots 9$ мм, $\lambda 1(d)$ – при $\rho = 300$ кг/м³; $\lambda 2(d)$ – при $\rho = 500$ кг/м³; $\lambda 3(d)$ – при $\rho = 700$ кг/м³; $\lambda 4(d)$ – при $\rho = 900$ кг/м³; $\lambda 5(d)$ – при $\rho = 1100$ кг/м³; $\lambda 6(d)$ – при $\rho = 1300$ кг/м³; $\lambda 7(d)$ – при $\rho = 1500$ кг/м³

Порівняння залежностей, представлених на рис. 1.23 і рис. 1.24 з урахуванням розрахункових даних за формулою (1.4), показує збіг якісної і кількісної характеристик. Це підтверджують і наші розрахунки (рис.1.25). Аналіз графіка (рис.1.25) з одного боку, доводить, що чим більша щільність матеріалу (менша пористість), тим вище розташована крива теплопровідності. А з іншого боку, очевидно необхідно врахувати не тільки діаметр, але і пористість матеріалу. Оскільки вона може відрізнятись у матеріалів з однаковим діаметром пор і щільністю.

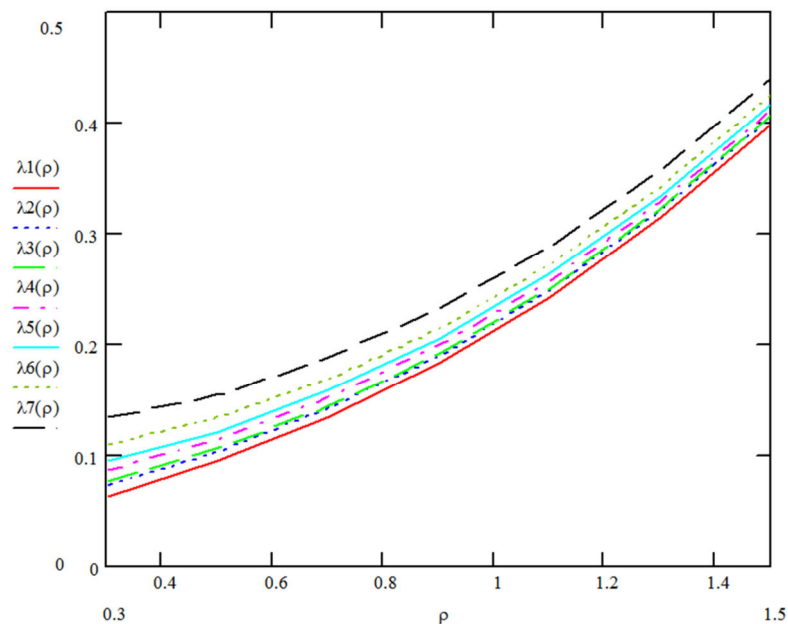


Рис. 1.25. Залежність коефіцієнта теплопровідності від щільності матеріалу при різних діаметрах пор: $\rho = 300 \dots 1500 \text{ кг/м}^3$; $\lambda 1(\rho)$ – при $d = 0,3$ мм; $\lambda 2(\rho)$ – при $d = 0,8$ мм; $\lambda 3(\rho)$ – при $d = 1,0$ мм; $\lambda 4(\rho)$ – при $d = 2,0$ мм; $\lambda 5(\rho)$ – при $d = 3,0$ мм; $\lambda 6(\rho)$ – при $d = 5,0$ мм; $\lambda 7(\rho)$ – при $d = 9,0$ мм

Таким чином, модель процесу передачі тепла в порах дисперсного матеріалу теплопровідністю описати коректно дуже складно. Теоретичне значення коефіцієнта теплопровідності можна розрахувати лише з припущеннями. У реальних матеріалах неможливо отримати контрольовану

внутрішню поверхню пор. Облік реального руху молекул газу всередині порового простору досить складний. У зв'язку з цим, актуальною є задача визначення закону взаємодії для конкретних матеріалів при різних термодинамічних умовах.

1.4.2. Керовані структурні показники. У попередніх розділах ми аналізували вплив різних чинників на теплопровідність пористого матеріалу. Основним параметром, що впливає на теплопровідність, є розмір пор. Таким чином, якщо технологічно забезпечити показник пористості з певним середнім значенням діаметра пор, то можна припустити якою буде теплопровідність отриманого матеріалу. Розмір пори може задаватися відповідними енергетичними параметрами технології спучування. Будемо вважати, що спучування сировинної суміші відбувається за рахунок формування і зростання парової фази при нагріванні вологої суміші [71 – 76].

В якості динамічної характеристики, що визначає спрямованість змін розмірів парової пори приймемо різницю напруг, викликаних тиском в паровій області і опором граничної поверхні пори.

У загальному випадку рівняння Релея - Плессета характеризує динаміку росту чи зменшення парової бульбашки [77]:

$$\frac{dw}{d\tau} = -\frac{1,5\rho w^2 + P_2 - P_n(T)}{\rho_2 R} = -\frac{1,5\rho w^2}{\rho_2 R} + \frac{P_n(T) - P_2}{\rho_2 R}, \quad (1.5)$$

де w – швидкість росту парової пори; τ – час; ρ – густина суміші; P_2 – тиск пари; P_n – тиск в довкіллі; R – радіус пори.

Умови збільшення, зменшення або стабілізація розмірів бульбашки можуть бути представлені, відповідно, трьома випадками:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho} > 0, \quad \frac{\sqrt{1,5\rho}}{2\sqrt{P_n(T) - P}} \ln \left| \frac{w - \sqrt{\frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho}}}{w + \sqrt{\frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho}}} \right| = -\frac{1,5\rho\tau}{\rho_2 R} + C, \\ \frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho} < 0, \quad \sqrt{\left| \frac{1,5\rho}{P_n(T) - P_2} \right|} \operatorname{arctg} \sqrt{\left| \frac{1,5\rho}{P_n(T) - P_2} \right|} w = -\frac{1,5\rho\tau}{\rho_2 R} + C, \\ \frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho} = 0, \quad \frac{1}{w} = -\frac{1,5\rho\tau}{\rho_2 R} + C. \end{array} \right. \quad (1.6)$$

При $P_n(T) - P > 0$ - паровий пухирець зростає (пора збільшується), $P_n(T) - P < 0$ - зменшується; в разі $P_n(T) - P = 0$ - його розмір стабілізовано. Як видно з рівнянь, його розмір залежить від величини зовнішнього теплового потоку (температури). Отже, процес пороутворення може бути керованим.

Перетворимо систему рівнянь (1.6) до вигляду

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{w - \sqrt{\frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho}}}{w + \sqrt{\frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho}}} = \exp \frac{2\sqrt{P_n(T) - P}}{\sqrt{1,5\rho}} \left(C - \frac{1,5\rho\tau}{\rho_2 R} \right); \quad \frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho} > 0, \\ w = \sqrt{\left| \frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho} \right|} \operatorname{tg} \sqrt{\left| \frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho} \right|} \left(C - \frac{1,5\rho\tau}{\rho_2 R} \right); \quad \frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho} < 0, \\ w = \frac{\rho_2 R}{1,5\rho\tau - C\rho_2 R}; \quad P_n(T) - P = 0. \end{array} \right. \quad (1.7)$$

Позначимо $k(\tau) = \exp \frac{2\sqrt{P_n(T) - P}}{\sqrt{1,5\rho}} \left(C - \frac{1,5\rho\tau}{\rho_2 R} \right); \quad (1.8)$

$$w - \sqrt{\frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho}} = \left(w + \sqrt{\frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho}} \right) k(\tau); \quad (1.9)$$

$$w(1 - k(\tau)) = \sqrt{\frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho}} (1 + k(\tau)); \quad (1.10)$$

$$w = \sqrt{\frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho} \frac{1 + k(\tau)}{1 - k(\tau)}}. \quad (1.11)$$

Отже, швидкість зміни розмірів парової бульбашки (пори) може бути визначена за рівнянням:

$$w(\tau) = \begin{cases} \sqrt{\frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho} \frac{1 + k(\tau)}{1 - k(\tau)}}; & \frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho} > 0, \\ \sqrt{\left| \frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho} \right|} \operatorname{tg} \sqrt{\left| \frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho} \right|} \left(C - \frac{1,5\rho\tau}{\rho_2 R} \right); & \frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho} < 0, \\ \frac{\rho_2 R}{1,5\rho\tau - C\rho_2 R}; & P_n(T) - P = 0. \end{cases} \quad (1.12)$$

Припустимо $w(0) = w_0$, тоді

$$w_0 = \begin{cases} \sqrt{\frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho} \frac{1 + k(0)}{1 - k(0)}}; & \frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho} > 0, \\ \sqrt{\left| \frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho} \right|} \operatorname{tg} \sqrt{\left| \frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho} \right|} C; & \frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho} < 0, \\ -\frac{\rho_2 R}{C\rho_2 R}; & P_n(T) - P = 0. \end{cases} \quad (1.13)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1,5\rho_2}{P_n(T) - P_2}} \ln \left| \frac{w_0 - \sqrt{\frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho}}}{w_0 + \sqrt{\frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho}}} \right| ; \frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho} > 0, \\ C = \sqrt{\frac{1,5\rho_2}{P_n(T) - P_2}} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{1,5\rho_2}{P_n(T) - P_2}} w_0 ; \frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho} < 0, \\ C = -\frac{1}{w_0} ; \quad P_n(T) - P = 0. \end{array} \right. \quad (1.14)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln \left| \frac{\left(w - \sqrt{\frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho}} \right) \left(w_0 + \sqrt{\frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho}} \right)}{\left(w + \sqrt{\frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho}} \right) \left(w_0 - \sqrt{\frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho}} \right)} \right| = -\frac{1,5\rho\tau}{\rho_2 R} ; \frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho} > 0, \\ \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{1,5\rho}{P_n(T) - P_2}} w - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{1,5\rho}{P_n(T) - P_2}} w_0 = -\frac{1,5\rho\tau}{\rho_2 R} ; \frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho} < 0, \\ w = \frac{w_0 \rho_2 R}{1,5\rho w_0 \tau - \rho_2 R} ; \quad P_n(T) - P = 0. \end{array} \right. \quad (1.15)$$

Виконаємо перетворення:

$$\frac{(w - \alpha)(w_0 + \alpha)}{(w + \alpha)(w_0 - \alpha)} = e^{\frac{1,5\rho\tau}{\rho_2 R}} ;$$

$$w \left[(w_0 + \alpha) - (w_0 - \alpha) e^{\frac{1,5\rho\tau}{\rho_2 R}} \right] = \alpha \left[e^{\frac{1,5\rho\tau}{\rho_2 R}} (w_0 + \alpha) - (w_0 - \alpha) \right] ;$$

$$\frac{\sqrt{\left| \frac{1,5\rho}{P_n(T) - P_2} \right|} (w - w_0)}{1 + \left| \frac{1,5\rho}{P_n(T) - P_2} \right| w w_0} = -\operatorname{tg} \frac{1,5\rho\tau}{\rho_2 R} ;$$

$$w \left(\sqrt{\left| \frac{1,5\rho}{P_n(T) - P_2} \right|} + \left| \frac{1,5\rho}{P_n(T) - P_2} \right| w_0 \operatorname{tg} \frac{1,5\rho\tau}{\rho_2 R} \right) = \sqrt{\left| \frac{1,5\rho}{P_n(T) - P_2} \right|} w_0 - \operatorname{tg} \frac{1,5\rho\tau}{\rho_2 R}$$

Остаточно отримаємо

$$\left\{ \begin{array}{l} w = \frac{\alpha \left[(w_0 - \alpha) e^{\frac{1,5\rho\tau}{\rho_2 R}} + w_0 + \alpha \right]}{w_0 + \alpha - (w_0 - \alpha) e^{\frac{1,5\rho\tau}{\rho_2 R}}} ; \alpha = \sqrt{\frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho}} ; \frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho} > 0, \\ w = \frac{\sqrt{\left| \frac{1,5\rho}{P_n(T) - P_2} \right|} w_0 - \operatorname{tg} \frac{1,5\rho\tau}{\rho_2 R}}{\sqrt{\left| \frac{1,5\rho}{P_n(T) - P_2} \right|} + \left| \frac{1,5\rho}{P_n(T) - P_2} \right| w_0 \operatorname{tg} \frac{1,5\rho\tau}{\rho_2 R}} ; \frac{P_n(T) - P_2}{1,5\rho} < 0, \\ w = \frac{w_0 \rho_2 R}{1,5\rho w_0 \tau - \rho_2 R} ; \quad P_n(T) - P_2 = 0. \end{array} \right. \quad (1.16)$$

Розглянемо останній випадок, коли $P_n(T) - P_2 = 0$. З огляду на це умова

$$w = \frac{w_0 \rho_2 R}{1,5\rho w_0 \tau - \rho_2 R} \quad (1.17)$$

При умові, якщо різниця тисків $P_n(T) - P_2$ стає незначною, швидкість граничної поверхні, обчислена за першим рівнянням, наближається до початкового значення, в окремому випадку - до нуля. Якщо $w_0 \neq 0$, останній

вираз втрачає фізичний смисл, оскільки для цього випадку $w = 0$.

Рівняння (1.17) можна записати у вигляді

$$\frac{dR}{d\tau} = \frac{w_0 \rho_2 R}{1,5 \rho w_0 \tau - \rho_2 R}$$

Після інтегрування, отримаємо

$$R(\tau) = \frac{R}{1,5} \ln |1,5 w_0 \tau + \rho_2 R| \quad (1.18)$$

Останній вираз дозволяє визначити тривалість процесу спучування до досягнення певних розмірів пори (рис. 1.26).

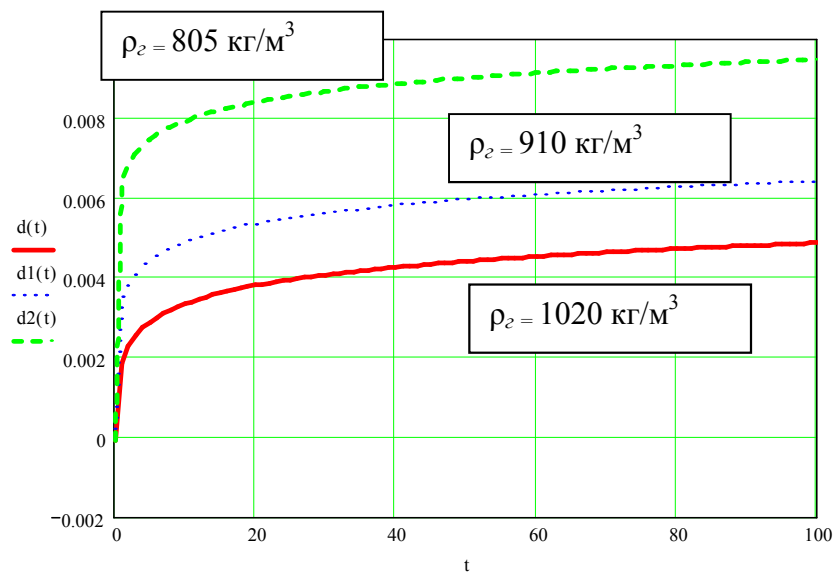


Рис.1.26. Залежність радіуса парової пори від тривалості термообробки

На графіках наведено розрахункові залежності зростання парової фази при різних швидкостях росту. Рівняння (1.18) описує якісну характеристику процесу спучування і в загальному випадку його можна використовувати для прогнозування зміни розміру пори в часі. Для цього потрібно знати закони зміни швидкості росту пори і густини сировинної суміші, які будуть

визначатися температурою термообробки, складом, властивостями та тривалістю її нагрівання. Передбачається, що зазначені залежності матимуть складніший характер, але в цілому повністю прогнозовані.

1.5. Прогнозування теплофізичних характеристик

У попередньому розділі показано, як оцінити середній розмір пор матеріалу при його спученні. У загальному випадку технологія спучування, вид газу, способи його виділення і підвищення тиску не мають значення, оскільки розглядається сам механізм росту парової області і рушійні сили цього зростання. Таким чином, отримані рівняння мають узагальнюючий характер і можуть бути застосовні для будь-якої технології отримання пористого середовища за рахунок газовиділення.

Раніше також зазначено, що від розміру пор залежить теплопровідність матеріалу. Спробуємо дослідити дану залежність і для параметра R (τ) побудувати функцію $\lambda = R(\tau)$ (рис. 1.27).

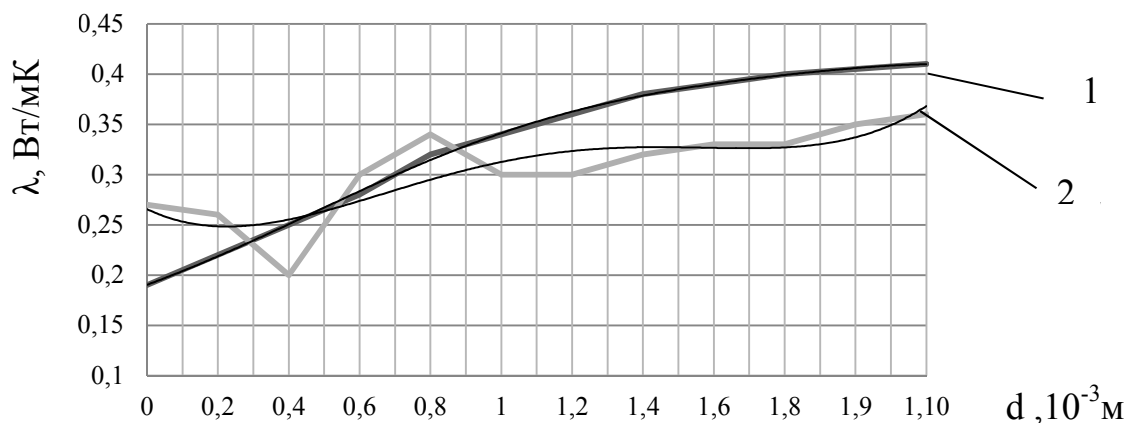


Рис. 1.27. Залежність коефіцієнта теплопровідності від розміру пор:

- 1 – розрахункова залежність;
- 2 – експеримент

На графіку (рис. 1.27) приведена розрахункова лінія (1) і експериментальна (2). В області значень діаметрів 0,4 – 0,6 мм лінії практично збігаються. У розрахункову залежність (1.5) включені параметри: тиск пари і тиск в суміші; густина пари і суміші. Вони є функціями тривалості термообробки і температури. Дослідження даних функцій дозволить уточнити розрахункову формулу (1.5) до значень, представлених експериментальною кривою рис. 1.27. Результати таких досліджень будуть приведені в наступних розділах дисертації.

Відносно до узгодженості узагальнених даних, показаних на рис. 1.27 і літературних даних, слід зазначити лише їх якісну відповідність. Кількісно вони відрізняються на 40 – 80 %, що підтверджує наше твердження про комплексний вплив перерахованих вище факторів на теплопровідність та наявність оптимальних діапазонів температур застосування матеріалу, виходячи з середнього значення діаметрів його пор.

Таким чином, технологічний вплив на процес структуроутворення з урахуванням запропонованих нами теоретичних залежностей може забезпечити формування необхідної структури (діаметрів), а отже, і очікуваних теплофізичних характеристик, зокрема теплопровідності. *Теплопровідність безумовно обмежена фізичними параметрами вихідних матеріалів, які необхідно також досліджувати.*

1.6. Якісна оцінка термодинамічних параметрів процесів термічного спучування

Формування пористої структури відбувається за рахунок випаровування рідини, що знаходиться в сировинній суміші при її нагріві. Закипання рідини відбувається тоді, коли локальний тиск стає нижче за величину насичення при відповідній температурі. При цьому частка води, що випаровується визначається співвідношенням:

$$G_B = (h_P - h_H) - G_{II}L = 0. \quad (1.19)$$

З урахуванням залишку вологи у сировинній масі це співвідношення запишемо в наступному вигляді:

$$G_{CM}(h_{PM} - h_{HM}) + G_B(h_P - h_H) - G_{II}L = 0, \quad (1.20)$$

де G_{CM} – витрата дисперсної фази; h_{PM} , h_{HM} – ентальпії дисперсної фази при температурах перегріву і насичення; G_{II}, G_B – кількість пари і рідини; L – теплота пароутворення.

Таким чином, ступінь випаровування залежить від рівня перегріву, об'ємного вмісту води і теплофізичних властивостей. При аналізі результатів досліджень традиційно прийнята багатостадійна модель закипання води. На першій стадії відбувається генерація парових бульбашок, її протяжність залежить від наявності центрів пароутворення.

Процес випаровування всередині сировинної суміші зручно представити на I-S діаграмі (рис. 1.28)

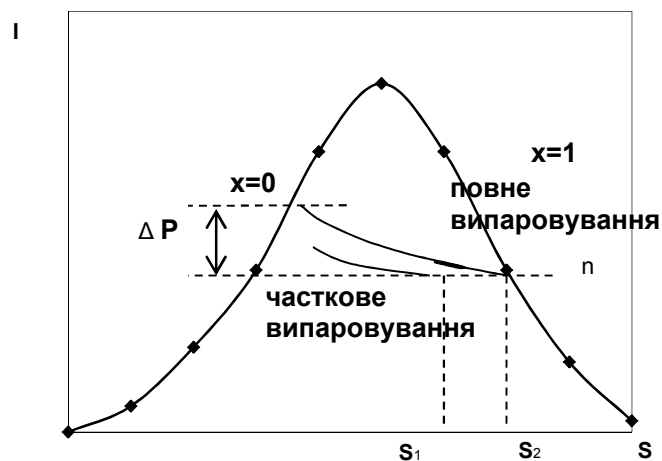


Рис. 1.28. Подання процесу випаровування на I-S – діаграмі

Можна записати в загальному вигляді рівняння, яке впливає з діаграми:

$$\Delta p = (\Delta I' - T \Delta S) \rho' = v \Delta v \rho'. \quad (1.21)$$

Це рівняння прийнято за основу при подальшому аналізі процесу випаровування.

З рівняння енергетичного балансу можна визначити тиск і масову витрату, ентальпію пари. Ступінь випаровування і кінцева величина тиску визначається рівнем нагріву сировинної суміші.

Для аналізу процесу закипання води можна використовувати методики, викладені у відомих роботах [73–75]. Але *закипання всередині пластичної сировинної маси має особливості, які необхідно враховувати в залежності від температури і тривалості термообробки. Це тиск і в'язкість середовища, закономірності їх зміни, розподіл центрів закипання, поверхневий натяг на межі розділу середовищ і фаз та ін.* Всі ці закономірності належить встановити в подальших дослідженнях.

1.7. Розробка концепції прогнозування та управління теплофізичними характеристиками пористих матеріалів на основі золи

Наведені вище аналітична інформація і наші міркування переконують у тому, що пористість і середній розмір пор (структурні характеристики) можуть бути факторами, за допомогою яких можна оцінювати теплопровідність матеріалу. Таким чином, якщо встановити таку функціональну залежність і навчитися прогнозувати ці параметри, при умові розробки відповідної технології пороутворення, можна отримати матеріали на основі золи з заданими теплофізичними властивостями.

Для розрахункової моделі прогнозування динаміки зростання пори приймаємо, що пора з початковим радіусом знаходиться в гелеоподібній

сировинній суміші. Вся система в початковий момент часу перебуває при певному тиску і температурі, яка відповідає температурі насичення води. При інтенсивному нагріванні суміші ці параметри змінюються, що призводить до зростання, стабілізації або закриття пори. Для опису процесів теплообміну між сумішшю і поровим простором (парою), а також швидкості росту (w) парової фази використовуємо рівняння

$$\frac{dw}{d\tau} = \frac{p_{\text{п}} - p_{\infty} - 1.5\rho_{\text{м}}w^2 - \frac{2\sigma}{R} - \frac{4\mu_{\text{м}}w}{R}}{\rho_{\text{м}}R}, \quad (1.22)$$

де $p_{\text{п}}$, p_{∞} – тиск в паровій області і в суміші; σ – поверхневий натяг границі розділу фаз; $\mu_{\text{м}}$ – в'язкість суміші; $\rho_{\text{м}}$ – густина суміші.

$$Q = 4\pi(q \cdot R^2(\tau)), \quad (1.23)$$

де q – питомий тепловий потік до пари.

Для визначення q скористаємося інтегральним методом вирішення нестационарних задач теплопровідності [73]. Враховуючи рівняння, що описує умову нерозривності $\rho_{\text{м}} \cdot w(r) \cdot r^2 = \rho_{\text{м}} \cdot w \cdot R^2 = \text{const}$. Рівняння теплопровідності має вигляд

$$\frac{\partial T_{\text{м}}}{\partial \tau} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left[a_{\text{м}} \cdot r^2 \cdot \frac{\partial T_{\text{м}}}{\partial r} - w \cdot R^2 \cdot T_{\text{м}} \right]. \quad (1.24)$$

Для вирішення (1.24) введений параметр $\delta(\tau)$ [75, 76] – глибина проникнення, яка характеризує зміну в часі товщини прилеглого до парового об'єму шару рідини, в якому градієнт температури відмінний від нуля. Цей параметр не можна ототожнювати з товщиною нестационарного теплового

шару [73]. Враховуючи профіль температури в околиці парового шару в наближенні параболічної інтерполяції і інтегруючи (1.24) від R до $R + \delta$ отримаємо

$$\frac{d}{d\tau} \left[\frac{1}{3} \pi \rho_m c_m (T_m - T) (4R^2 \delta + R \delta^2) \right] = 4\pi (T_m - T) \lambda_m R^2 \left(\frac{2}{\delta} + \frac{1}{R} \right). \quad (1.25)$$

Ліва частина (1.25) характеризує зміну кількості теплоти в суміші в межах шару товщиною δ внаслідок теплообміну через міжфазну поверхню, а права частина - величину теплового потоку, що надходить від суміші до пари. Враховуючи на границі розділу суміш-пара умову $T(\tau) = T_p(\tau)$, отримаємо

$$q = \lambda_m (T_m - T) \left(\frac{2}{\delta} + \frac{1}{R} \right). \quad (1.26)$$

Рівняння (1.26) дозволяє визначити питомий тепловий потік від сировинної суміші до пари, якщо відомо значення $\delta(\tau)$.

Якщо зауважити

$$\frac{dH_m}{d\tau} = \frac{d}{d\tau} \left[\frac{1}{3} \pi \rho_m c_m (T_m - T) (4R^2 \delta + R \delta^2) \right], \quad (1.27)$$

то для $H_m = f(\delta)$ маємо:

$$H_m(\tau) = \frac{1}{3} \pi \rho_m c_m (T_m - T) (4R^2 \delta + R \delta^2). \quad (1.28)$$

Звідки визначимо

$$\delta = 2R \left[\left(1 + \frac{3H_m}{4\pi R^3 \rho_m c_m (T_m - T)} \right)^{0.5} - 1 \right]. \quad (1.29)$$

Температурне поле визначається при початкових і граничних умовах

$$T(r,0) = T_0 = const ; -\lambda_g \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 ; T_m(\tau) = T_{m0} . \quad (1.30)$$

Таким чином, теплова сторона завдання полягає у знаходженні температурного поля в області границі розділу відповідно до умов, що змінюються значенням температури пари T , δ і q , а динамічна сторона – в розв'язанні рівняння Релея-Плессета.

Результати розв'язку представлені на рис. 1.29-1.31

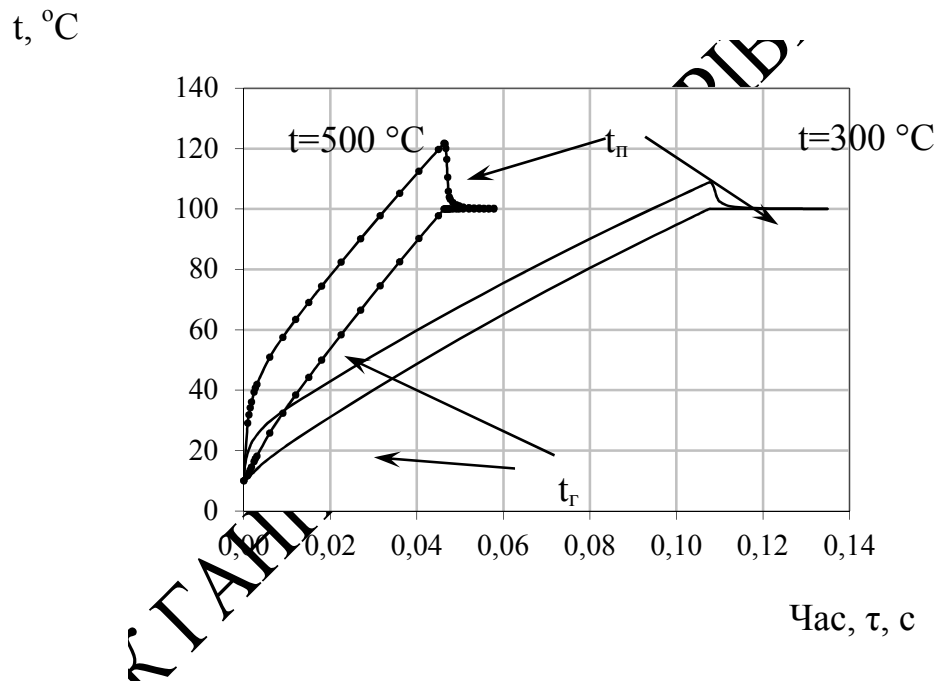


Рис. 1.29. Зміна температури газу в порі (t_r) та поверхні пори (t_p) при різних температурах нагріву

Приймаємо, що в початковий момент часу насичена водою гелеподібна сировинна суміш має температуру $t_0 = 15$ °С. В деякий момент часу вона у вигляді частинок потрапляє в газовий потік з температурою t . Для розрахунку використовуємо метод кінцевих різниць.

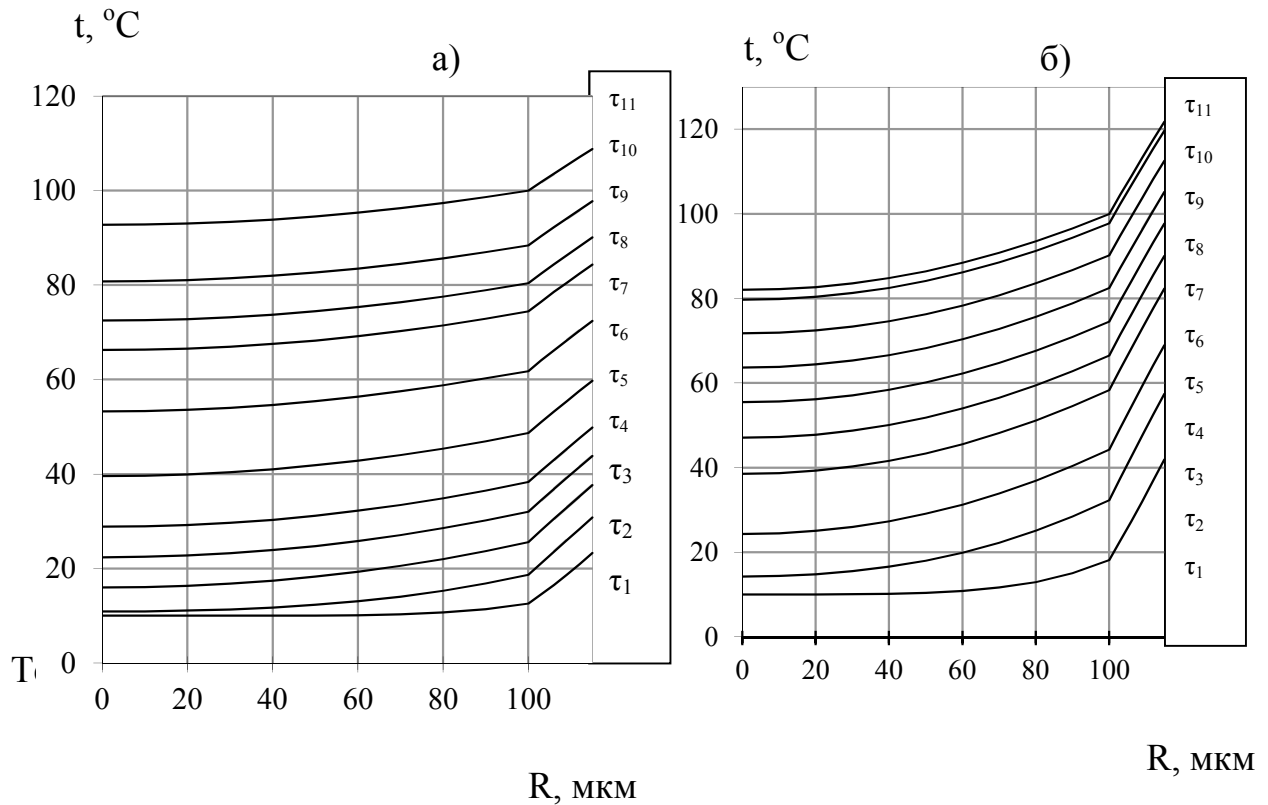


Рис. 1.30. Розподіл температури по перетину частки сировинної суміші при температурах $t=300$ °C (а) і 500 °C (б) в різні моменти часу τ_i : $\delta_{,m0} = 15$ мкм, $t_0 = 10$ °C; **а)** $\tau_1 = 0.002$ с; $\tau_3 = 0.014$ с; $\tau_5 = 0.028$ с; $\tau_7 = 0.056$ с; $\tau_9 = 0.08$ с; $\tau_{11} = 0.11$ с; **б)** $\tau_1 = 0.003$ с; $\tau_3 = 0.015$ с; $\tau_5 = 0.027$ с; $\tau_7 = 0.036$ с; $\tau_{10} = 0.046$ с

Нагрівання сировинної суміші супроводжується утворенням парового прошарку, при цьому радіус поверхні границі розділу суміш-пара R збільшується, що видно з рис. 1.30 (б). А швидкість росту парового шару, тобто швидкість зміни радіуса границі розділу суміш-пара w , буде на початку закипання води інтенсивно зростати, досягаючи свого максимуму, а потім поступово зменшуватися. З цього рисунку видно, що, наприклад, для температури газу 300 °C, максимум швидкості росту дорівнює $w^{\max} \approx 41$ мм/с.

Наведена модель розроблена на основі відомих базових рівнянь [72 – 75] і показує відповідність процесів, що відбуваються при спученні гелеподібної

сировинної суміші, але тільки в початковий період часу. У процесі нагрівання і спучення суміші її реологічні показники істотно змінюються. Сформований каркас поступово кристалізується. Відповідно змінюються всі теплофізичні характеристики, що входять до базових або модифікованих нами рівнянь.

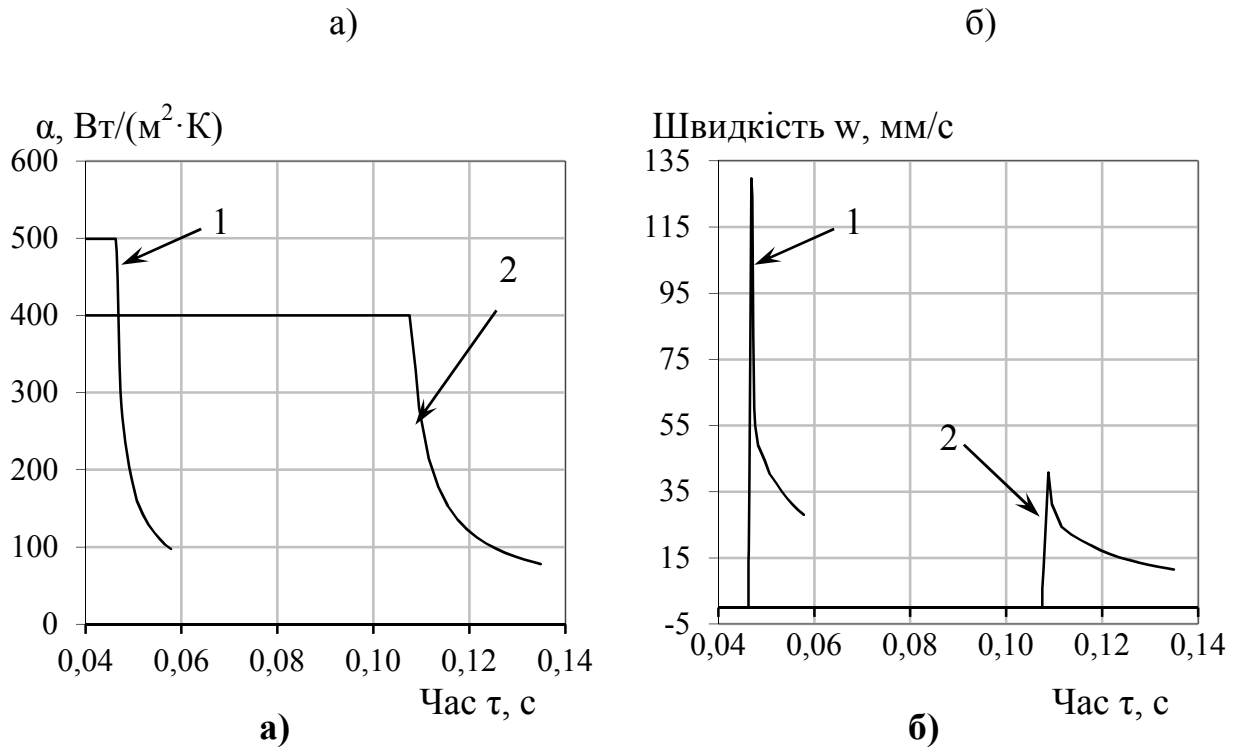


Рис. 1.31. Зміна в часі коефіцієнта тепловіддачі від газу до поверхні розділу фаз (а) і швидкості руху границі розділу суміш-пара (б) при різних температурах повітря: 1 – 500 °С, 2 – 300 °С

Отже, надалі необхідно вивчити приведені закономірності для застосування їх в нових розробках математичних моделей структуроутворення з прогнозуванням майбутніх теплофізичних властивостей отриманого матеріалу.

Висновки до розділу 1

1. Досліджено екологічний стан навколо ТЕС на прикладі Бурштинської теплової електричної станції, встановлено кількісний і якісний вплив викидів

на екологію Галицького району.

2. Отримано якісні та кількісні залежності розповсюдження забруднюючих речовин навколо БуТЕС.

3. Проаналізовано вплив викидів БуТЕС на здоров'я населення. Встановлено, що в зону ризику потрапляють 20 населених пунктів з загальною чисельністю мешканців - 23574 осіб. В зону з 6 кратним перевищенням ГДК потрапляють 6 населених пунктів з загальною чисельністю мешканців близько 6000 осіб. Проаналізовано зв'язок шкідливого впливу на хвороби населення.

4. Досліджено склад золи БуТЕС та встановлено можливість використання (утилізації) золи в технологіях виробництва пористих теплоізоляційних матеріалів на основі мінералів.

5. Визначено робочі складові компоненти золи, їх зв'язок з традиційним складом сировини для виробництва ТПМ шляхом термічного спучення.

6. Проаналізовано основні закономірності зміни теплопровідності складної пористої гетерогенної системи. Показано, що теплопровідність пористого матеріалу є складною функцією, яка залежить як від властивостей пористої матриці (питома поверхня, форма і розмір пор, пористість), так і від фізико-механічних властивостей сировинного матеріалу (з урахуванням золи).

7. Виконано оцінку вкладу різних складових теплопровідності в коефіцієнт теплопровідності пористого матеріалу в залежності від температурного режиму.

8. Запропоновано базову математичну модель оцінки розміру пор, на основі якої належить розробити методику керованого структуроутворення з прогнозованими теплофізичними властивостями.

9. Наукові результати розділу 1 висвітлено в опублікованих матеріалах автора [56,79-82].

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА РОЗРОБКА СПОСОБІВ УТИЛІЗАЦІЇ ЗОЛИ БУТЕС В ТЕПЛОТЕХНОЛОГІЯХ

В даному розділі вивчається можливість утилізації золи БуТЕС та її використання в якості основного матеріалу у виробництві пористих теплоізоляційних структур різного призначення для будівництва та теплоізоляції теплотехнічного обладнання. Питання розглядається в найбільш важливих аспектах – екологічної проблеми регіону, позиції держави в даному питанні, проблеми будівельної індустрії, енергогенеруючих компаній та шляхів практичного рішення задач. Очевидно, що знову слід розглядати не як відходи виробництва, а як вторинний ресурс сировину будівельної індустрії. Отже слід створити умови для організації переробної промисловості. Прикладом в цьому питанні може бути Китай, в енергетиці якого питома вага вугілля складає 78 %. З урахуванням масштабів енергетики та виробництва в цілому, утилізація та переробка золи в КНР є однією з пріоритетних задач.

В 1990 році європейськими виробниками електроенергії була заснована Європейська Асоціація продуктів спалювання вугілля (ЄСОВА) з метою пошуку шляхів вигідного і високоякісного використання золи. Сьогодні асоціація включає 18 повноправних членів від 11 європейських країн і тісно співпрацює з суміжними асоціаціями на інших континентах. Американська Асоціація вугільної золи (АСАА), Канадська галузева промисловість з переробки вугільної золи (CIRCA), Центр утилізації вугілля в Японії (CCUJ) і Національне правління вугільної золи Ізраїлю (NCAB) - приєднані члени ЄСОВА. Члени ЄСОВА розглядають вироблену на вугільних електростанціях золу як цінну сировину і будівельний матеріал, які можуть використовуватися без шкоди навколишньому середовищу.

Отже враховуючи те, що значну частку в паливному балансі України складає вугілля, слід використовувати досвід зазначених країн та дослідити

можливість утилізації золи з урахуванням специфічних особливостей даного продукту.

2.1. Методи досліджень

В дослідженнях в якості компонента сировинної суміші використовувалася зола БуТЕС з електрофільтрів та золовідвалів, яку отримували при спалюванні проектної марки вугілля «Г» Львівсько-Волинського басейну калорійністю 4950 ккал/кг, зольністю 26,7% і вологістю 11%; та інших вітчизняних марок «Г», «ГЖСШ», «Д», «ДГСШ», «Ж» з середньою нижчою теплотою згорання 4900 ккал/кг з середньою зольністю вугілля на робочу масу 25 % та вологістю 10,0%.

2.1.1 Дослідження хімічного складу, фізико-механічних і якісних показників золи

Дослідження хімічного складу, фізико-механічних і якісних показників золи – відходів виробництва Бурштинської ТЕС проводилися з метою вивчення можливості використання її в якості сировини для виробництва будівельних матеріалів. За стандартними сучасними методиками визначено основні характеристики золи: хімічний та фазово-мінералогічний склад, фізико-механічні властивості, питома активність радіонуклідів.

Аналіз випробувань золи-виносу Бурштинської ТЕС.
Гранулометричний склад золи-виносу, її питома поверхня визначалися відповідно до нормативних і методичних вимог ДСТУ Б В. 2.7-205:2009, ДСТУ Б В. 2.7-188:2009, ДСТУ Б В. 2.7-232-2010. Хімічний аналіз золи проводився з метою оцінки вмісту основних компонентів: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , Na_2O і K_2O . Втрати при прожарюванні (ВПП), FeO , TiO_2 , P_2O_5 , MnO , Cr_2O_3 визначалися відповідно до ДСТУ Б В. 2.7-72-98.

Аналіз гранулометричного складу золи. Гранулометричний склад золи визначався шляхом розсіву на стандартному наборі сит для інертних матеріалів, потім на контрольному ситі для цементів (№008) і додатковому (№004). Результати досліджень приведені у таблиці 2.1. За результатами досліджень можна зробити висновок: більше 90 % часточок золи-виносу Бурштинської ТЕС має загальну питому поверхню 4390 см²/г (не розсіяної на фракції) і відповідно до [36] її відносять до дрібнодисперсної (більше 4000 см²/г). Питома поверхня пилоподібної фракції, що пройшла скрізь сито 0,04 мм склала 4840 см²/г.

Хімічний склад золи (табл. 2.2, 2.3). Оксид заліза(II) визначався кислотним розкладанням проби в потоці CO₂ (карбон(IV) оксиду), з подальшим титруванням калієвою сіллю манганової кислоти (Potassium manganate(VII), KMnO₄). Визначення TiO₂, P₂O₅, MnO, Cr₂O₃ проводилося фотоколориметричним методом з побудовою градувальних графіків за стандартними речовинами. Визначення вмісту SiO₂ (силіцій(IV) оксиду), SO₃ (сульфур(VI) оксиду) та втрати при прожарюванні визначалися ваговим методом за різницею маси проби до і після прожарювання при різних температурах.

КОШЛАК ГАННА ВОЛОДИМИРІВНА ФНТМШ

КОШТАКІ ТА ЦІНИ НА ВОДИ ТА ЕЛЕКТРИЧНІСТЬ

Таблиця 2.1

Зерновий склад і питома поверхня золи-виносу

Загальна поверхня, см ² /г	Зерновий склад										Питома поверхня золи, що пройшла крізь сито 0,04, см ² /г	
	Залишки на ситі	Розмір фракцій, мм										
		Більше 5,0	2,5-5,0	1,25-2,5	0,63-1,25	0,3-0,63	0,16-0,315	0,08-0,16	0,04-0,08	менше 0,04		
4390	-	0,13	0,05	0,04	0,29	2,32	2,9	3,84	90,43		4840	
	Частковий, %											
	Повний, %	-	0,13	0,15	0,24	0,48	2,80	5,82	9,5	100,00		

Середній вміст складових компонентів золи-виносу Бурштинської ТЕС

Речовина	Формула	Вміст, %
Силіцій(IV) оксид	SiO ₂	52,17
Алюміній(III) оксид	Al ₂ O ₃	16,9
Феррум(III) оксид	Fe ₂ O ₃	7,16
Магній(II) оксид	MgO	2,15
Кальцій(II) оксид	CaO	16,0
Манган(II) оксид	MnO	0,1
Титан (IV) оксид	TiO ₂	0,8
Сульфур(VI) оксид	SO ₃	1,0
Фосфор(V) оксид	P ₂ O ₅	0,02
Калій оксид	K ₂ O	2,0
Натрій оксид	Na ₂ O	0,7
Карбон вільний	C _в	5,6
Вода	H ₂ O	0,2
Втрати при прожарюванні (при t = 950 °C)	-	5,19

За даними хімічного складу золи (табл. 2.2–2.3) здійснювалася оцінка якості розрахунковим шляхом з визначенням модуля основності, силікатного модуля та коефіцієнта якості (табл. 2.4). Для золи-виносу БуТЕС модуль основності $M_o = 0,3$; силікатний модуль $M_c = 2,16$; коефіцієнт якості $K_y = 0,66$. Для золи з золовідвалу – модуль основності $M_o = 0,1$, силікатний модуль $M_c = 1,32$; коефіцієнт якості $K_y = 0,63$.

В роботі [84] проведено аналіз хімічного складу золошлакових відходів Бурштинської ТЕС у золовідвалі №2 та встановлено хімічний склад золи у

процентному співвідношенні (%): SiO_2 – 46,12; Al_2O_3 – 18,0; Fe_2O_3 – 22,17; CaO – 4,0; MgO – 1,46; RO_2 – 2,10; TiO_2 – 1,78; Mn_3O_4 – 0,14.

Таблиця 2.3

**Середній вміст складових компонентів золи з золовідвалу №3
Бурштинської ТЕС**

Речовина	Формула	Вміст, %
Силіцій(IV) оксид	SiO_2	52,08
Алюміній(III) оксид	Al_2O_3	26,58
Ферум(III) оксид	Fe_2O_3	13,0
Магній(II) оксид	MgO	2,4
Кальцій(II) оксид	CaO	4,13
Манган(II,III) оксид	Mn_3O_4	0,3
Титан (IV) оксид	TiO_2	0,84
Хром(III) оксид	Cr_2O_3	0,003
Сульфур(VI) оксид	SO_3	0,38
Фосфор(V) оксид	P_2O_5	0,23
Калій оксид	K_2O	1,5
Натрій оксид	Na_2O	0,5
Вода зв'язана	H_2O	0,2
Карбон(IV) оксид	CO_2	0,33
Втрати при прожарюванні (при $t = 950$ °C)	-	3,77

Відповідно до [36] золу по показнику основності відносять до понад кислих ($M_o < 0,6$). Силікатна активність проявляється через наявність у складі золи силікатних мінералів, які підвищують температуру розплаву та впливають на реологічні властивості системи.

Показники якості золи

Показник	Розрахункова формула
Модуль основності, M_o	$M_o = \frac{CaO + MgO + K_2O + Na_2O}{SiO_2 + Al_2O_3}$
Модуль силікатний, M_c	$M_c = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + \sum Fe_2O_3}$
Коефіцієнт якості, $K_{я}$	$K_{я} = \frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2 + TiO_2}$

Компоненти плавня $Al_2O_3 + \sum Fe_2O_3$ сприяють утворенню розплаву при нижчих температурах. Гідравлічна активність оцінюється коефіцієнтом якості. У чисельнику формули стоять оксиди, що підвищують гідравлічну активність, в знаменнику – що знижують її. Отже, чим вище коефіцієнт якості, тим вище гідравлічна активність. Для даної проби коефіцієнт якості $K_{як} < 1$, зола має низьку гідравлічну активність. Вміст вільного кальцію оксиду в пробі досягає 1,28 %. Тому її відносять до приховано-активних.

Таблиця 2.5

Зольність і вміст зв'язаної води в пробі золи

Показники	Результати досліджень				
Температура, °С	460	530	600	817	950
Втрати маси при прожарюванні, %	4,35	4,8	5,1	5,3	5,2
Вміст зв'язаної води, %	2,2				
Зольність, %	94,7				

Визначення вмісту карбону і зв'язаної води здійснювалося згідно ДСТУ Б В. 2.7-72-98. Втрата маси при прожарюванні проб вимірювалася при температурах 460 – 530 °С (видалення зв'язаної води); 600 °С (видалення

зв'язаної води і згоряння вуглецю); 815°C (вигоряння залишкового вугілля), 950°C (табл.2.5).

2.1.2. Термічний аналіз сировинної суміші

Диференціально-термічні дослідження виконувалися на дериватографі Термоскан 2. Прилад дозволяє проводити виміри температури, теплоти процесів і величини втрати ваги зразка при нагріванні з постійною швидкістю в процесах кристалізації, випаровування, поліморфних перетворень, плавлення, розкладання і хімічних реакціях. Нагрів зразків проводився в атмосфері повітря при швидкості нагріву зразків 5,0 °C/хв. Робочий діапазон температур від 25 до 1000°C.

2.1.3. Дослідження теплофізичних властивостей ПТМ

Істинна пористість визначалася розрахунковим методом використовуючи значення щільності та об'ємної маси матеріалу [85]. Відкриту пористість матеріалу визначали за допомогою фотоелектронної установки, яка складалася з мікроскопа МБС-2, фотемножника та електронного приладу для перерахунку ПС 10000. Поверхню зразка шліфували і фарбували білою емаллю і вкривали дрібнодисперсною сажею. Потім сажу змивали з поверхні зразка водою. При цьому внутрішні поверхні пор зафарбовувалися в чорний колір, а поверхні стінок – білий. Принцип роботи установки полягав у визначенні світлового потоку, який відбивається від поверхні шліфу. За тарувальним графіком визначали загальну пористість матеріалу та розмір пори. Закриту пористість визначали за показниками істинної та відкритої пористості. Пористість отриманих зразків коливалася від 30 до 96 %.

Теплопровідність досліджуваних зразків вимірювали методом динамічної калориметрії на вимірнику теплопровідності ИТ - λ – 400 (рис. 2.1). Дослідження проводилося при монотонному нагріві зразка в адіабатичному

режимі. Вимірювач калібрували за допомогою вимірювання теплопровідності еталонних зразків кварцу та міді.



Зразок ТПМ для вимірювання теплопровідності: $D=15$ мм; $h=5$ мм.



Рис. 2.2. Вимірювач теплопровідності ИТ - $\lambda - 400$

Зразки у формі плоского циліндра товщиною 5 мм і діаметром 15 мм містилися в прилад і піддавалися температурному впливу від 200 до 700°C. У цьому діапазоні температур визначалася теплопровідність матеріалу за стандартною методикою, викладеною в інструкції для експлуатації приладу [86].

Теплопровідність досліджуваних зразків розраховували за формулою

$$\lambda = \frac{h}{R_s} \quad (2.1)$$

де λ – теплопровідність; h – товщина зразка; R_s – тепловий опір.

Для підвищення точності вимірювання теплопровідність кожного зразка вимірювали три рази з подальшим усередненням результатів. Похибка вимірювання складала 4 – 5 %.

Експериментальне значення теплопровідності зразків змінювалося від 0,04 до 1,3 Вт/м К.

Дослідження міцності зразків на стискання. Міцність на стиск матеріалів визначали за стандартними методиками [85]. Для визначення міцності на стиск випилювали куби з розміром ребра 5 та 10 см. Зразки висушували до постійної маси при температурі 105 – 110 °С. Куби випробували на пресі. Отримане при випробуванні максимальне зусилля приймали за величину руйнівного навантаження на зразок. Значення міцності на стиск знаходилося в інтервалі 0,3 – 8 МПа.

Водопоглинання. Для визначення водопоглинання виготовляли зразки розмірами 100×100 мм з товщиною виробу. Зразок висушували до постійної маси та занурювали у воду з температурою 20 °С, покривали сіткою та встановлювали зверху наважку та витримували протягом двадцяти чотирьох годин. Перші три години половина товщини зразка перебувала під водою, а після весь час повністю у воді. Після дослідження зразок обтирали тканиною, зважували на вагах. Водопоглинання W , % розраховували за формулою

$$W = \frac{m_1 - m}{m} \cdot 100, \quad (2.2)$$

де m – маса сухого зразка, г;

m_1 – маса, насиченого водою зразка, г.

Водопоглинання в досліджах змінювалося від 1 до 18 %.

2.1.4. Визначення вмісту важких металів

Дослідження зразків проб на вміст важких металів проводився за стандартними методиками згідно ГОСТу 26483-85, ГОСТ 26490-85, ГОСТ 24281-80, ГОСТ 24849-81 [87, 88]. Вимірювання важких металів (плюмбум, кадмій, манган, цинк, кобальт, нікол, купрум) у підгрунтових водах, інфільтраційних водах золовідвалу і ґрунті виконувалося атомно-абсорбційним

методом шляхом полум'яної атомізації з використанням спектрофотометра ААС "115"М1 із порожнистою лампою для відповідних металів. В основу методу покладено закон світлопоглинання, який пов'язує адсорбційність (оптичну густину) атомної пари з концентрацією елемента, який підлягає дослідженню. Принцип атомізації полягав у переведенні проби у газоподібний атомний стан при введенні її у полум'я. Як джерело випромінювання застосовувалась лампа з порожнистим катодом з аналізованого металу. Температура повітряно-ацетиленового полум'я при якому досягається атомізація проби відповідала 2700 °С. В цьому температурному інтервалі більше ніж 90% атомів знаходиться у незбудженому стані. Вміст елементів визначали за відповідним калібрувальними графіками.

Визначення вмісту радіонуклідів в зразках проб золи з золівідвалів виконували в лабораторних умовах гамма-спектрометричним методом за методикою [89]. Радіометричні спостереження золівідвалів проводили на рівні ґрунту та на висоті 1 м над поверхнею згідно методики [90]. Відносна похибка вимірювання була в межах не більше $\pm 30\%$ при довірчій імовірності 0,95. Експозиційна доза випромінювання вимірювалась за допомогою дозиметра-радіометра МКС-05 ТЕРРА-Н. Усередненні значення частки активності радіонуклідів на золівідвалах БуТЕС незначно відрізняються від раніше опублікованих матеріалів [91] і склали, %: ^{40}K – 75%; ^{238}U – 10%; ^{226}Ra – 10%; ^{232}Th – 7,0%; сумарна активність $\Sigma A=880$ Бк/кг, дозовий еквівалент доквілля $P_E=0,17$ мкЗв/год. Радіаційну безпеку використання будівельних виробів оцінювали згідно ГОСТ 30108-94 «Матеріали і вироби будівельні».

2.1.5. Дослідження властивостей пористого золобетону

Дослідження фізико-механічних і якісних показників золобетонів виконували за стандартними методиками (табл. 2.6).

Стандартні методики

Найменування показника	Метод дослідження
1	2
Щільність та міцність золоцементного бетону	ГОСТ 10181.2-81; ГОСТ 10180-90
Цементи. Методи визначення нормальної густини, строків тужавлення та рівномірності зміни об'єму.	ДСТУ Б В.2.7-185:2009
Заповнювачі пористі неорганічні для будівельних робіт. Методи випробувань	ДСТУ Б В.2.7-264: 2011
Термін тужавіння цементного тіста	ГОСТ 26798.1-96.

2.2. Фізико-хімічні та теплофізичні процеси формування сировинних технологічних сумішей на основі золи

Використання золи в чистому вигляді в багатьох випадках ускладнюється через негативний вплив СаО (кальцій(II) оксиду), який присутній у вільній формі в стані перепалу. Гідратація частинок СаО, часто покритих склоподібною оболонкою, призводить до розтріскування і руйнування затверділого матеріалу. Нейтралізувати негативний вплив СаО можливо різними способами: фізичними, хімічними, а також за рахунок спільного використання з цементом. Позитивний ефект в останньому випадку буде спостерігатися як за рахунок ефекту розведення, так і ефекту стримування деструктивних явищ міцним цементним каменем. В нашій роботі застосовувалося обидва методи. Оскільки кальцію оксиду (СаО) в золі БуТЕС не багато (\approx до 4%), кожен з методів може бути доцільним.

Найбільшого поширення для усунення деструктивних явищ при твердінні золи знаходять добавки кальцій хлориду (CaCl_2) або інших хлоридів. Для

виробництва ПТМ для інтенсифікації газовиділення необхідна присутність луку NaOH, який може утворитися в результаті обмінних реакцій. В наших технологіях луки можуть додаватися в сировинну суміш як окрема складова при цьому можливе також і його поступове утворення в проміжних хімічних реакціях в сировинній суміші на основі золи. Що дозволило б контролювати хімічні перетворення на стадії спучування. Утворення нових сполук сприятиме швидшому набору пластичності суміші та її ранньому твердінню. Саме ці властивості можуть бути основою керованого процесу для формування заданої структури, що (як позначено в першому розділі) і є метою даного дослідження.

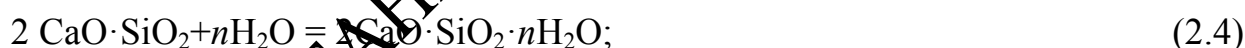
Отже при взаємодії зазначених хімічних сполук прискорюється гідратація CaO, а також процес утворення гідратів суміші.

Складні фізико-хімічні та хімічні процеси при взаємодії клінкерних мінералів з водою відбуваються за наступними рівняннями:

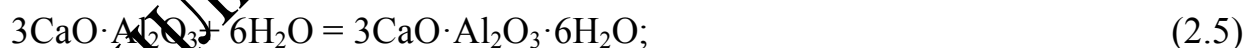
– гідроліз трикальцієвого силікату C_3S



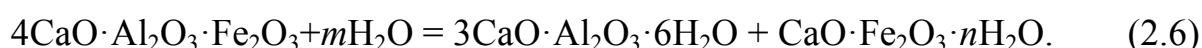
– гідратація дикальцієвого силікату C_2S



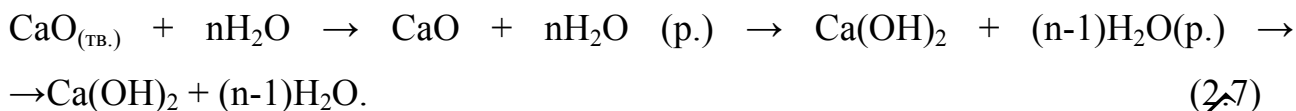
– гідратація трикальцієвого алюмінату C_3A



– гідроліз тетракальцієвого (чотирикальцієвого) алюмофериту C_4AF



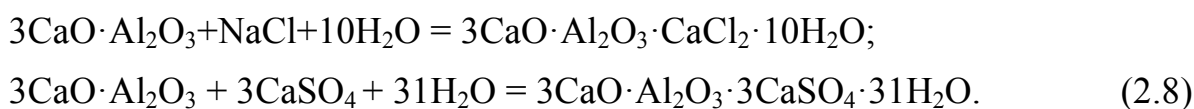
Присутність в системі сполуки CaO, що знаходиться у вільному стані впливає на властивості міцності кінцевого виробу. В процесі гідратації з CaO відбуваються перетворення за схемою:



Якщо процес відбувається при відсутності надлишку води, то Ca(OH)₂ швидко кристалізується і всередині часточок утвореної сполуки з'являється підвищена внутрішня напруга, що призводить до розтріскування суміші. З метою усунення деструктивних явищ в цементі в суміш вводять хімічні добавки.

Сполуки, що сприяють підвищенню розчинності, прискорюють процес спучення та утворюють з CaO розчинні сполуки: NaCl, CaCl₂, MgCl₂, NH₄Cl, Ca(NO₃)₂. Добавки, що уповільнюють активність CaO та утворюють важкорозчинні сполуки на його поверхні, які перешкоджають доступу води: CaSO₄ · 2H₂O, Na₂SO₄. Хімічні добавки реагують з мінералами, що входять до складу цементу, утворюючи при цьому комплексні з'єднання: кальцій гідросульфоалюмінати та гідрохлоралюмінати 3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·nH₂O, 3CaO·Al₂O₃·nCaCl₂·mH₂O. Ці сполуки викликають збільшення активної поверхні цементних зерен, швидкість взаємодії цементу з водою, зміцнюють цементний камінь.

Механізм взаємодії CaO золи в присутності портландцементного клінкеру відбувається за обмінними реакціями:

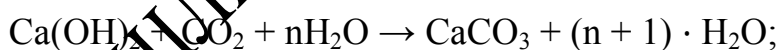


Від хіміко-мінералогічного складу цементного клінкеру залежать показники міцності золівмісного бетону. У ранньому віці росту міцності

бетону сприяє підвищений вміст у клінкері лугів, які прискорюють хімічну взаємодію золи й цементу [92]. Для активації золи з метою використання в цементних системах може бути використані добавки, наприклад, CaCl_2 та CaSO_4 [93,94]. Додавання натрій хлориду (NaCl) в цементну суміш у кількості 1,2 – 1,5 % сприяє процесам гідратації CaO [95].

У. А. Аяпов [96] запропонував введення в суміш натрій сульфату (Na_2SO_4), який впливає на процеси структуроутворення у системі вапняно-зольного в'язучого. Наявність у системі підвищеного вмісту Al_2O_3 (18 – 24 мас.%), сприяє зміщенню іонної рівноваги в бік утворення важкорозчинного еtringіту - кальцій гідросульфолюмінату ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). При цьому забезпечується підвищення лужного середовища за рахунок утворення у системі натрій гідроксиду (NaOH), який підсилює ефект сульфатно-лужної активації золи, а саме деструкції Si-O-Al зв'язків, тоді як кристали еtringіту сприяють руйнуванню колоїдної плівки гелю $\text{Si}(\text{OH})_4$ та $\text{Al}(\text{OH})_3$ і на поверхні зерен золи створюються умови для прискореної хімічної реакції, які підсилюються при тепловологій обробці.

В результаті обмінних реакцій, що відбуваються між натрій сульфатом і продуктами гідратації цементу, утворюється додаткова кількість кристалогідрат сульфату – гіпсу ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) та лугу NaOH . При тужавінні портландцементу на повітрі відбувається процес карбонізації за рахунок карбон(IV) оксиду (CO_2) (концентрацією 0,03%)



(кристал)

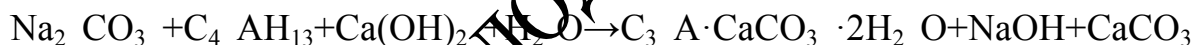


Динатрій тріоксокарбонат (Na_2CO_3) в першу чергу взаємодіє з гіпсом, тому що він є найбільш розчинним продуктом гідратації цементу, а під дією NaOH його розчинність значно підвищується:



Добре розчинний у воді натрій сульфат знову взаємодіє з кальцій оксидом, утворюючи гіпс і лугу.

Підвищити водонепроникність цементного каменю найбільш простим методом можливо при введенні добавок солей-електролітів, в присутності яких утворюються додаткові кристалогідрати. Солі - електроліти (наприклад NaNO_3 , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , розчиняючись у воді, глибоко проникають у структуру бетону і вступають в реакцію зі складовими частинами продуктів тверднення цементного каменю. Використання солей, призводить до взаємодії їх зі складовими цементного каменю з утворенням Aft і AFm фаз та гідросилікатів. Механізм дії Na_2CO_3 (динатрій тріоксокарбонату) можна представити як його реакцію з кальцій гідроалюмінатом в присутності кальцій гідроксиду з наступним утворенням двох важкорозчинних продуктів, один з яких представлений подвійною сіллю:



Також можлива проста обмінна реакція: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{NaOH}$.

Карбонізація відбувається в поверхневому шарі. При цьому утворений CaCO_3 збільшується в об'ємі, що сприяє зміцненню зовнішньої поверхні бетону. Поступово в системі активуються процеси поверхневого самоущільнення з самовільним сповільненням явища карбонізації завдяки утворенню щільної поверхні, яка перешкоджає доступу CO_2 (карбону(IV) оксиду), що входить до складу повітря, в глибинні шари.

У зв'язку з тим, що в золі міститься до 61 % алюмосилікатної склофази, в золо-цементних композиціях будуть відбуватися подібні реакції взаємодії з Na_2SO_4 (натрій сульфатом). Це безумовно є позитивним моментом, оскільки теоретично ми маємо можливість впливати на кінетичні параметри процесу спучування. Крім того, карбонізована усадка, що виникає в процесі

експлуатації виробів, дозволить частково компенсувати власні деформації розширення за рахунок гасіння вільного вапна.

2.3. Диференційно-термічний аналіз спучення сировинної суміші

2.3.1. Опис лабораторного обладнання. Для досліджень процесів, які відбуваються в сировинній суміші при нагріванні (спученні), розроблено дослідний комплекс (рис.2.3) програмного формування лінійного за часом закону зміни температури у зразку (сировинна суміш), який знаходиться в дослідній касеті.

В дослідному комплексі використовуються хромель-алюмелеві термопари, за допомогою яких визначали робочий діапазон вимірювання температур. Дослідження виконувалися при наступних умовах:

- діапазон температур 25 - 1000 °С;
- швидкість нагрівання 1 – 20 °С/хвилину;
- маса зразків в касеті 0,5 – 40 мг.

а)

б)

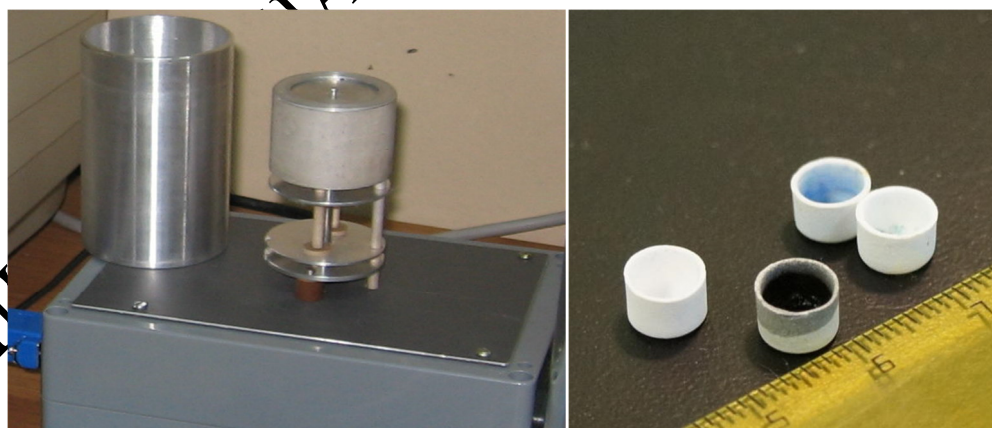


Рис.2.3. Дослідний комплекс ДТА (а), касети для зразків (б)

Спосіб дослідження реалізовано в даному апараті за допомогою комбінування диференціально-термічного методу аналізу з ідентифікацією

речовини, що знаходиться в касеті. Ідентифікація відбувається за температурами:

- фазових перетворень, таких як кипіння, плавлення, поліморфні переходи та ін.;
- термічного розкладання речовин;
- функціональних залежностей фізичних величин.

Керування приладом, температурним режимом, збором даних та їх обробкою здійснювали за допомогою спеціальної програми "Thermoscan" (входить у комплект поставки; вимога до операційної системи Windows 98 і вище).

2.3.2. ДТА процесів спучення сировинної суміші на основі золи. Перш за все слід дослідити явища, які відбуваються при нагріванні розробленої нами раніше [56, 57, 60, 62, 97] сировинної суміші при додаванні до її складу золи БуТЕС. На основі встановлених закономірностей протікання хімічних та теплофізичних процесів можна вирішувати задачу оптимізації складу суміші та термічних режимів.

В процесі формування пористої структури, при нагріванні та спучуванні, агентами пороутворення є водяна пара, CO_2 (карбон(IV) оксид), водень. Кожен з них відіграє певну роль в формуванні структури матеріалу в визначений момент часу. Тому на першому етапі досліджень ставилось завдання дослідження умов виділення зазначених газів, що дасть можливість визначити кількісно склад сировинної суміші та основні технологічні режими. Рецептūra нової сировинної суміші складається із компонентів раніше запропонованих нами сировинних сумішей [52, 54, 56, 62, 97 – 98] з додаванням сполук, представлених в п. 2.2. Сполуки вводились окремо, потім проводили дослідження для виявлення можливостей заміщення їх золою в певній кількості.

На кривих ДТА гідратованої суміші на основі золи, портландцементу, силікату зафіксовано чотири ендотермічних ефекти, які супроводжувалися зменшенням маси (рис. 2.4, 2.5).

Усі ендоефекти, як показує диференційно - термічний аналіз, пов'язані з втратою маси в досить широкому діапазоні температур. Значний ендоефект спостерігався при температурах 50 – 250°C з екстремумом від 115 °С до 123 °С і пов'язаний з видаленням адсорбованої води з гелеподібних продуктів гідратації, таких як кальцій гідросилікати типу CSH (I), а також кристалізаційної води з кальцій гідросульфоалюмінатами AFt - фази.

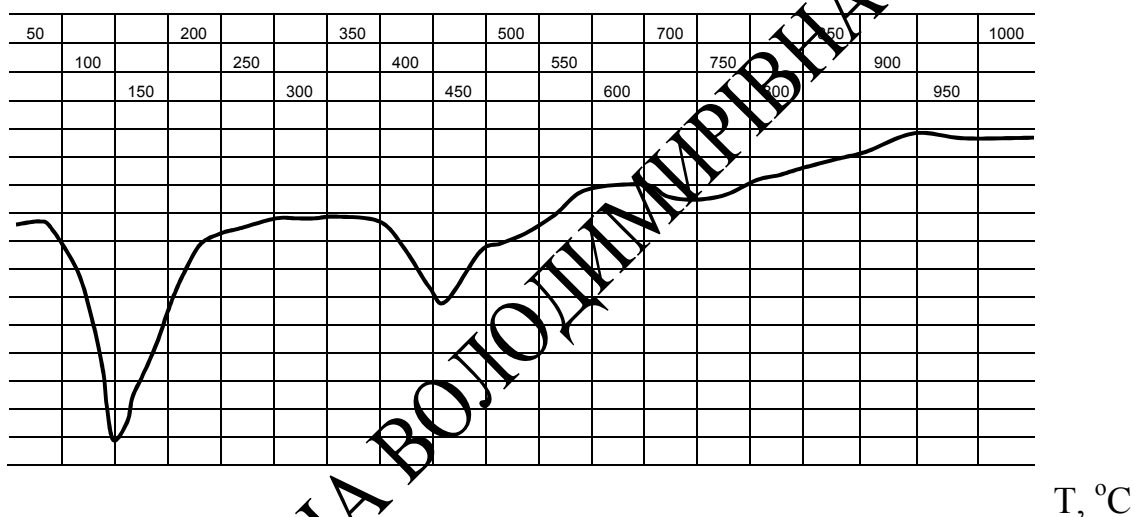
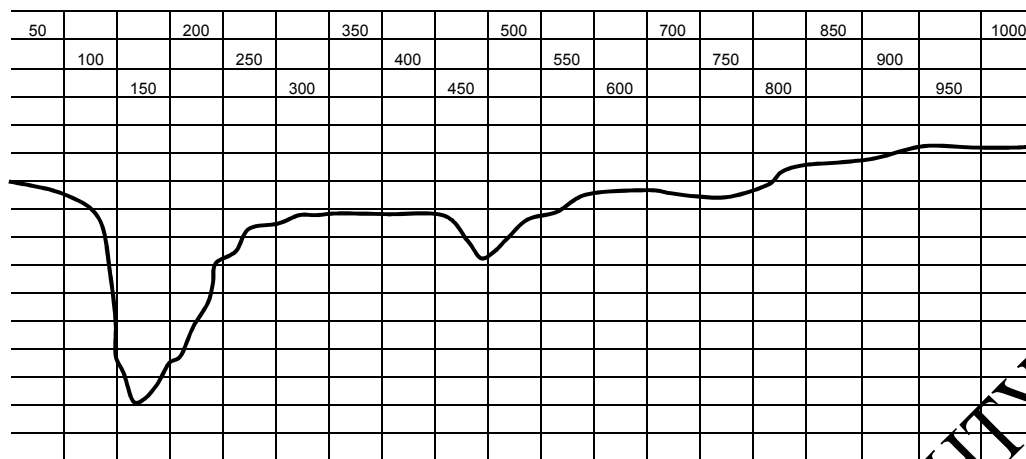


Рис.2.4. ДТА спровинної суміші [80] з додаванням 70 мас. частин золи БуТЕС та 5 мас. частин портландцементу

Наступний ендотермічний ефект, який зафіксовано в діапазоні температур 370 – 420 °С, характеризує процес дегідратації кальцій гідроксиду за схемою: $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$. Незначні ендоефекти при 652 та 780 °С пов'язані з процесами розкладання кальцій гідросилікату (CSH (II)), а також декарбонізацією кальциту. В області температур близьких до 930 °С невеликий екзоэффект спричинений кристалізацією тоберморітоподібного гелю (C-S-H) в волластоніт ($\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$).

На рис. 2.5 показана крива ДТА суміші з меншим вмістом золи.



T, °C

Рис.2.5. ДТА сировинної суміші [80] з додаванням 20 мас. частин золи БуТЕС та 20 мас. частин портландцементу

Виходячи з аналізу ендотермічних процесів, що відбуваються при спученні, ми очікували на деякі відмінності від діаграми рис. 2.4. Дійсно, як впливає з графіку рис.2.5, при зменшеному кількісному співвідношенні хімічних сполук в суміші, за рахунок частки золи, не змінюються якісно процеси спучення, проте енергетичні характеристики стають суттєво іншими.

Всі ендоефекти збільшуються і незначно розтягуються в сторону високих температур. На нашу думку, це пов'язано з тим, що відбуваються активно процеси гідратації клінкерних мінералів цементу з накопиченням великої кількості новоутворень в умовах зростання ступеня їх закристалізованості. Загальна диференціальна втрата маси зразка в інтервалі температур 25 1000 °C складала – 23 %.

Отже, чи можна замінити в базовій сировинній суміші кремнеземистий матеріал золою БуТЕС? Для аналізу цього припущення виконувалися дослідження з золою (рис.2.6). Хімічні сполуки, які містить зола в достатній кількості, сприятимуть реалізації основних реакцій газовиділення, що показані вище.

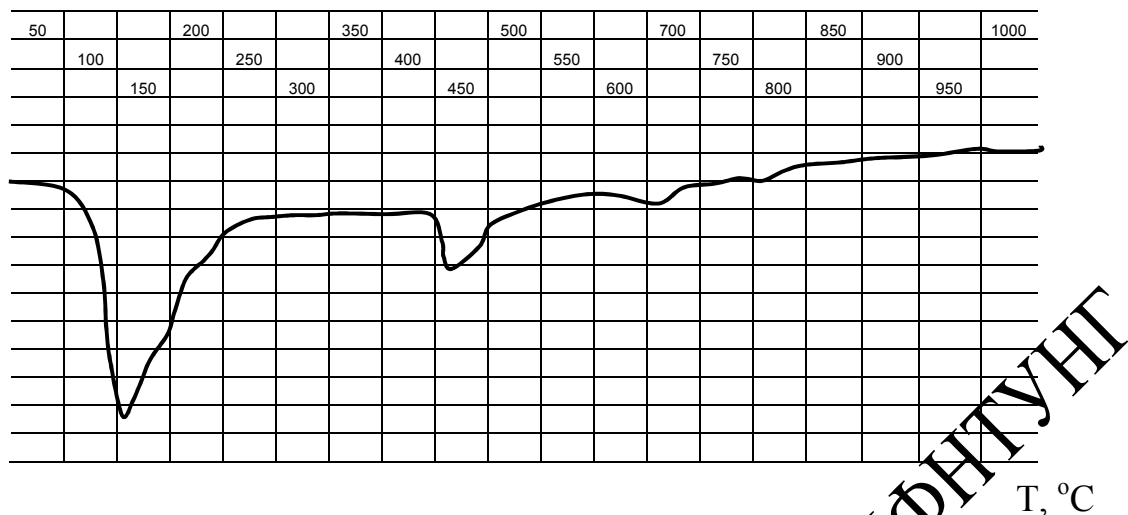


Рис.2.6. ДТА золи БуТЕС (80%) та портландцементу (20%)

Дериватограми Бурштинської золи, представлені на рис. 2.6, 2.7, на яких проявляються всі перераховані вище ендотермічні ефекти. Однак за величиною і температурними інтервалами своїх максимумів вони відрізняються від попередніх. Так на графіках ДТА золи та суміші золи (80 мас. частин) та портландцементу (20 мас. частин) спостерігається два чітко виражених ендотермічних ефекти. Температурний діапазон 112 та 416 °C (рис. 2.6).

Перший ефект можна віднести як до процесів видалення адсорбційної води з кальцій гідросилікатів, так і до початку стадії зневоднення кальцій гідросульфоалюмінатів. Другий ендотермічний ефект пов'язаний з дегідратацією кальцій оксид (CaO , вапна), що утворився внаслідок гасіння вільного CaO золи. Невеликий ендотермічний ефект при температурі 680 °C спостерігається при розкладанні кальцій гідросилікату CSH (II) , а ендоефект при 730 °C обумовлений дисоціацією невеликих кількостей Ca_2CO_3 (кальцій карбонату).

На ДТА рис.2.7 зберігаються основні ендотермічні ефекти, подібні до тих, які відбуваються у чистому цементі і з плином часу зміщуються в бік більш високих температур. Це також пов'язано з більш повною гідратацією та накопиченням гідросилікатів і кальцій гідросульфоалюмінатів.

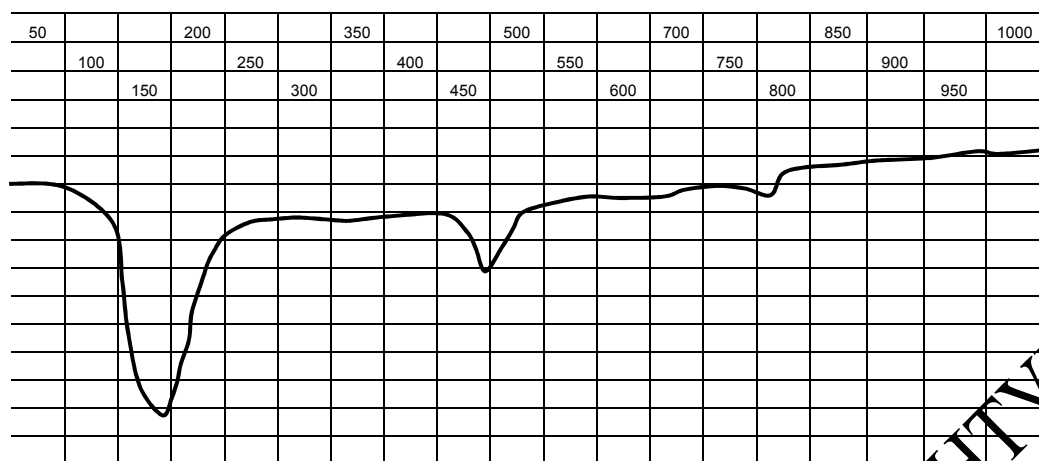


Рис.2.7. ДТА золи БуТЕС (20%) та портландцементу (80%)

T, °C

Одним з характерних моментів твердіння зольного зразку є поява ендотермічного ефекту при 110 °С. Цей ефект ідентифікується розкладанням $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$, а також гексагональної фази C_4AH_{13} . Ендотермічний ефект при 750 °С характеризує активацію процесів дисоціації $CaCO_3$ (кальцій карбонату).

Малопомітний екзотермічний ефект при 900 °С пов'язаний з перекристалізацією невеликих кількостей тоберморітового гелю.

Цементно-зольні композиції завдяки утворенню Na_2SO_4 мають підвищений ступінь карбонізації продуктів гідратації, в порівнянні з аналогічним бездобавочним складом.

Тому певний інтерес становить аналіз зоцементних дериватограм з утворенням в результаті проміжних реакцій Na_2SO_4 (натрій сульфатом):



Отримані результати представлені на рис. 2.8 – 2.9. Після утворення Na_2SO_4 через 2 доби (рис. 2.8) на дериватограмі фіксується шість чітких ендотермічних ефектів при 112, 420, 460, 700, 812 і 850 °С.

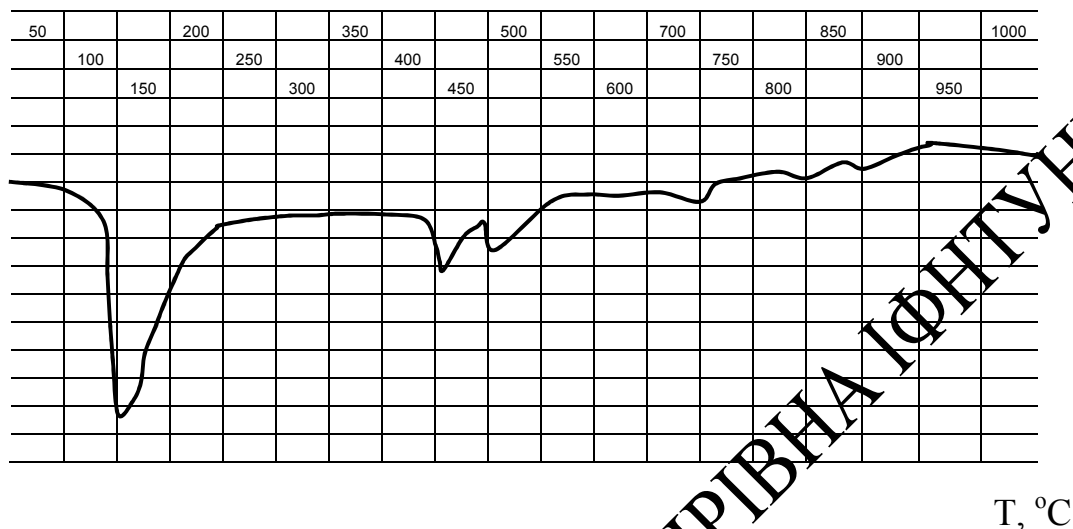


Рис.2.8. ДТА золи БуТЕС після утворення Na_2SO_4 через 2 доби

Перший ефект пов'язаний з видаленням адсорбційної води з кальцій гідросилікатів, а також з початком стадії зневоднення кальцій гідросульфоалюмінатів і кальцій сульфоферитів.

Зберігається циклічна дегідратація $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при 420 і 460 °С.

Ендоефект при 700 °С є наслідком процесу розкладання кальцій гідросилікату CSH-II . Подвійний ендоефект при 812 та 850 °С пов'язаний з розкладанням первинного і вторинного кальцій карбонату. Екзоефект в області температур 900 – 1000 °С характеризує, на нашу думку, вигорання органічних домішок.

Представлені на рис.2.8 і 2.9 графіки ДТА майже не мають відмінностей. Отже при приготуванні сировинної суміші перед спучуванням слід прийняти до уваги цю особливість та відтворити умови реалізації реакцій (2.11) та (2.12).

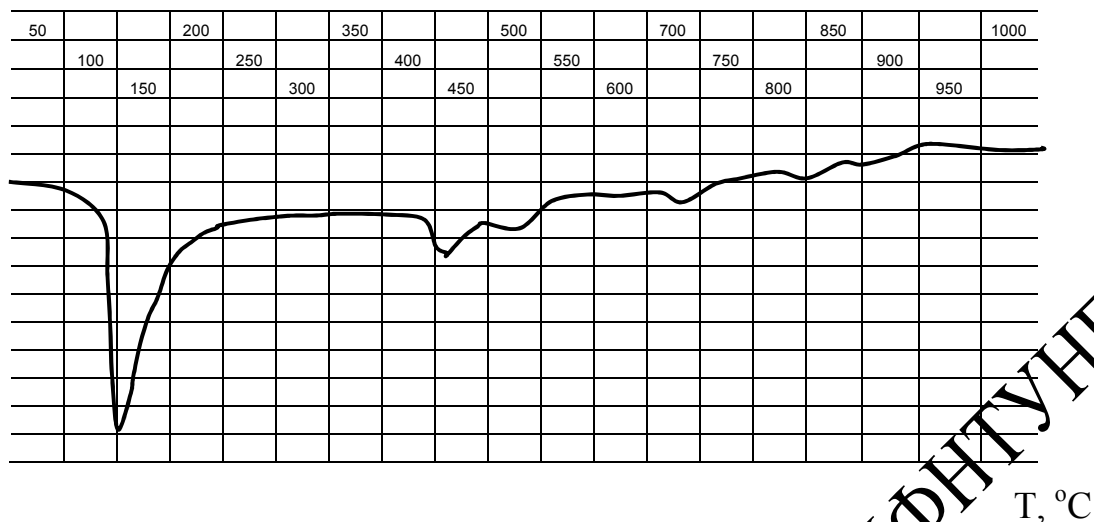


Рис.2.9. ДТА золи БуТЕС з додаванням Na_2SO_4

Подальші експерименти виконувалися за допомогою метода ДТА. Для встановлення оптимальної рецептури сировинної суміші для термічного спучування використовувалися засоби теорії планованого експерименту.

2.4. Дослідження складу сировинної суміші ПТМ на основі золи БуТЕС

В даному підрозділі дисертаційної роботи виконувалися дослідження по заміщенню відносно дорогих компонентів, що були запропоновані нами раніше, в сировинних сумішах золою Бурштинської ТЕС. В попередніх розділах можливість такого заміщення обґрунтована, отже метою подальших досліджень був пошук раціонального рецепту суміші. Критерієм такої раціональності обрана пористість і середній розмір пор матеріалу, оскільки, як було зазначено в першому розділі, саме ці показники характеризують структуру ПТМ і визначають їх теплофізичні характеристики.

Раніше нами запропоновано серію матеріалів на основі водорозчинних силікатів [52 – 62, 97 – 101].

Подальші дослідження передбачають: розробку складу сировинної суміші пористого теплоізоляційного матеріалу і способу його отримання, в якому за допомогою поєднання певних її складових компонентів, операцій і режимів спучування можна отримати теплоізоляційний матеріал з закритими порами, підвищеною пористістю; розробку технології, яка дозволить керувати і контролювати процес пороутворення, а також прогнозувати і отримати матеріали з такими структурними і теплофізичними характеристиками, які дадуть можливість застосовувати його в широкому діапазоні температур. І звідси, основою сировинної суміші повинна бути зола.

До складу вихідної сировинної суміші входили: активний кремнеземний матеріал, мінеральний наповнювач, гідроксид лужного металу, вода, натрій карбонат і глина. Склад сировинної суміші наведено в таблиці 2.7.

Таблиця 2.7

Первинний склад сировинної суміші

Склад суміші	Мас. ч .
Кремениста порода або кремнеземний матеріал техногенного походження	100
Мінеральний наповнювач (кварцовий пісок, кварцит)	1-75
Глина	1-75
Натрій гідроксид (NaOH)	1-15
Натрій карбонат (Na_2CO_3)	1-8
Вода	50-125

Спосіб отримання пористого матеріалу складався з наступних етапів: подрібнення активного кремнеземистого матеріалу, перемішування отриманого порошку з водним розчином гідроксиду лужного металу, грануляція отриманої суміші і спучування гранул. Приготовану сировинну суміш подрібнених активного кремнеземистого матеріалу, мінерального наповнювача, глини з водним розчином натрій гідроксиду і натрій карбонату спочатку піддають гідротермальній обробці при температурі 90 – 100°C протягом 70 – 90 хвилин,

а отримані гранули перед спученням підсушують повітрям протягом 10 – 15 хвилин при температурі 100 – 120 °С, спучують при температурі 500 – 550 °С протягом 5 – 20 хвилин [53,54].

Отже, які зміни в технології необхідно впровадити при заміщенні кремнеземного матеріалу техногенного походження золою Бурштинської ТЕС?

По-перше, можна виключити зі складу сировинної суміші техногенний наповнювач, а кількість мінерального наповнювача можна суттєво зменшити. По-друге, якщо немає потреби в відпалюванні матеріалу для надання йому підвищеної міцності, то глину можна не використовувати взагалі. В золі в достатній кількості присутні сполуки алюмінію. По-третє, натрій гідроксид можна не додавати або вводити в невеликих кількостях, оскільки Na_2O входить до складу золи і здатен при взаємодії з водою утворювати натрій гідроксид (за рівняннями (2.11), (2.12)). Для нейтралізації деструктивного впливу CaO пропонується додати добавки: невелику кількість портландцементу, Na_2SO_4 та NaOH . Хоча два останні компоненти можуть утворюватися в результаті проміжних хімічних реакцій між складовими золи. Тому нам необхідно практично обґрунтувати доцільність введення в суміш додаткової кількості цих речовин.

Реологічні показники вологої суміші виключають необхідність гідротермальної обробки, що безумовно, здешевлює технологію спучування. І що найбільш суттєво, процес спучування можна здійснювати при нижчих температурах. Як випливає з діаграм ДТА, температура спучення може змінюватися в межах 100 – 160 °С, в аналогах 350 – 550 °С.

Спучування сировинної суміші на основі золи відбувається при виділенні газоподібних продуктів у всьому об'ємі матеріалу, що знаходиться в пластично-в'язкому стані, в процесі нагрівання. Середньотемпературними газоутворювачами виступають гідратна вода, натрій карбонат і глина, які утворюють газ. Цей процес відповідає температурному діапазону 360 – 420 °С, що показано на діаграмах ДТА. Перший ендоефект спучування спостерігався при температурах 100 – 160 °С, і саме в цей період відбувається основний

технологічний процес структуроутворення. Другий ендоефект також може бути корисним для корегування структурних показників.

Вміст глини в первинній суміші забезпечував підвищену міцність і термостійкість готового матеріалу завдяки її мінералогічному складу та хімічним властивостям. Хімічний склад глини ДН-1 мас. ч.: Al_2O_3 – 33; Fe_2O_3 – 1,17. Вогнестійкість 1690 °С. Виходячи з цього пропонується для ПТМ високотемпературного призначення використовувати глину. В результаті взаємодії глини з компонентами сировинної суміші під впливом високих температур утворюються нові хімічні сполуки, які мають більш високі вогнетривкі властивості.

Присутність в суміші натрій карбонату також сприяє додатковому газоутворенню. В результаті температурного впливу на суміш виділяється CO_2 .

Спучування сировинної суміші передбачає, що виділений газ залишається в її пластичній масі в газонепроникній фазі, яка кристалізується при середньотемпературному впливі 100 – 160 °С, з утворенням пористої структури, що твердіє. При цьому з матеріалом послідовно відбуваються наступні перетворення:

- утворення пластичної маси, насиченої пухирцями газу, що рівномірно розподілені в об'ємі матеріалу;
- зневоднення та кристалізація пластичної маси;
- спучування і утворення монодисперсної пористої структури з фіксованими розмірами пор;
- остаточна кристалізація пористого матеріалу при контакті з середньотемпературним теплоносієм (наприклад, газом).

На другому етапі в'язкість матеріалу підвищується, при цьому починається активне газоутворення, якому сприяє наявність у вихідній суміші гідратної води, натрій карбонату і сполук алюмінію. Інтенсивність цього процесу регулюється інтенсивністю нагрівання і часом впливу теплоносія, які підбираються таким чином, щоб газові пухирці в суміші збільшувались лише до певного фіксованого розміру. Тобто внутрішні поверхні газових осередків

будуть стабілізовані, а зовнішні поверхні гранул будуть покриті суцільною плівкою. Так відбувається процес пороутворення.

Наступним етапом досліджень є вивчення впливу компонентів сировинної суміші на інтенсивність процесів газоутворення (спучування).

Склад сировинної суміші на основі золи БуТЕС в досліджуваних діапазонах масових часток представлений в таблиці 2.8.

Таблиця 2.8

Склад сировинної суміші на основі золи БуТЕС

Показники	Новий матеріал, мас. ч.	Прототип [52,53], мас.ч.
Зола БуТЕС	100	0
Кремениста порода або кремнеземний матеріал техногенного походження	0	100
Мінеральний наповнювач	до 20	75
Глина	до 10	75
Натрій гідроксид (NaOH)	до 5	30
Натрій карбонат (Na_2CO_3)	до 5	1-8
Вода	60	50-125
Натрій сульфат (Na_2SO_4)	до 5	0
Портландцемент	до 10	0

Як показано в першому розділі дисертації основними структурними параметрами ПТМ є пористість та розмір пор. Саме вони значною мірою впливають на всі теплофізичні та механічні властивості матеріалу.

Залежність цих показників від складу сировинної суміші та термічних режимів спучування вивчалася за допомогою фотоелектронного лабораторного обладнання, що включає мікроскоп МБС - 2, фотопомножувач і рахунковий електронний прилад ПС - 10000.

Визначення характеру пористості матеріалу під мікроскопом відрізняється великою трудомісткістю. Однак з усіх існуючих цей спосіб є єдиним, що дозволяє дослідити розподіл пор в матеріалі за розмірами. Для вимірювань використовувалися об'єктив зі збільшенням в 40 разів.

Перша серія дослідів (рис. 2.10 – 2.13) виконувалася для сировинних сумішей, для яких побудовано графіки ДТА на рис. 2.4 – 2.9.

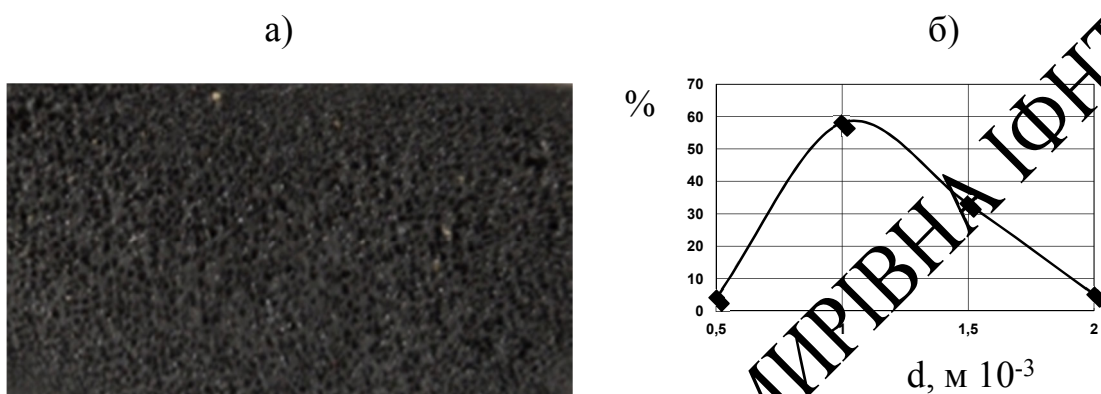


Рис. 2.10. Структура матеріалів (а) рис.2.8, 2.9 після спучування та розподіл пор за розмірами (б)

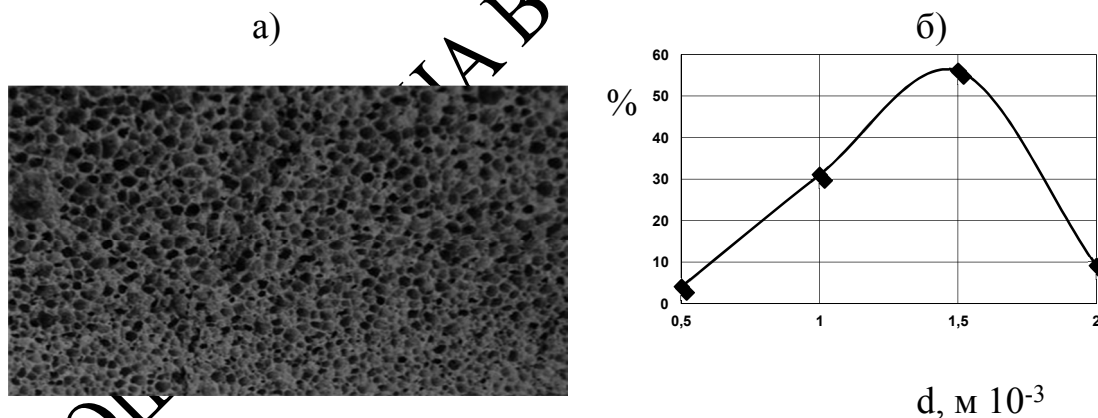


Рис. 2.11. Структура матеріалу (а) рис.2.6 після спучування та розподіл пор за розмірами (б)

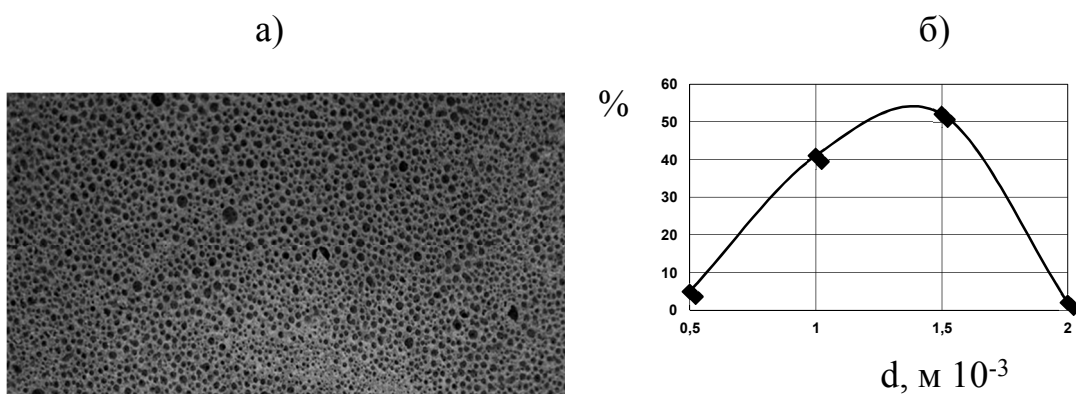


Рис. 2.12. Структура матеріалу (а) рис.2.4 після спучування та розподіл пор за розмірами (б)

Спучення відбувалося при температурних умовах першого ендоефекту. Пористість готового матеріалу відрізняється не суттєво, як і графічне відображення функції розподілу пор за розмірами.

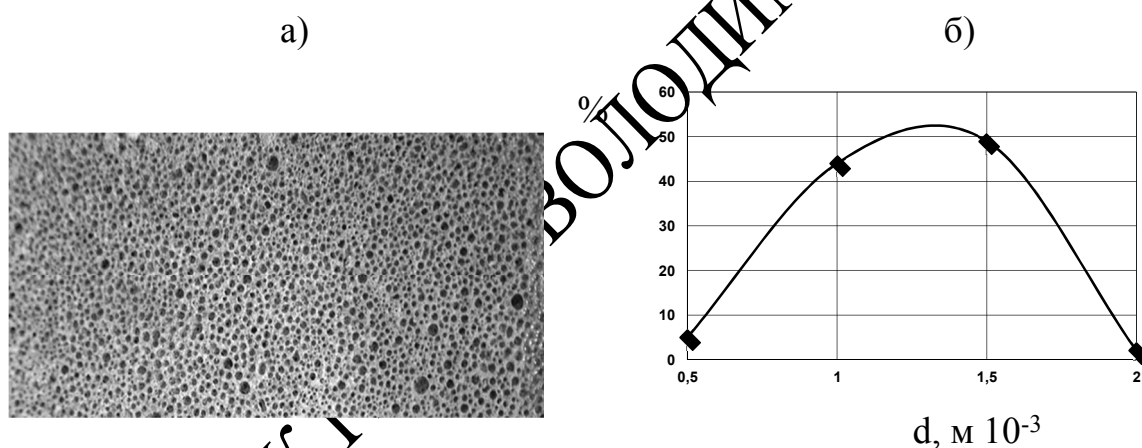


Рис. 2.13. Структура матеріалів (а) рис.2.5, 2.7 після спучування та розподіл пор за розмірами (б)

Для отримання якісної залежності структурних параметрів від рецептури суміші та температури спучення проводилася друга серія експериментів, результати якої оброблялися за допомогою теорії математичного планування експериментів.

2.5. Кількісна оцінка складу суміші та режиму термообробки

Для визначення оптимального складу сировинної суміші та термічних режимів спучування виконані експериментальні дослідження за методикою планованого експерименту з ядром 2^n [102 – 104]. В якості керуючих факторів для дослідження пористості і середнього розміру пор прийняті фактори, що наведені в таблиці 2.8 для нового матеріалу, а також температура спучування. В якості закодованих факторів обрано: масову частку золи Бурштінської ТЕС (кодовані значення X_1), масову частку глини (кодовані значення X_2), масову частку натрій карбонату (Na_2CO_3) (код X_3), масову частку води (код X_4), температуру спучування (код X_5), масову частку натрій гідроксиду (NaOH) (код X_6), масову частку натрій сульфату (Na_2SO_4) (код X_7), масову частку портландцементу (код X_8).

Рівні варіювання значень факторів приведені в таблиці 2.9

Таблиця 2.9

Рівні варіювання значень факторів

Рівень	Значення фактора							
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	X_8
Верхній	90	50	3	60	400	50	5	80
Нижній	10	5	0	20	100	5	0	10

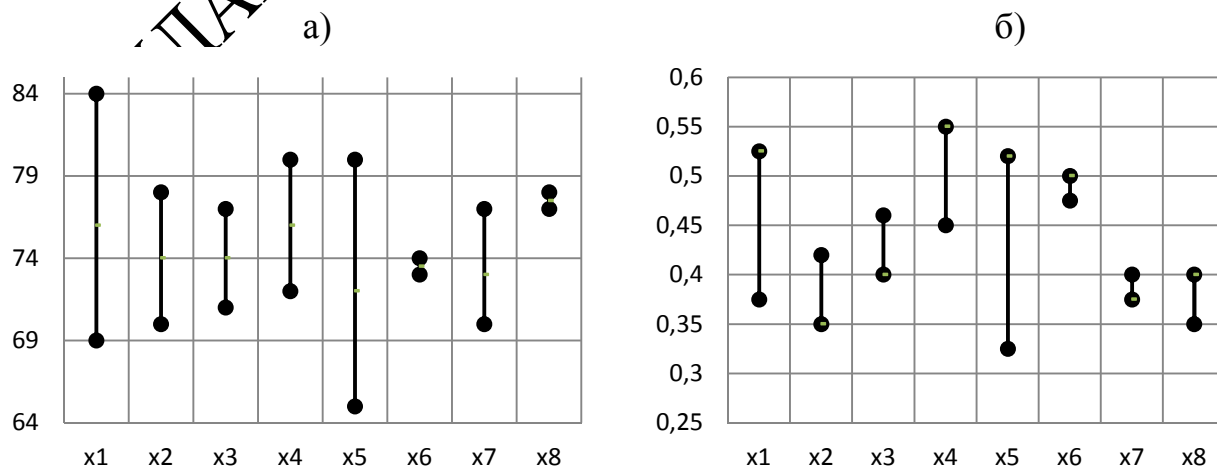
Для ранжування факторів та визначення таких, що не суттєво впливають на пористість (Π) та середній розмір (d_{cp}) пори виконано виміри за планом, який наведено в таблиці 2.10.

Матриця планування експериментів

Номер досліджу	Значення фактора								П	d _{ср}
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	70	0,6
2	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-1	96	0,4
3	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	65	0,3
4	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	72	0,4
5	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	68	0,5
6	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	82	0,4
7	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	78	0,5
8	-1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	82	0,2

Визначимо середні значення вихідних параметрів П та d_{ср} в досліджах на верхніх та нижніх рівнях. На рис. 2.14 показано діаграму розсіювання цільової функції (П та d_{ср}).

Для виявлення значимості факторів використано t-критерій для плану Плакетта - Бермана [105]. При порівнянні табличного значення t-критерію, помноженого на дисперсію оцінок факторів визначаємо значимі фактори. Це фактори: X₁, X₂, X₄, X₅, X₇ (табл.2.10).

Рис.2.14. Діаграми розсіювання цільових функцій: а) П; б) d_{ср}

Таким чином маємо 5 нових факторів (табл. 2.11)

Таблиця 2.11

Рівні варіювання значень факторів

Фактор	Код	Значення			Інтервал варіювання
		-1	0	+1	Δ
Вміст золи БуТЕС, мас. частка	X_1	10	50	90	40
Вміст глини, мас. частка	X_2	10	30	50	20
Вміст води, мас. частка	X_3	20	40	60	20
Температура обробки, °С	X_4	100	250	400	150
Вміст Na_2SO_4 , мас. частка	X_5	0	2,5	5	2,5

Умови проведення дослідів зведемо в табл. 2.12.

Таблиця 2.12

Матриця планування та результати дослідів

№	Значення фактора								Функція	
	X_0	X_1	X_2	X_3	$X_4 = X_1$	$X_5 = X_1$	$X_2 X_3$	$X_1 X_3$	П	d_{cp}
					X_2	$X_2 X_3$				
1	+1	-1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	30	0,2
2	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	60	0,46
3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	36	0,3
4	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	63	0,52
5	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	54	0,7
6	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	76	0,9
7	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	62	1
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	96	1,4

Фактори $X_1X_2X_3$ змінюють свої значення відповідно таблиці 2.11. Для факторів X_4 і X_5 генераторами плану виберемо взаємодії X_1X_2 і $X_1X_2X_3$, тоді контрасти будуть відповідно:

$$1 = X_1X_2X_4 \text{ і } 1 = X_1X_2X_3X_5,$$

а узагальнюючий контраст:

$$1 = X_1X_2X_4 = X_1X_2X_3X_5 = X_3X_4X_5.$$

Дані, які отримано в ході експериментів, наведені також в таблиці 2.12.

Знайдемо змішаність оцінок:

$$b_1 \rightarrow \beta_1 + \beta_{24} + \beta_{235} + \beta_{1345};$$

$$b_2 \rightarrow \beta_2 + \beta_{14} + \beta_{135} + \beta_{2345};$$

$$b_3 \rightarrow \beta_3 + \beta_{1234} + \beta_{125} + \beta_{45};$$

$$b_4 \rightarrow \beta_4 + \beta_{12} + \beta_{12345} + \beta_{35};$$

$$b_5 \rightarrow \beta_5 + \beta_{1245} + \beta_{123} + \beta_{34};$$

$$b_{13} \rightarrow \beta_{13} + \beta_{234} + \beta_{25} + \beta_{145};$$

$$b_{23} \rightarrow \beta_{23} + \beta_{134} + \beta_{15} + \beta_{245}.$$

Після виконання розрахунків за стандартним алгоритмом методики планування експерименту були отримані оцінки коефіцієнтів в моделях (таблиця 2.13).

Розрахуємо оцінки коефіцієнтів стандартного регресійного рівняння і перевіримо їх статистичну значимість за критерієм Стьюдента [106] при $\alpha = 0,1$. Адекватність лінійної моделі перевірено за критерієм Фішера при $\alpha = 0,05$.

Виключивши з моделей фактори і їх взаємодії, у яких величина коефіцієнтів по модулю менше встановлених «порогів» значимості, для рівня значимості $\alpha = 0,05$, отримаємо наступні залежності:

$$П = 437 + 73X_1 + 37X_2 + 139X_3 + 69X_4 + 39X_1X_3, \quad (2.13)$$

$$d_{cp} = 5,48 + 1,08X_1 + 0,96X_2 + 2,52X_3 + 0,27X_4 + 0,64X_2X_3. \quad (2.14)$$

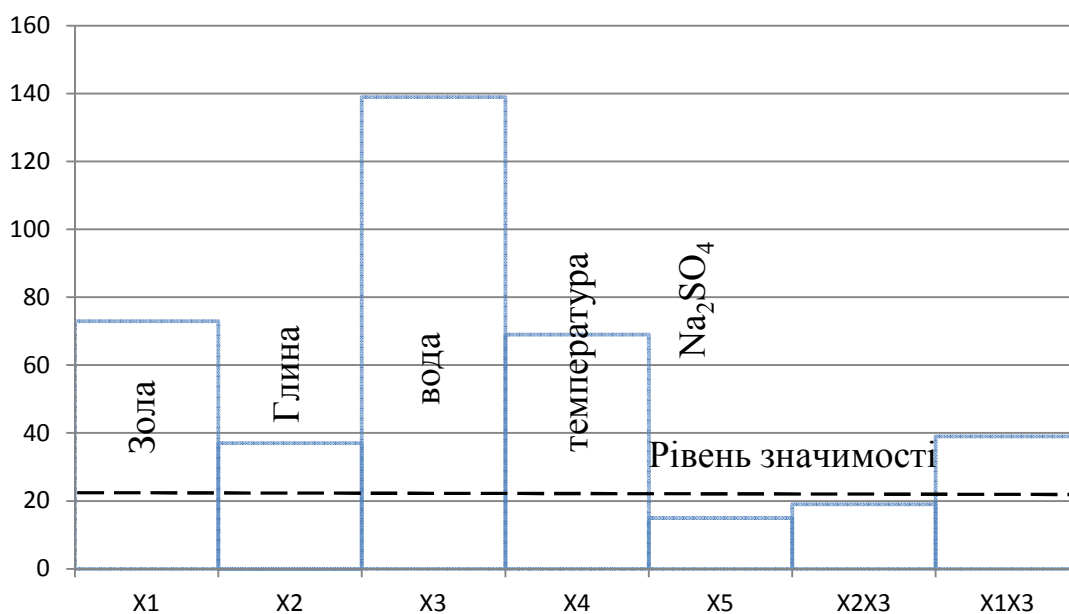
Оцінки коефіцієнтів в моделях визначення пористості та середнього діаметра пор

Фактори та їх взаємодії	Оцінки впливу факторів на показники		Фактори та їх взаємодії	Оцінки впливу факторів на показники	
	П	d_{cp}		П	d_{cp}
X_0	437	5,48	X_4	69	0,16
X_1	73	1,08	X_5	15	0,24
X_2	37	0,96	X_2X_3	12	0,64
X_3	139	2,52	X_4X_3	35	0,12

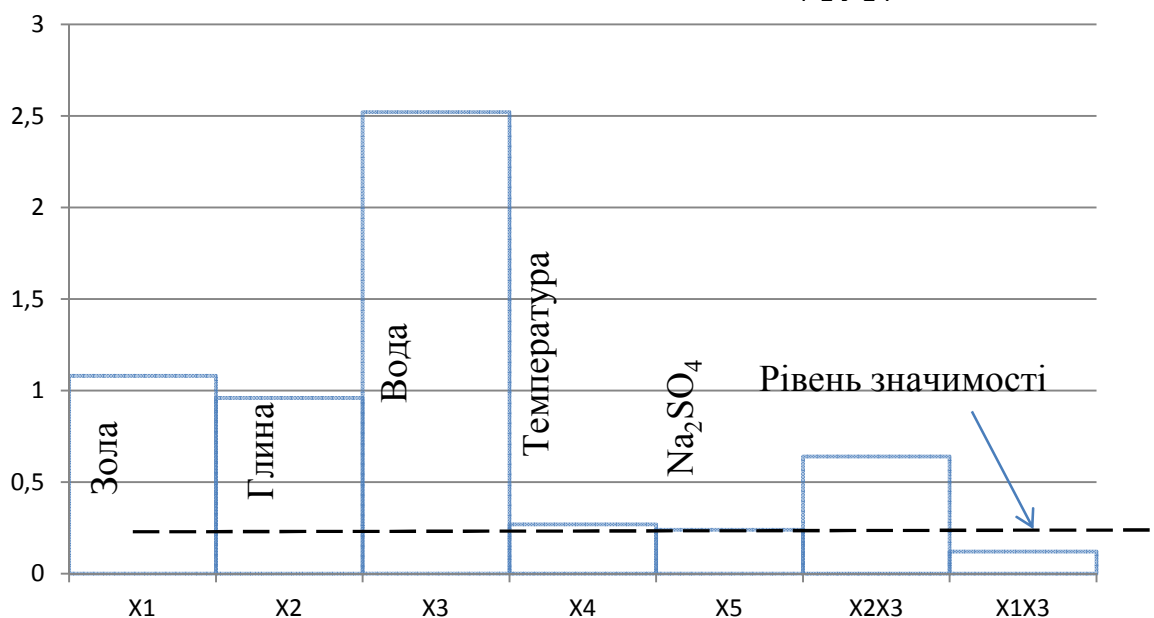
Ступінь впливу факторів на пористість та середній розмір пор показано на рис. 2.15.

З отриманих даних випливає, що найбільш вагомий вплив на пористість матеріалу і на середній діаметр пор мають вода (X_3) і зола (X_1). Цей результат підтверджують дані ДТА і наше уявлення про реалізацію фізико-хімічних процесів, що відбуваються в сировинній суміші при нагріванні і спучуванні. Водяна пара є головним фактором пороутворення. Хімічні реакції, які описані в попередніх підрозділах, є додатковим джерелом газовиділення.

Крім того, завдяки формуванню в результаті хімічних реакцій газових мікропухирців на первинних етапах нагрівання та перетворення складу сировини, практично не витрачається енергія на зародкоутворення парових пухирців (пор). Завдяки цьому процес формування пористої структури матеріалу прискорюється.



а)



б)

Рис. 2.15. Діаграми ранжування значимості факторів цільових функцій:

а) П; б) d_{cp}

Наступним за впливом вагомим фактором є зола. Складові компоненти золи надають необхідних реологічних властивостей сировинній суміші, дрібні часточки Si є центрами зародко- та пороутворення. Дуже важливою особливістю впливу золи є можливість керування зазначеними процесами. Із

структури рівнянь (2.13), (2.14) впливає, що при певному зростанні частки золи в сировинній суміші пористість також збільшується.

Глина (X_2) є додатковими газоутворювачем, але більшою мірою вона визначає характеристики міцності та термостійкість матеріалу.

Температура спучування (X_4) також є вагомим фактором, оскільки її рівень впливає на інтенсивність протікання процесу спучування. Кількість парогазової суміші, що утворюється при нагріванні, відповідає певним значенням пористості. І очевидно, що вона залежить від температури та інтенсивності нагрівання суміші.

Отримані результати дають якісну і кількісну оцінку складових сировинної суміші на основі золи зі структурними показниками матеріалів. Як доведено нами раніше [61, 62, 81, 107 – 113], саме структура матеріалу впливає на теплофізичні характеристики в певному кількісному вимірі. Запропоновані залежності визначають зазначений вплив, але для відпрацювання пропозицій для практичного впровадження отриманих результатів необхідно додатково вивчити вплив досліджуваних факторів на властивості нових матеріалів. Цьому завданню буде присвячений третій розділ дисертаційної роботи.

Таким чином, поставлена задача – розробка нового пористого матеріалу з прогнозованими теплофізичними характеристиками на основі Бурштинської золи може бути вирішена і, що не менш важливо, доведена можливість такого прогнозу а також створені нові технології, що дозволяють отримати ці матеріали із заданими властивостями.

2.6. Технологічна схема утилізації золи у виробництві ПТМ

В наших дослідженнях вивчалася можливість заміни кремнеземистого наповнювача (піску) золою БуТЕС в технологіях виробництва ПТМ та комірчастого бетону. До складу сировинної суміші вводили портландцемент

Криворізького ПАО «ХайдельбергЦемент» (ДСТУ Б В. 2.7-46:2010).
Технологічна схема показана на рис. 2.16.

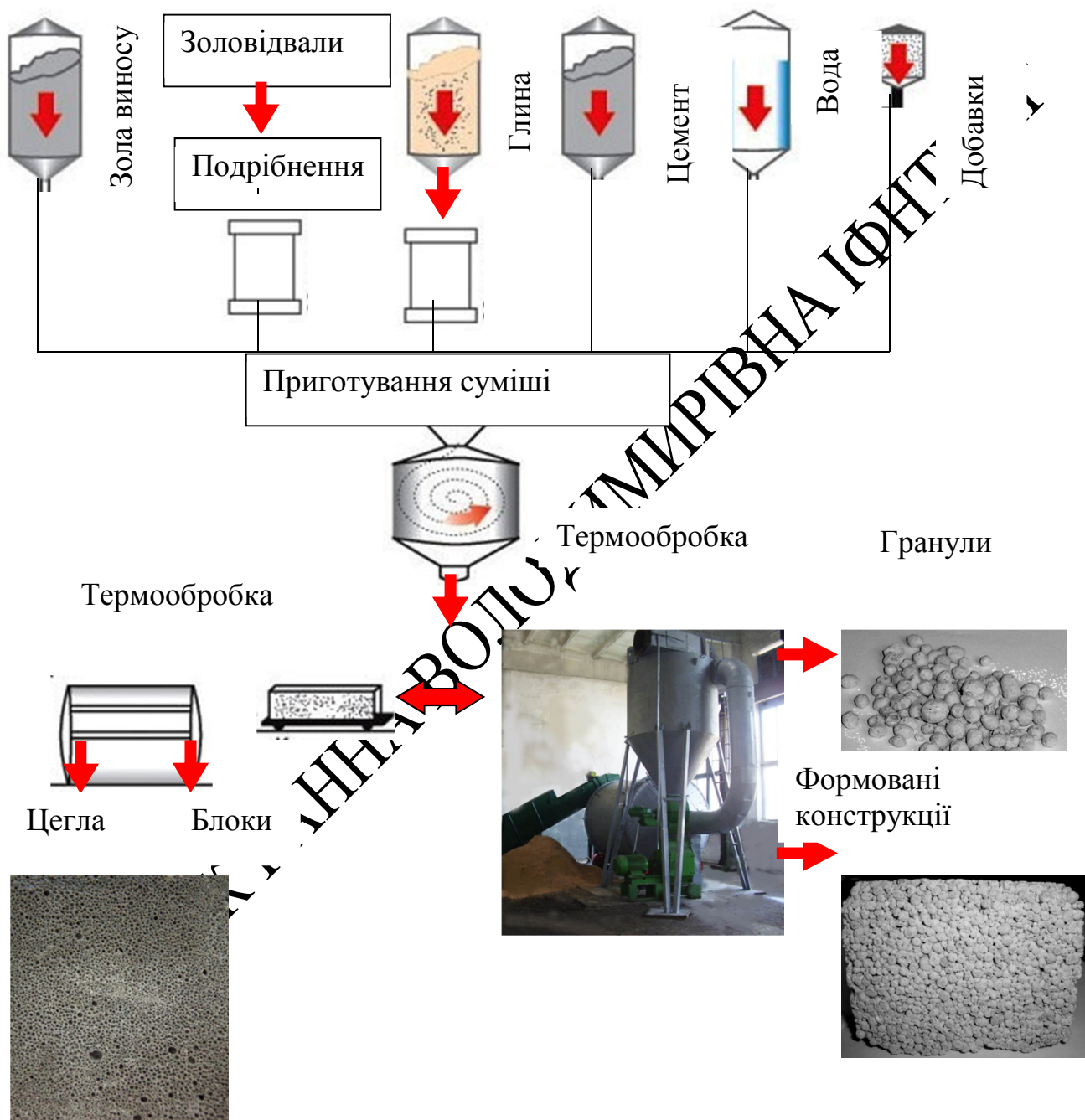


Рис. 2.16 Схема виробництва ПТМ

Приведена схема показує основні етапи технології виробництва ПТМ та спученого бетону. При виробництві нових ПТМ на основі Бурштинської золи використовується зола виносу, яка в існуючому технологічному ланцюгу подається гідротранспортом на золовідвал №3. Запропонована технологія передбачає безпосереднє використання золи-виносу без транспортування на золосховище. В сировинній суміші використовуються компоненти, перелік яких приведено в таблицях 2.8 та 2.11. Зола із золосховищ пропонується використовувати у виробництві пористого бетону. У якості добавок застосовували NaCl або Na₂SO₄ (1–2 %) для прискорення структуроутворення і підвищення міцності матеріалу.

Теплофізичні характеристики ПТМ представлені в таблиці 2.14.

Таблиця 2.14

Теплофізичні характеристики нових ПТМ на основі золи БУТЕС

Показник	Спучені гранули	Пористий бетон
Теплопровідність, Вт/(м·К)	0,045–1,3	0,09–1,7
Температура застосування, °С	до 1200	до 1000
Опір теплопередачі, м ² ·°С/Вт	3,8–4,7	3–4
Міцність на стискання, МПа	0,6–3	3–8
Водопоглинання, %	3	6
Насипна щільність, кг/м ³	160–180	-
Щільність, кг/м ³	700–800	860–920
Коефіцієнт лінійного температурного розширення, мкм	0,4	0,2
Пористість, %	75–80	65–75
Коефіцієнт спучування	7–8	3,5

Основним етапом технології є термообробка, в процесі якої відбувається спучування сировинної суміші. При нагріванні гранул або блоків до

температури 140 – 190 °С відбувається активне газовиділення завдяки випаровуванню води та виділенню невеликої кількості газів. Основними газоутворювачами є гідратна вода, глина та Na_2CO_3 (натрій карбонат). При газовиділенні реологічні властивості суміші зазнають змін, густина підвищується. При вирівнюванні тисків газу у парових пухирцях (майбутніх порах) та у суміші, розміри пор вже не змінюються. Керувати процесом можна зміною інтенсивності та тривалості температурного впливу, а також підбором рецептури суміші. Таким чином головними технологічними завданнями є керуваність процесом газовиділення та зростанням пор, а також проведення сушки спученого матеріалу в режимах, при яких утворений матеріал не втрачав своїх структурних параметрів.

Висновки до розділу 2

1. В результаті диференційно-термічного аналізу зразків сировинної суміші встановлено основу рецептурного складу та режими її термообробки. Спучування при температурах першого ендотермічного мінімуму забезпечує формування пористої закрито - комірчастої структури. При даних температурах можна здійснювати керування теплофізичними процесами з умовою отримання заданих структурних показників. При вищих температурах керуваність даним процесом погіршується, оскільки збільшується теплова інерційність матеріалу.

2. Обґрунтовано перспективність утилізації золи БуТЕС шляхом використання її для отримання ПТМ та інших будівельних матеріалів. Завдяки хімічному складу золи її можна використовувати в якості заміника не тільки мінерального наповнювача, але і до 60 % портландцементу. Визначено кількісні параметри такої заміни.

3. Визначено склад ПТМ, кількісні співвідношення компонентів сировинної суміші. Ця інформація надає можливість поглибити дослідження

відносно оптимізації складу ПТМ та технологічних режимів спучування. Ці завдання складають зміст наступних розділів дисертаційної роботи.

4. Наукові результати розділу 2 висвітлено в опублікованих матеріалах автора [57 – 61, 79 – 81, 97, 98, 107 – 113].

КОШЛАК ГАННА ВОЛОДИМИРІВНА ІФНТУНГ

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПТМ НА ОСНОВІ ЗОЛИ БУРШТИНСЬКОЇ ТЕС

У попередньому розділі дисертаційної роботи визначено склад сировинної суміші на основі Бурштинської золи та основні фактори, за допомогою яких можна керувати структурними властивостями пористого теплоізоляційного матеріалу. Завданням даного розділу є оптимізація складу суміші та режимів термообробки. Оскільки ПТМ мають різне призначення, то відрізняються і вимоги до теплофізичних властивостей матеріалів. Головним технологічним чинником є температура спучування. Термічний вплив на суміш визначає інтенсивність газовиділення. Тому структура матеріалу, а також і теплофізичні характеристики, будуть суттєво залежати від термічного режиму спучення. Інтенсивне пароутворення означає, що отримана структура буде порівняно рихлою. При значному газовиділенні водяна пара та гази миттєво виходять із суміші.

При цьому, з підвищенням температури процеси кристалізації суміші прискорюються і ми отримуємо матеріал з каналною пористістю, проте з низькою теплопровідністю (рис.3.1 в, г). Його механічні властивості будуть найнижчими (рис.3.4).

Отже, слід обирати температурні режими враховуючи призначення ПТМ, зважаючи на прогнозовану кінетику основних хімічних та теплофізичних процесів, під впливом яких відбувається нагрів та спучення сировинної суміші. Отже, ми зможемо отримати матеріал з бажаними теплофізичними властивостями.

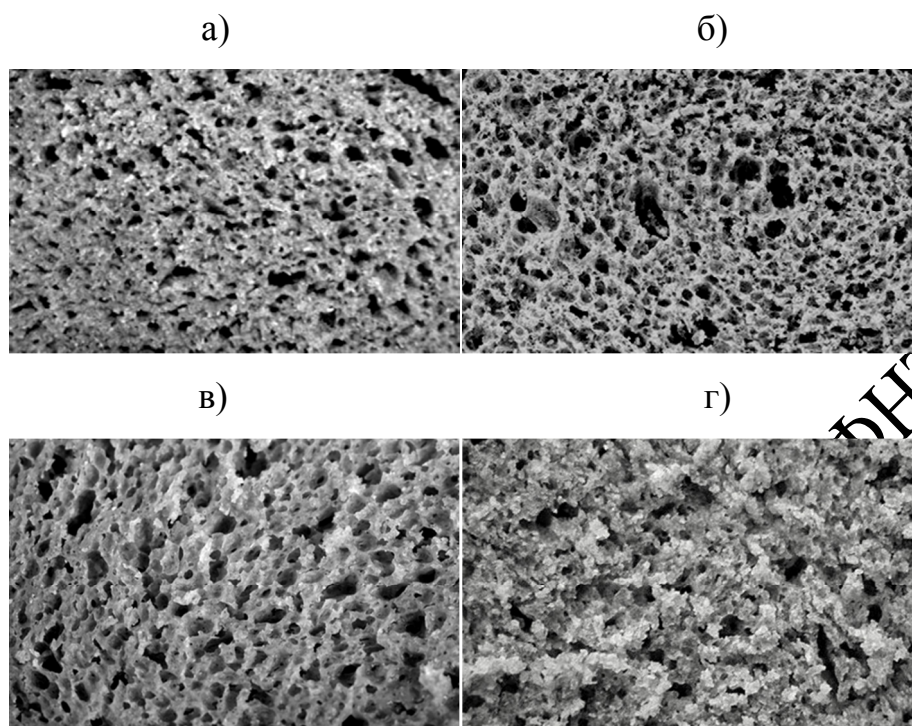


Рис. 3.1. Фотографії ПТМ, отримані при температурах:

- а) першого ендомінімуму (400°C);
- б) другого ендомінімуму (500°C);
- в) третього ендомінімуму (700°C);
- г) четвертого ендомінімуму (900°C)

Тому в даному розділі пропонуються результати досліджень впливу обраних факторів на теплопровідність, міцність та водопоглинання з метою оптимізації складу суміші та режимів спучування.

3.1. Дослідження теплофізичних характеристик ПТМ на основі Бурштинської золи

Найважливішою з цих характеристик є теплопровідність.

Теплопровідність в пористому матеріалі обумовлена різними фізичними процесами, які можуть бути зведені до трьох типів: кондукція, конвекція і випромінювання, як було показано в першому розділі дисертаційної роботи.

Літературні джерела свідчать про те, що залежність теплопровідності має характер показової функції. Ці залежності мають досить чіткого і вираженого характеру, що не дозволяє запропонувати аналітичний вираз для опису даної функції, особливо при великих значеннях щільності матеріалу.

В наших дослідах коефіцієнт теплопровідності визначали в сухому стані і в стані сорбційної вологості, яка не перевищувала 20 %. Відомо, що при температурах вище ніж 0 °С в умовах підвищеної вологості зростає теплопровідність теплоізоляційних матеріалів. Однак, відомо, що при від'ємних температурах при фазовому переході «вода-лід» утворюються не кристали льоду, а іній, теплопровідність якого нижче теплопровідності води і льоду. Тому для багатьох вологих ПТМ теплопровідність при від'ємних температурах нижче порівняно з додатними. Якщо вологість матеріалу перевищує деяку критичну величину, то це призводить до різкого збільшення теплопровідності матеріалу при від'ємних температурах. Зі зниженням експлуатаційної вологості покращуються теплозахисні якості ПТМ, оскільки при зниженні вологості на 1 % коефіцієнт теплопровідності у нього зменшується на 0,011 – 0,036 Вт/(м °С). Отже вологопоглинання також є важливим теплофізичним показником ПТМ.

Міцність і щільність ПТМ визначають конструктивні властивості матеріалу і тому в наших дослідах ми також приділили цим показникам особливу увагу.

Отже перша серія дослідів присвячена вивченню теплопровідності ПТМ на основі золи БуТЕС.

Теплопровідність ПТМ досліджувалася за допомогою приладу ІТ - λ - 400. Дослідні зразки циліндричної форми товщиною 5 мм і діаметром 15 мм містилися в прилад і піддавалися нагріву до 800 °С. У цьому діапазоні температур визначалася теплопровідність матеріалу за стандартною методикою, викладеною в інструкції по експлуатації приладу.

Обробка експериментальних даних виконана із застосуванням методу планованого експерименту. В якості цільової функції (Y , Вт/(м К)) прийнято теплопровідність. Експеримент поставлено за програмою центрального композиційного ротатабельного плану другого порядку Бокса-Хантера [114 –116]. Ядро плану представлено напівреплікою 2^{5-1} ($1=X_1X_2X_3X_4X_5$). В якості керованих факторів обрані ті, що досліджувалися в попередній серії дослідів. Обрані фактори задовольняють вимогам керованості, взаємозалежності, однозначності, яким повинні задовольняти варіативні фактори при плануванні експерименту. Реалізовано 16 дослідів на основних рівнях, які доповнено ще 10 дослідями в зіркових точках (величина зіркового плеча в нашому випадку дорівнює 2) та шістьма дослідями в центрі плану. Основні рівні, інтервали варіювання факторів та границі області дослідження вибрані за результатами попередніх експериментів і на основі апріорної інформації (табл.3.1).

Таблиця 3.1

Основні рівні, інтервали варіювання факторів та границі області дослідження

Фактор	Ідентифікатор	Значення					Інтервал варіювання
		-2	-1	0	+1	+2	Δ
Вміст золи БуТЭС, мас. частка	X_1	0	30	60	90	120	30
Вміст глини, мас. частка	X_2	0	20	40	60	80	20
Вміст води, мас. частка	X_3	10	30	50	70	90	20
Температура, обробки, °С	X_4	100	150	300	450	600	150
Вміст Na_2SO_4 , мас. частка	X_5	0	3	6	9	12	3

Область зміни незалежних факторів відповідає передбаченому (обґрунтованому в розділі 2) діапазону змін технологічних параметрів в

промислових умовах згідно проекту розробленого технологічного регламенту (розділ 7). В таблиці 3.2 показана матриця планування та отримані результати вимірів.

Таблиця 3.2

Матриця планування і результати її реалізації

№ досліду	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	Y _{експ.}	Y _{резр.}
1	2	3	4	5	6	7	8
1	+1	+1	+1	+1	+1	0,36	0,357
2	-1	+1	+1	+1	-1	0,19	0,147
3	+1	-1	+1	+1	-1	0,3	0,289
4	-1	-1	+1	+1	+1	0,19	0,178
5	+1	+1	-1	+1	-1	0,26	0,247
6	-1	+1	-1	+1	+1	0,1	0,11
7	+1	-1	-1	+1	-1	0,21	0,197
8	-1	-1	-1	+1	-1	0,09	0,053
9	+1	+1	+1	-1	-1	0,25	0,2
10	-1	+1	+1	-1	+1	0,11	0,09
11	+1	-1	+1	-1	+1	0,23	0,2
12	-1	-1	+1	-1	-1	0,10	0,084
13	+1	+1	-1	-1	+1	0,17	0,12
14	-1	+1	-1	-1	-1	0,06	0,02
15	+1	-1	-1	-1	-1	0,07	0,049
16	-1	-1	-1	-1	+1	0,04	0,024
17	-2	0	0	0	0	0,36	0,29
18	+2	0	0	0	0	0,03	0,024
19	0	-2	0	0	0	0,12	0,09
20	0	+2	0	0	0	0,09	0,06
21	0	0	-2	0	0	0,3	0,246
22	0	0	+2	0	0	0,07	0,058
23	0	0	0	-2	0	0,19	0,19
24	0	0	0	+2	0	0,04	0,05
25	0	0	0	0	-2	0,16	0,19
26	0	0	0	0	+2	0,10	0,08
27	0	0	0	0	0	0,09	0,09
28	0	0	0	0	0	0,09	0,09

Функція відгуків апроксимована поліномом другого порядку виду:

$$Y = b_0 + \sum_{1 < i < k} b_i X_i + \sum_{1 < i < k} b_i X_i^2 + \sum_{1 < i, l < k} b_{i,l} X_i X_l, \quad (3.1)$$

де k – число незалежних змінних.

Обробка результатів експерименту та аналіз регресійної моделі здійснено за допомогою модуля „Планування експерименту” статистичної програми Statgraphics 5.0 Plus. Значущість коефіцієнтів моделі визначалася за допомогою Р-рівня і наведена на стандартизованому парето-графіку (рис.3.2). Вертикальна лінія на рис.3.2 відповідає 95% статистичній значущості коефіцієнтів.

Згідно даних рис. 3.2 статистично значущими є коефіцієнти при лінійних членах рівняння регресії для вмісту золи, води та температури. При цьому коефіцієнти при парних взаємодіях є статистично незначущими і при розрахунках за отриманою моделлю можуть не враховуватися.

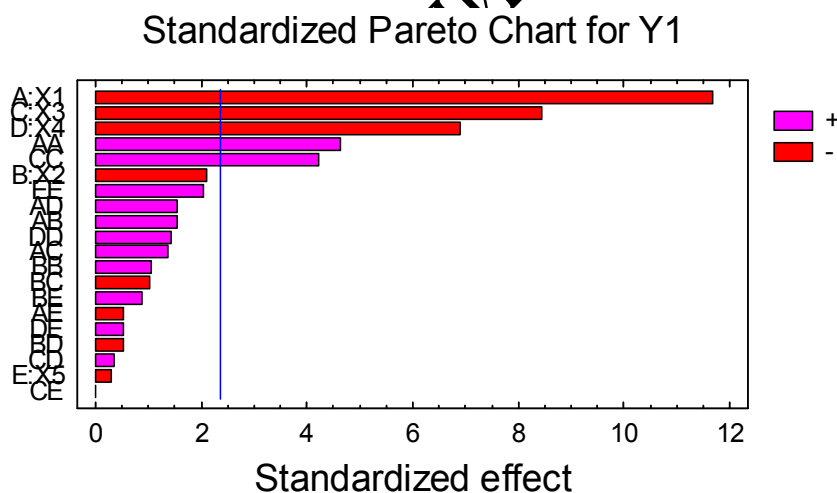


Рис. 3.2. Значущість коефіцієнтів моделі (Парето-графік)

Рівняння регресії з урахуванням значущості коефіцієнтів отримало вигляд:

$$Y1 = 0,978724 - 0,00966389 \cdot X_1 - 0,00824062 \cdot X_3 - 0,000705556 \cdot X_4 +$$

$$+0,0000322917 \cdot X_1^2 + 0,0000664062 \cdot X_3^2. \quad (3.2)$$

Адекватність моделі досліджуваному процесу підтверджується високим значенням (близько 100%) коефіцієнта детермінації $R_2 = 99,44\%$, а також малим значенням стандартної помилки оцінки $SE = 0,1598$.

На рисунку 3.3 показано порівняння експериментальних (observed) та розрахункових (predicted) даних. Як видно в багатьох випадках різниця між цими даними незначна. Більшість експериментальних точок знаходиться поблизу прямої лінії.

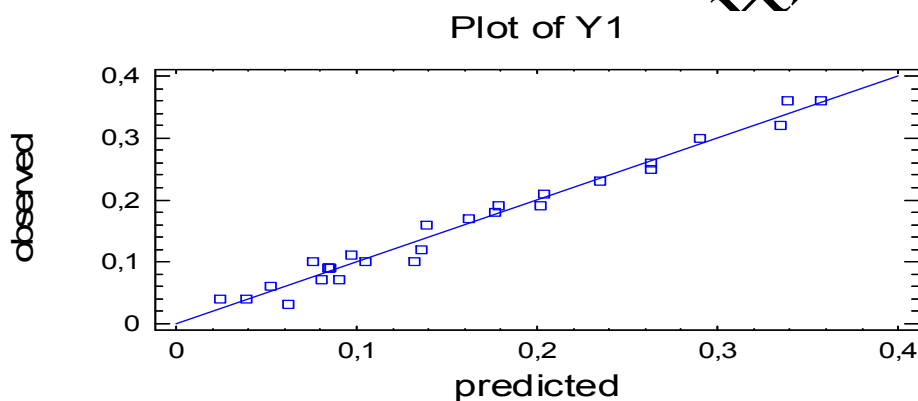


Рис.3.3. Порівняння експериментальних (observed) та розрахункових (predicted) даних моделі (3.2)

На рис. 3.4, 3.5 показано поверхні впливу парних факторів на теплопровідність ПТМ на основі золи БуТЕС.

Як видно, з тривимірних перетинів гіперповерхні $Y_1 (X_i)$ і контурних кривих цих поверхонь, теплопровідність ПТМ зростає в міру зменшення масової частки золи БуТЕС (X_1) та вмісту води (X_3), а також зниження температури спучування (X_4). Це відповідає нашим уявленням про вплив зазначених факторів на теплопровідність.

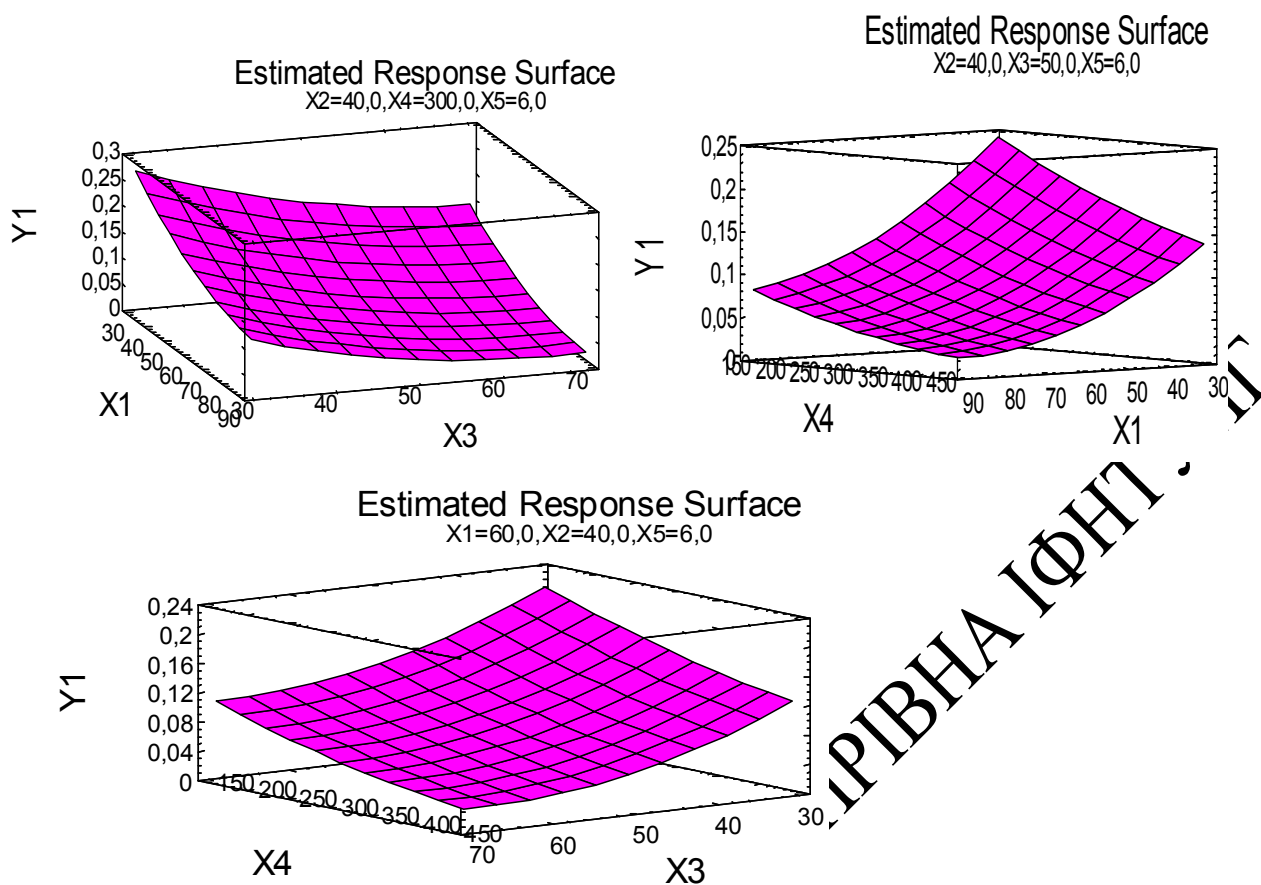


Рис. 3.4. Поверхні впливу парних факторів на теплопровідність ПТМ

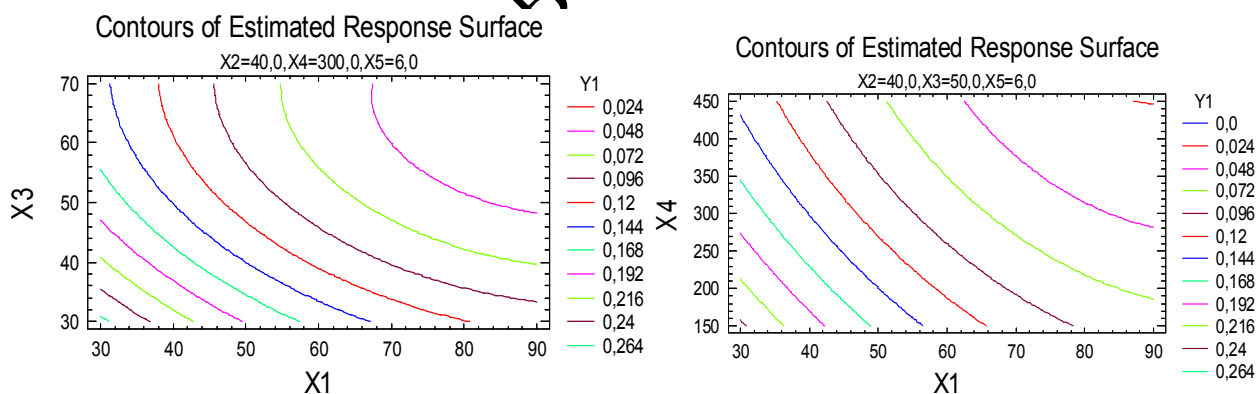


Рис. 3.5. Поверхні впливу парних факторів на теплопровідність ПТМ

Наступний показник, який досліджувався при умовах, позначених в таблиці 3.1 – міцність ПТМ на стискання (Y_2).

Характеристики міцності матеріалів визначали за стандартними методиками. Для визначення міцності на стиск випилювали куби з розміром

ребра 5 см. Куби випробували на пресі. Отримане при випробуванні максимальне зусилля приймали за величину руйнівного навантаження на зразок. Значення міцності на стиск знаходилося в інтервалі 0,3 – 8 МПа.

В таблиці 3.3 показана матриця планування та отримані результати вимірів.

Таблиця 3.3

Матриця планування і результати її реалізації (Y_2)

№ досліджу	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	$Y_{\text{експ.}}$	$Y_{\text{розн.}}$
1	+1	+1	+1	+1	+1	2,8	2,96
2	-1	+1	+1	+1	-1	6,7	7
3	+1	-1	+1	+1	-1	7,6	7,78
4	-1	-1	+1	+1	+1	8,2	7,9
5	+1	+1	-1	+1	-1	2,9	3,3
6	-1	+1	-1	+1	+1	4,2	4,16
7	+1	-1	-1	+1	+1	5,2	5,1
8	-1	-1	-1	-1	-1	3,9	3,88
9	+1	+1	+1	-1	-1	2,1	2,6
10	-1	+1	+1	-1	+1	5,3	5,39
11	+1	-1	+1	-1	+1	6,5	6,46
12	-1	-1	+1	-1	-1	7,1	7,2
13	+1	+1	-1	-1	+1	2,0	2,2
14	-1	+1	-1	-1	-1	3,0	3,3
15	+1	-1	-1	-1	-1	2,0	2,2
16	-1	-1	-1	-1	+1	6,9	6,6
17	-2	0	0	0	0	3,8	3,3
18	+2	0	0	0	0	6,4	6,47
19	0	-2	0	0	0	4,1	3,85
20	0	+2	0	0	0	6,9	7,2
21	0	0	-2	0	0	7,9	7,6
22	0	0	+2	0	0	3,6	3,5
23	0	0	0	-2	0	6,2	6,14
24	0	0	0	+2	0	5,1	4,7
25	0	0	0	0	-2	4,3	3,4
26	0	0	0	0	+2	3,8	4,2
27	0	0	0	0	0	5,0	5,24
28	0	0	0	0	0	5,0	5,24

Як видно з даних рис. 3.6, статистично значущими є коефіцієнти при

лінійних членах рівняння регресії для вмісту води (X_3), глини (X_2), золи (X_1), температури (X_4) та взаємодії X_3X_4 , X_4X_5 .

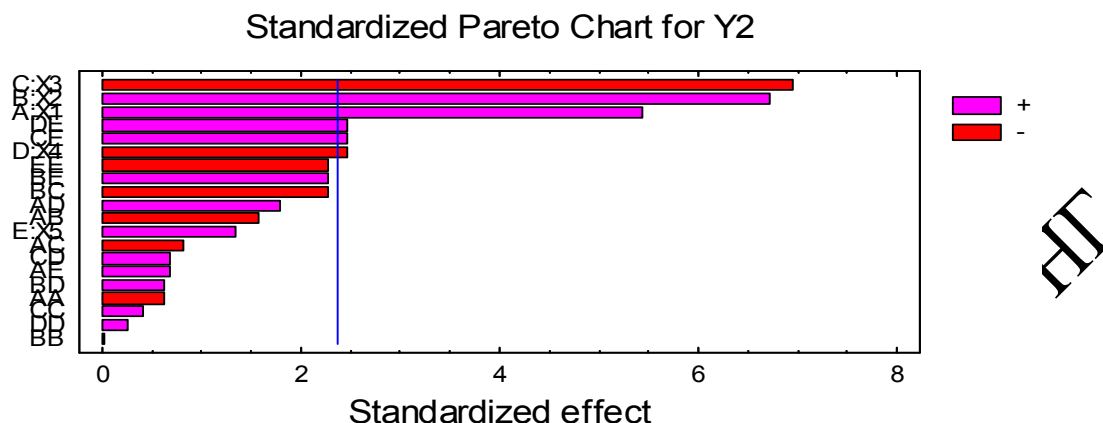


Рис. 3.6. Значущість коефіцієнтів моделі (Парето-графік)

Рівняння регресії з урахуванням значущості коефіцієнтів отримало вигляд:

$$Y_2 = 7,91641 + 0,0415278 \cdot X_1 - 0,0693229 \cdot X_2 + 0,0771875 \cdot X_3 - 0,0174444 \cdot X_4 + 0,0075 \cdot X_3 \cdot X_5 + 0,001 \cdot X_4 \cdot X_5. \quad (3.3)$$

Модель виявилася адекватною досліджуваному процесу (коефіцієнт детермінації $R_2 = 96,9\%$, значення стандартної помилки оцінки $SE = 0,29$).

На рисунку 3.7 представлено порівняння експериментальних (observed) та розрахункових (predicted) даних. Різниця між цими даними незначна.

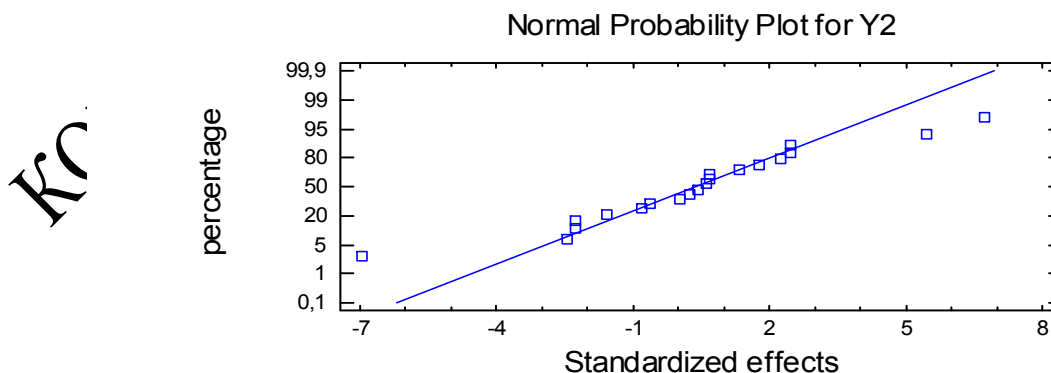


Рис.3.7. Порівняння експериментальних (observed) та розрахункових (predicted) даних моделі (3.3)

На рис. 3.8 показано поверхні впливу парних факторів на міцність ПТМ на основі золи БуТЕС.

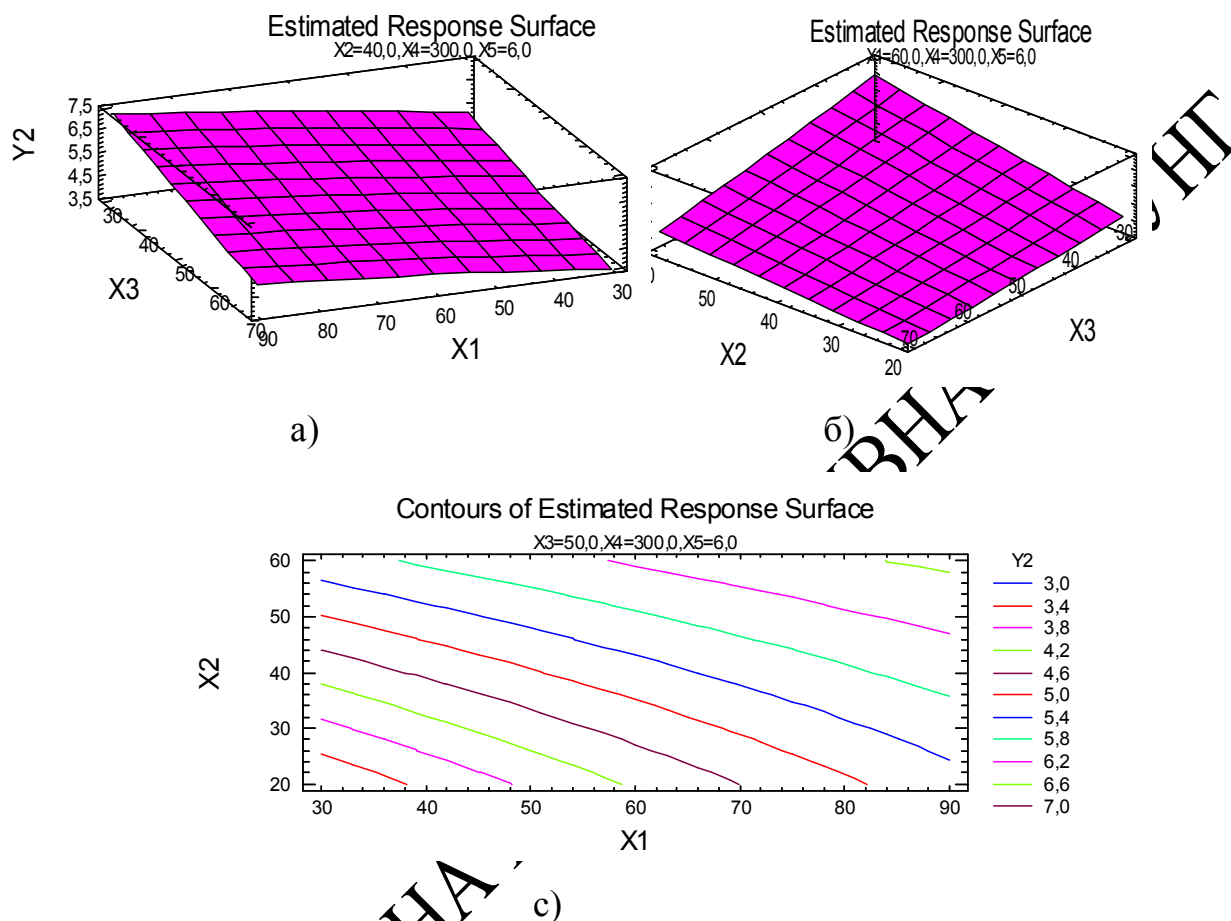


Рис. 3.8. Поверхні впливу факторів на міцність ПТМ на основі золи БуТЕС: а) $Y_2=f(X_1, X_3)$; б) $Y_2=f(X_2, X_3)$; в) $Y_2=f(X_1, X_2)$

Водопоглинання (Y_3) ПТМ залежить, перш за все, від наявності відкритої пористості матеріалу. Дослідження проводилися на зразках, що показані на рисунках: 2.7, 2.8, 2.9, 2.10, 3.1.

Умови проведення дослідів не змінювалися (табл.3.1). Водопоглинання оцінювалося шляхом контролю зміни маси досліджуваних зразків ПТМ.

Матриця планування експерименту та отримані дані приведені в таблиці 3.4. Водопоглинання в дослідях змінювалося від 1 до 18 %.

Таблиця 3.4

Матриця планування і результати її реалізації (Y_3)

№ досліджу	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	$Y_{\text{експ.}}$	$Y_{\text{розн.}}$
1	+1	+1	+1	+1	+1	2	2,69
2	-1	+1	+1	+1	-1	6	6,2
3	+1	-1	+1	+1	-1	4,2	4,3
4	-1	-1	+1	+1	+1	7	7,5
5	+1	+1	-1	+1	-1	6	6,45
6	-1	+1	-1	+1	+1	8	8,2
7	+1	-1	-1	+1	+1	7	7,6
8	-1	-1	-1	+1	-1	9	9,2
9	+1	+1	+1	-1	-1	6	6,19
10	-1	+1	+1	-1	+1	12	11,96
11	+1	-1	+1	-1	-1	9	9,44
12	-1	-1	+1	-1	-1	14	14,02
13	+1	+1	-1	-1	+1	12	12,12
14	-1	+1	-1	-1	-1	16	15,7
15	+1	-1	-1	-1	-1	12	12,19
16	-1	-1	-1	-1	+1	18	17,96
17	-2	0	0	0	0	6	4,8
18	+2	0	0	0	0	12	17
19	0	-2	0	0	0	9	8,7
20	0	+2	0	0	0	13	12,28
21	0	0	-2	0	0	5	4,13
22	0	0	+2	0	0	11	10,77
23	0	0	0	-2	0	8	6,63
24	0	0	0	+2	0	18	18,2
25	0	0	0	0	-2	7	6,63
26	0	0	0	0	+2	8	7,26
27	0	0	0	0	0	7	7,55
28	0	0	0	0	0	7	7,55

На рис. 3.9 можна виділити статистично значущі коефіцієнти при членах рівняння регресії для Y_3 : температура (X_4 , X_4^2), зола (X_1), вода (X_3), глина (X_2 , X_2^2) та взаємодія X_1X_4 .

Standardized Pareto Chart for Y3

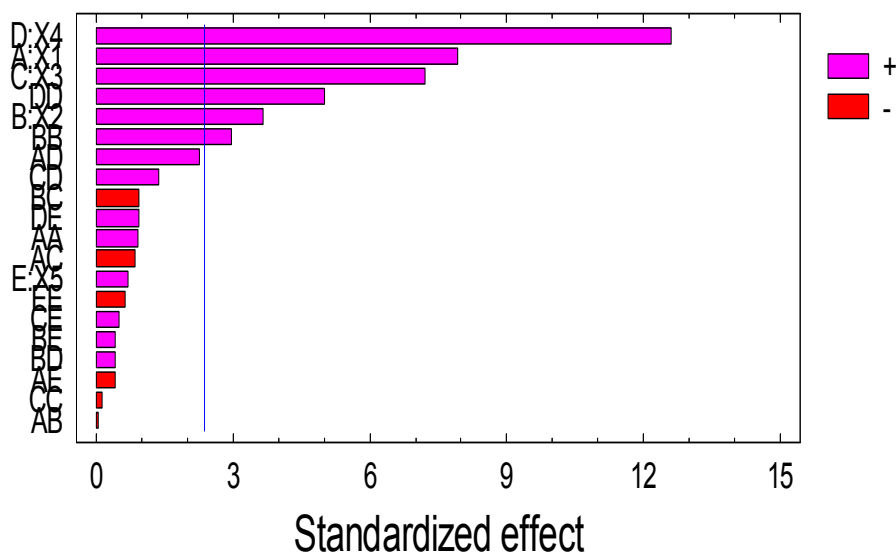


Рис. 3.9. Значущість коефіцієнтів моделі (Парето-графік)

Рівняння регресії з урахуванням значущості коефіцієнтів отримало вигляд:

$$Y_3 = 3,94297 + 0,016875 \cdot X_1 - 0,00907392 \cdot X_2 + 0,0874479 \cdot X_3 - 0,0331528 \cdot X_4 + 0,000141667 \cdot X_1 \cdot X_4 + 0,00180469 \cdot X_2^2 + 0,0000543056 \cdot X_4^2. \quad (3.4)$$

Модель виявилася адекватною досліджуваному процесу (коефіцієнт детермінації $R_2 = 97,9\%$, значення стандартної помилки оцінки $SE = 0,2$).

На рис. 3.10 показано поверхні впливу парних факторів на водопоглинання ПТМ на основі золи БуТЕС.

З графіків, наприклад, рис.3.8, 3.10 випливає, що при збільшеному вмісту золи 1, таким чином, заміщенні нею глини та Na_2SO_4 можна досягнути однакових бажаних значень теплопровідності, міцності та водопоглинання, що власне і слід було довести.

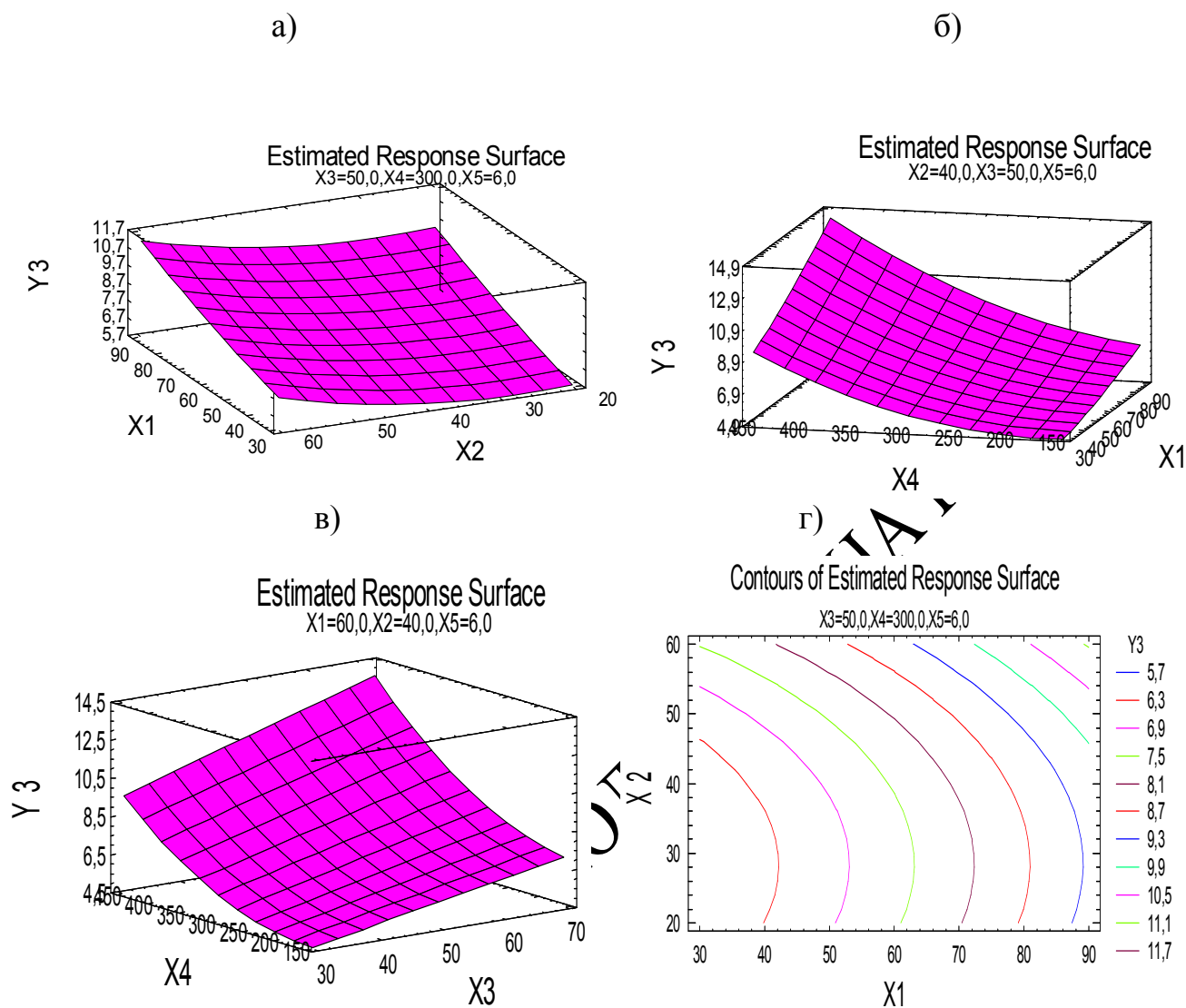


Рис. 3.10. Поверхні впливу факторів на водопоглинання ПТМ на основі золи БуТЕС:

a) $Y_3 = f(X_1, X_2)$;

б) $Y_3 = f(X_1, X_4)$;

в) $Y_3 = f(X_3, X_4)$;

г) $Y_3 = f(X_1, X_2)$

3.2. Оптимізація вмісту складових сировинної суміші на основі золи БуТЕС

В попередньому розділі доведено, що значний вплив на основні теплофізичні характеристики ПТМ мають фактори: вміст золи БуТЕС, води та температура обробки сировинної суміші. Для деяких показників вагомою складовою є наявність у суміші глини.

Вплив цих компонентів досліджувався з застосуванням ДТА-аналізу, а їх кількість, достатню для реалізації встановлених за допомогою диференційно-термічного аналізу фізико-хімічних процесів, можна визначити чисельно із запропонованих нами рівнянь. Але ці дані показують лише можливість реалізації процесу спучування запропонованої сировинної суміші. Оптимальну кількість компонентів ПТМ з метою отримання бажаних теплофізичних показників слід встановити за допомогою додаткових досліджень.

Для побудови регресійних рівнянь застосовувалися ортогональні композиційні плани другого порядку з ядром 2^{5-1} (результати представлені в розділі 3.1). Перевірка за критерієм Фішера всіх регресійних залежностей показала їх адекватність. Це дозволяє їх використовувати для знаходження оптимальних режимів процесу спучування сировинної суміші. За функцію мети в першій задачі прийнято мінімальне значення теплопровідності за рівнянням (3.2), показник (3.3) внесено в обмеження; в другій задачі за функцію мети прийнято максимальну міцність з обмеженням водопоглинання (рівняння 3.3). В результаті отримані оптимізаційні моделі процесу спучування:

$$\left\{ \begin{array}{l} \min Y_1 = 0,978724 - 0,00826389 \cdot X_1 - 0,00964062 \cdot X_3 - 0,000705556 \cdot \\ \quad \cdot X_4 + 0,0000322917 \cdot X_1^2 + 0,0000664062 \cdot X_3^2; \\ Y_2 = 7,91641 + 0,0415278 \cdot X_1 - 0,0693229 X_2 + 0,0771875 \cdot X_3 - \\ \quad - 0,0174444 \cdot X_4 \geq 3; \\ Y_3 = 3,94297 + 0,016875 \cdot X_1 - 0,0907292 \cdot X_2 + 0,0874479 \cdot X_3 - \\ \quad - 0,0331528 \cdot X_4 + 0,000141667 \cdot X_1 \cdot X_4 + 0,00180469 \cdot X_2^2 + \\ \quad + 0,0000543056 \cdot X_4^2 \leq 8. \end{array} \right. \quad (3.5)$$

Чисельні значення обмежень прийняті після підсумовування середніх величин з інтервалами розсіювання даних.

З огляду на прийняті допущення, функція Лагранжа [118-120] прийматиме наступний вигляд

$$L = Y_1 + \lambda_1(Y_2 + X_5 + 3) + \lambda_2(Y_3 + X_6 - 8) \quad (3.6)$$

Для визначення оптимальних значень X_k отримана система рівнянь

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial L}{\partial X_1} = -0,0083 + 0,0006 \cdot X_1 + \lambda_1 0,042 + \lambda_2 0,017 + \\ \quad + 0,00014 \cdot X_4 = 0; \\ \frac{\partial L}{\partial X_2} = -\lambda_1 0,0693229 - \lambda_2 (0,0907 + 0,0036X_2) = 0; \\ \frac{\partial L}{\partial X_3} = -0,00964062 + 0,000134 \cdot X_3 + \lambda_1 0,0772 + \lambda_2 0,087 = 0; \\ \frac{\partial L}{\partial X_4} = -0,00071 - \lambda_1 0,0174 - \lambda_2 0,0033 + \\ \quad + \lambda_2 0,000108X_4 = 0; \\ \frac{\partial L}{\partial X_5} = 0; \\ \frac{\partial L}{\partial X_6} = 0. \end{array} \right. \quad (3.7)$$

В результаті рішення даної системи рівнянь отримана стаціонарна точка функції Лагранжа в розмірному виді факторів:

$$\begin{cases} X_1 = 87 \text{ мас. частка;} \\ X_2 = 6 \text{ мас. частка;} \\ X_3 = 64 \text{ мас. частка;} \\ X_4 = 167 \text{ }^\circ\text{C.} \end{cases} \quad (3.8)$$

Даним значенням імовірно відповідає мінімальний коефіцієнт теплопровідності.

Запропоновані методика і рішення дозволяють прогнозувати показники теплопровідності, міцності і водопоглинання, а за допомогою змінних X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 можна керувати процесом спучення для досягнення оптимальних значень цих теплофізичних параметрів. Отримані результати дають підставу стверджувати, що оптимізувати параметр Y_i можна не тільки зміною температурних умов, але і підбором досліджуваних факторів. Для найбільш повної оцінки цього явища виконані експериментальні дослідження в області оптимального параметра – стаціонарної точки функції Лагранжа.

Оскільки представлені вище результати досліджень показали, що вплив фактора X_5 не був значимим функції відгуку Y_i , то на даному етапі досліджувався вплив в області стаціонарної точки Лагранжа тільки X_1 , X_2 , X_3 і X_4 . Інтервали варіювання факторів, в порівнянні з попередньою серією експериментів, були звужені і підбиралися таким чином, щоб знайдена раніше оптимальна точка (3.8) належала області досліджень. Рівні варіювання зазначених факторів приведені в табл. 3.5.

Умови проведення експериментів в області стаціонарної точки

Лагранжа

N	Фактор	Код	Рівні значень			-1,215	1,215	Δ
			-1	0	1			
1	Співвідношення золи і глини	X_1/X_2	40	60	80	20	100	20
2	Масовий вміст води, мас. частка	X_3	40	50	60	30	70	10
3	Температура, °C	X_4	120	135	150	100	160	15

Результати дослідів представлені в табл. 3.6.

Таблиця 3.6

Матриця планування експериментів для визначення теплопровідності та міцності в області стаціонарної точки Лагранжа

N	Фактор			$Y_{1\text{опт.}}$	$Y_{2\text{опт.}}$	N	Фактор			$Y_{1\text{опт.}}$	$Y_{2\text{опт.}}$
	X_1/X_2	X_3	X_4	$\lambda,$ Вт/(м К)	E, МПа		X_1/X_2	X_3	X_4	$\lambda,$ Вт/(м К)	E, МПа
1	1	1	1	0,36	8,2	9	1,215	0	0	0,14	4,5
2	-1	1	-1	0,22	6	10	-1,215	0	0	0,07	2,3
3	1	-1	1	0,26	7,4	11	0	1,215	0	0,29	6,8
4	1	-1	1	0,11	3,5	12	0	-1,215	0	0,08	2,9
5	1	1	-1	0,25	5,2	13	0	0	1,215	0,50	8,2
6	-1	1	-1	0,1	2,9	14	0	0	-1,215	0,06	2
7	1	-1	-1	0,09	3,5	15	0	0	0	0,07	2,3
8	-	-1	-1	0,08	2,9	16	0	0	0	0,07	2,3

Після обробки результатів отримані наступні моделі для показників:

$$Y_{1\text{опт}} = 5,11 - 0,017 \cdot X_1/X_2 - 0,065 X_3 - 0,035 X_4 - 0,00041 X_3^2 + 0,000092 \cdot X_4^2 + 0,000075 X_1/X_2 \cdot X_4; \quad (3.9)$$

$$Y_{2\text{опт}} = 96,5623 - 0,288996 X_1/X_2 - 1,36982 X_3 - 0,588002 X_4 + 0,00118749 (X_1/X_2)^2 + 0,00987655 X_3^2 + 0,00172166 X_4^2. \quad (3.10)$$

Адекватність моделей перевірялася за критерієм Фішера і підтверджується розрахунковими даними.

Графіки розрахункових залежностей показані на рис. 3.11

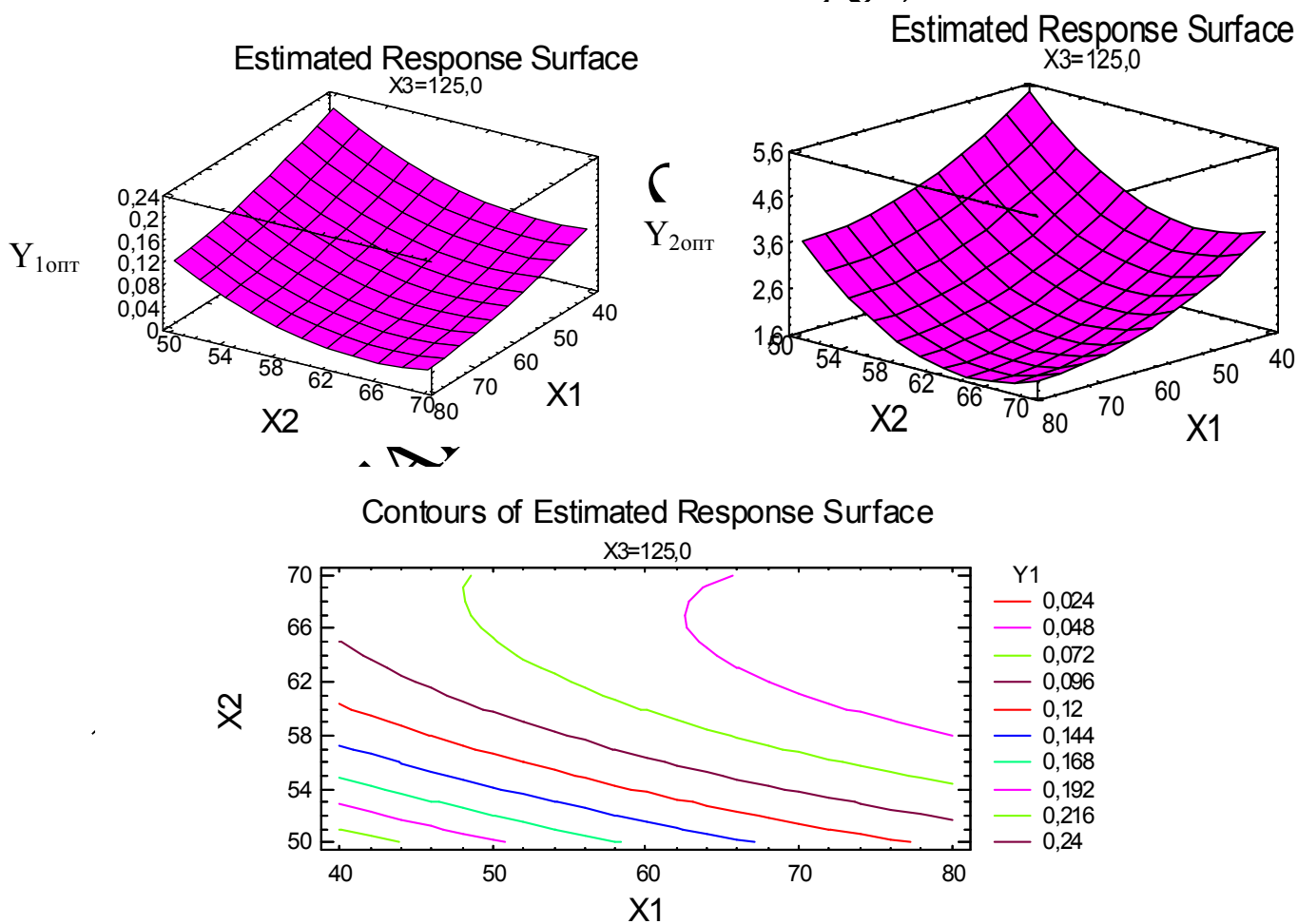


Рис. 3.11. Графіки розрахункових залежностей

Із отриманих результатів випливає, що в області оптимальних значень керуючих факторів (стаціонарної точки Лагранжа) фактори X_3 та X_4 (вміст води та температура спучування) майже однаково впливають на теплопровідність та міцність ПТМ. Їх оптимальне співвідношення може бути отримане після аналізу рівняння (3.9).

Отримана математична модель перевірялася за критерієм Фішера і виявилася адекватною, тому вона була використана для прогнозу значень показника Y_{1opt} в умовах, близьких до експериментальних. Другою причиною, яка передбачає можливість такого використання, є 5 % середня відносна похибка відхилень розрахункових значень отриманих за моделлю від фактичних. Причому для значень Y_{1opt} , близьких до 0,05 (що представляє найбільший інтерес) вона склала 1,5 %.

З огляду на важливість температури для процесу пороутворення не тільки як технологічного чинника, а й економічного, запропонована наступна оптимізаційна модель для встановлення оптимального співвідношення X_3 та X_4

$$\left\{ \begin{array}{l} \min Y_{1opt} = 5,11 - 0,017 \frac{X_1}{X_2} - 0,065 X_3 - 0,035 X_4 - 0,00041 X_3^2 + \\ + 0,000092 \cdot X_4^2 + 0,000075 \frac{X_1}{X_2} \cdot X_4; \\ -1,215 \ll X_3 \ll 1,25, \\ -1,215 \ll X_4 \ll 1,25. \end{array} \right. \quad (3.11)$$

Для визначення екстремуму в замкнутій області знайдено критичні точки $\min Y_{1opt}$ у цій області за допомогою системи рівнянь:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial Y_{1opt}}{\partial X_2} = 0; \\ \frac{\partial Y_{1opt}}{\partial X_3} = 0; \\ \frac{\partial Y_{1opt}}{\partial X_4} = 0. \end{array} \right. \quad (3.12)$$

З цього рівняння не складно знайти оптимальні співвідношення керуючих факторів, наприклад,

$$\begin{cases} X_3 = 23 \\ \frac{X_1}{X_2} = \frac{35 - 0,184 \cdot X_4}{0,075} \end{cases} \quad (3.13)$$

Отримані рівняння можливо використовувати для характеристики показаної раніше функції, що визначає теплофізичні характеристики ПТМ, а також для визначення технологічних параметрів сировинної суміші.

3.3. Взаємний вплив досліджуваних показників. Узагальнене рівняння

В даному розділі дисертаційної роботи запропоновані результати комплексних досліджень теплофізичних властивостей пористих теплоізоляційних матеріалів на основі Бурштинської золи з метою аналізу впливу фізичних параметрів на теплофізичні величини і розробки методики його кількісної оцінки. Для цього в однакових умовах (табл. 3.7) на основі ортогонального центрального композиційного плану другого порядку з ядром 2^4 [115,121 – 122] досліджувалися залежності коефіцієнта теплопровідності (λ), міцності (E), водопоглинання (Δ) від вмісту золи, глини, води та температури спучування.

Отримані експериментальні дані наведені у зведеній таблиці 3.7.

Після обробки результатів отримано оцінки впливу факторів X_k , їх квадратів X_k^2 і парних взаємодій $X_k X_c$, які перевірялися на значимість і адекватність.

Матриця планування та результати дослідження комплексної моделі

№ досліджу	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	λ	E	Δ
1	+1	+1	+1	+1	0,36	2,8	2
2	-1	+1	+1	+1	0,18	6,7	6
3	+1	-1	+1	+1	0,3	2,6	4,2
4	-1	-1	+1	+1	0,19	8,2	7
5	+1	+1	-1	+1	0,26	2,9	6
6	-1	+1	-1	+1	0,1	4,2	8
7	+1	-1	-1	+1	0,21	5,2	7
8	-1	-1	-1	+1	0,09	3,9	9
9	+1	+1	+1	-1	0,25	2,1	6
10	-1	+1	+1	-1	0,11	5,3	12
11	+1	-1	+1	-1	0,22	6,5	9
12	-1	-1	+1	-1	0,1	7,1	14
13	+1	+1	-1	-1	0,17	2	12
14	-1	+1	-1	-1	0,06	3	16
15	+1	-1	-1	+1	0,07	2	12
16	-1	-1	-1	-1	0,04	6,9	18
17	-1,414	0	0	0	0,4	3,6	6
18	+1,414	0	0	0	0,06	6	11
19	0	-1,414	0	0	0,19	6	8
20	0	+1,414	0	0	0,08	8	9
21	0	0	-1,414	0	0,26	8,4	5
22	0	0	+1,414	0	0,06	5	9
23	0	0	0	-1,414	0,11	8	6
24	0	0	0	+1,414	0,06	4	21
25	0	0	0	0	0,08	6	9

Дослідження теплофізичних характеристик виконувалися при однакових умовах та факторах. На основі отриманих рівнянь λ , E , $\Delta = f(X_1, X_2, X_3, X_4)$ можна знайти функцію виду $\lambda = f(E, \Delta, X_1, T)$ для визначення теплопровідності або будь-якого іншого параметру.

Як впливає з даних залежностей, виразити показник λ через E , Δ складно. Тому застосовувався регресійний підхід, тобто величина λ оцінювалася у вигляді рівняння множинної регресії [123]. Це правомірно,

оскільки всі значення показників процесу оцінювалися при однакових умовах.

Система змінних E , Δ , X_1 , T перевірялася на мультиколінеарність за методом Фаррара - Глобера. Кореляційна матриця між цими змінними:

$$R = \begin{pmatrix} 1 & 0,58 & -0,63 & -0,8 \\ 0,58 & 1 & -0,67 & -0,86 \\ -0,63 & -0,67 & 1 & 0,79 \\ -0,8 & -0,86 & 0,79 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.14)$$

Оскільки

$$\chi_p^2 = - [n - 1 - (2m + 5)/6] \ln |R| = 67,68$$

$$\text{та } \chi_p^2 > \chi_{кр}^2(6; 0,95) = 12,59.$$

Ця система мультиколінеарна з вірогідністю 0,95. Окремі коефіцієнти кореляції між E , Δ та T виявилися рівними, відповідно, $-0,6$; $-0,72$, і значно відрізняються від нуля. Тому змінна T виключена з моделі. Аналогічно проведені дослідження показали мультиколінеарність також остаточної системи змінних E, Δ, X_1 , тому що $\chi_p^2 = 25,94$, а $\chi_{кр}^2(3; 0,95) = 7,81$. Окремі коефіцієнти кореляції між цими змінними $r_{E,\Delta} = 0,3$; $r_{E,X_1} = -0,39$; $r_{\Delta,X_1} = -0,48$. Оскільки перевірка за критерієм Стюдента показала значну відмінність від нуля $r_{E,\Delta}$ з достовірністю 0,9; r_{Δ,X_1} і вірогідністю 0,95, то змінна X_1 , як причина колінеарності, виключена з системи змінних. Для спрощення розрахунків і визначення оцінок впливу змінних, що не залежать від розмірності змінних, побудована модель залежності в стандартизованій формі

$$t_\lambda = \beta_E t_E + \beta_\Delta t_\Delta. \quad (3.15)$$

Для змінної Z : E або Δ :

$$t_Z = \frac{Z - \bar{Z}}{S_Z \sqrt{n-1}}, \quad (3.16)$$

де $n = 25$ – число дослідів, \bar{Z} – середня величина змінної, S_Z – вибіркове середнє квадратичне відхилення Z , β – коефіцієнт в моделі, що вказує на скільки одиниць S_I змінюється λ при зміні відповідної величини на одиницю значення її S .

В результаті розрахунків отримана наступна модель:

$$t_\lambda = -0,71 t_E - 0,18 t_\Delta. \quad (3.17)$$

Для зручності прогнозів дана модель отримана в фізичних змінних

$$\lambda = 0,65 - 0,014 E - 0,056 \Delta. \quad (3.18)$$

Для перевірки адекватності отриманої моделі визначено коефіцієнт детермінації ($D = 0,68$). Проведена перевірка коефіцієнта за критерієм Фішера показала його значимість (відмінність від нуля), оскільки розрахункове

$$F_p = \frac{D(n-k)}{(1-D)k} = \frac{0,68(25-2)}{0,32 \cdot 2} = 24,44,$$

що більше за табличне значення $F_{кр}(0,95; 2; 23) = 3,42$.

Аналогічно досліджувалися наближення шуканої функції

$$\lambda = A + B f(E) + C f(\Delta), \quad (3.19)$$

що представлені у вигляді одного з виразів системи

$$\begin{cases} Y = B \cdot \exp(C \cdot X); \\ Y = A + \sum_{i=1}^n B_i \cdot X_i + \sum_{j=1}^k B_j \cdot X_j^k \\ Y = B + \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{X_i}. \end{cases} \quad (3.20)$$

За критерій прийнята величина залишкової дисперсії. Виконані розрахунки показали, що найменшу дисперсію для обох парних залежностей $\lambda = f(E)$ і $\lambda = f(\Delta)$ має гіперболічна залежність, тому обрана наступна комплексна модель в стандартизованій формі

$$t_\lambda = 0,78 t_{1/E} + 0,324 t_{1/\Delta}. \quad (3.21)$$

Коефіцієнт детермінації для (3.21) склав $D = 0,79$. Перевіркою, проведеною за критерієм Фішера для довірчої ймовірності $p = 0,95$, встановлено, що розрахункове значення критерію $F_p = 79$ більше за табличну величину $F(2; 22) = 3,44$. Тому D значимо і отримана модель адекватна фізичній залежності. Для зручності розрахунків модель (3.21) представимо у формі

$$\lambda = 52,206 + \frac{17,6}{E} + \frac{167,25}{\Delta}. \quad (3.22)$$

На рис. 3.12 показано графік розрахункової залежності (3.22), який відображає досліджувані та встановлені нами закономірності впливу обраних факторів на цільову функцію.

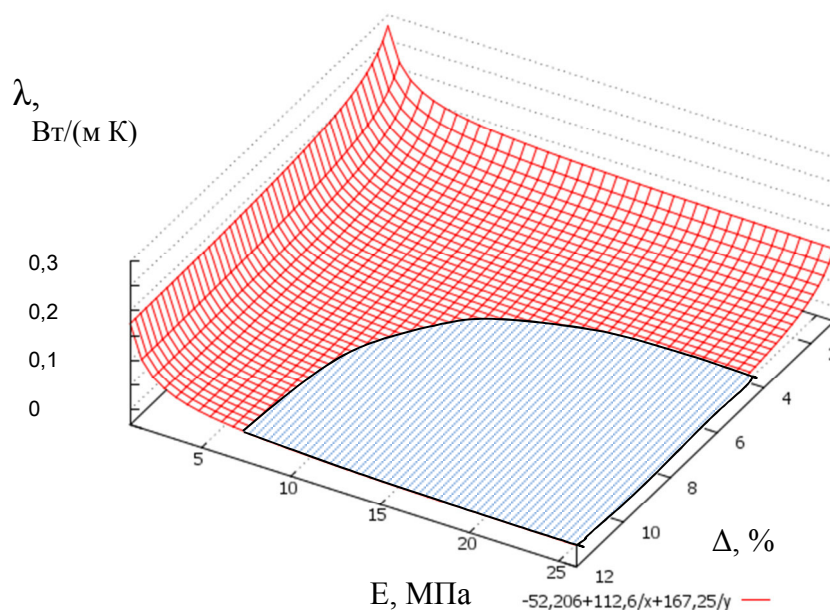


Рис. 3.12. Графік розрахункових залежностей λ (в закресленій області функція не визначена)

Отримана модель залежності в силу своєї адекватності може бути використана для прогнозу значення коефіцієнта теплопровідності в залежності від бажаних (заданих) значень міцності та водопоглинання. Причому, чим ближче до середніх значень цих змінних в експерименті, тим точніше прогноз.

Висновки до розділу 3

1. У літературних джерелах практично не приводяться дані про дослідження і можливість прогнозування теплофізичних властивостей ПТМ в причинному зв'язку з їх структурними параметрами. Тому отримані в дисертації результати є новим знанням закономірностей зміни теплофізичних характеристик (ТФХ) та їх узагальненням.

2. Для оцінки зміни ТФХ запропонований і обґрунтований узагальнений параметр - прогнозована структура ПТМ. Такий підхід дозволив виключити з опису ТФХ процесу случування характеристики сировинної основи суміші і її

компонентів.

3. Досліджено основні фізико - хімічні процеси, що відбуваються в сировинній суміші на основі золи БуТЕС під час її гідратації та спучування нагріванням.

4. Визначено раціональні енергетичні характеристики процесу термообробки сировинної суміші та обґрунтовано її компонентний склад.

5. Доведено, що на основі золи Бурштинської ТЕС можна виробляти пористі теплоізоляційні матеріали з прогнозованими теплофізичними властивостями, а одержані рівняння можна використовувати для прогнозування основних ТФХ й технологічних режимів.

6. Матеріали третього розділу дисертаційної роботи викладено в опублікованих автором наукових працях [58, 83, 107–113, 124].

КОШЛАК ГАННА ВОЛОДИМИРІВНА ІФНТМН

РОЗДІЛ 4

ТЕОРЕТИЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ ПРОЦЕСІВ
ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ ПТМ НА ОСНОВІ БУРШТИНСЬКОЇ ЗОЛИ

У попередніх розділах встановлено оптимальні склад сировинної суміші ПТМ, вміст компонентів та режими спучування. Однак ефективність опору теплопровідності матеріалів, як було зазначено в підрозділі 1.4.1, залежить ще і від розмірів пор та температурних умов, в яких матеріал виконує свою ізоляційну функцію. Основні ідеї та обґрунтування цього твердження викладено в роботах автора [81,98 – 101,108,124 – 127].

В зазначених роботах показано, що у мікропорах за рахунок безпосереднього контакту значної кількості молекул зі стінками пор здійснюється перекривання полів поверхневих сил у протилежних стінках. У мікропорах відбувається кнудсенівська дифузія молекул. Тому і перенос енергії уздовж поверхні пор буде відбуватися найбільш інтенсивно, або взагалі проходити лише уздовж поверхонь пор. У такому випадку рух газу формується цілком в пристінних областях. В великих порах перенос енергії відбувається у всьому об'ємі пор. Отже існує значення розміру пори, при якому теплопровідність стрімко зростає (рис.1.24). Очевидно, що цей ефект проявляється неоднаково для різних ПТМ і залежить від температур застосування матеріалів та їх **фізичних властивостей**. Цілком справедливо припустити, що цей ефект буде притаманним і для ПТМ на основі Бурштинської золи.

Таким чином виникає запитання, чи можна за рахунок змін у складі сировинної суміші підсилити або змінити ефект кнудсенівської дифузії в нашому матеріалі, і для яких температур?

Але перш за все слід з'ясувати механізми передачі теплової енергії всередині ПТМ.

4.1. Особливості теплопровідності ПТМ

Традиційно процес передачі тепла поділяють на три складові: випромінювання, конвекція і теплопровідність. Питання про роль кожної з них в загальній теплопередачі дисперсних систем залишається найбільш складним.

4.1.1. Передача тепла випромінюванням. На підставі визначення коефіцієнта теплопровідності випромінюванням λ_p маємо формулу [128]

$$\lambda_p = 2\varepsilon^2 \sigma T^3 h, \quad (4.1)$$

де ε – ступінь чорноти поверхні пори; σ – постійна Стефана-Больцмана; T – температура; h – товщина газового прошарку.

Відповідно до формули (4.1), тепловий радіаційний потік можна знизити у разі зменшення ступеня чорноти поверхні пори і товщини газового прошарку (при цьому переважним параметром є зменшення поверхні випромінювання і перепаду температури).

Розрахунок променевої теплопровідності також можна проводити за формулою, запропонованою Лобом для пористих систем:

$$\lambda_p = 4\sigma d^2 \Gamma T^3, \quad (4.2)$$

де d – параметр пор, Γ – геометричний фактор ($\Gamma = 1$ для циліндричних пор для випадку, якщо співпадає напрямок вісі з напрямом теплового потоку, $\Gamma = 2/3$ для сферичних пор, $\Gamma = \pi/4$ для циліндричних пор з осями, розташованими перпендикулярно напрямку теплового потоку).

Для практичних розрахунків коефіцієнта радіаційної теплопровідності рекомендуємо формулу (4.1).

У формулах (4.1) та (4.2) ступінь чорноти поверхні пори є функцією

температури. Тому з теоретичної залежності $\lambda_p = f(T)$ можна лише приблизно судити про величину променевої складової. Вплив випромінювання є домінуючим фактором при глибокому вакуумі і високих температурах.

Представимо залежність коефіцієнта променевої теплопровідності від температури для різних діаметрів пор і ступеня чорноти поверхні пори (рис.4.1, 4.2).

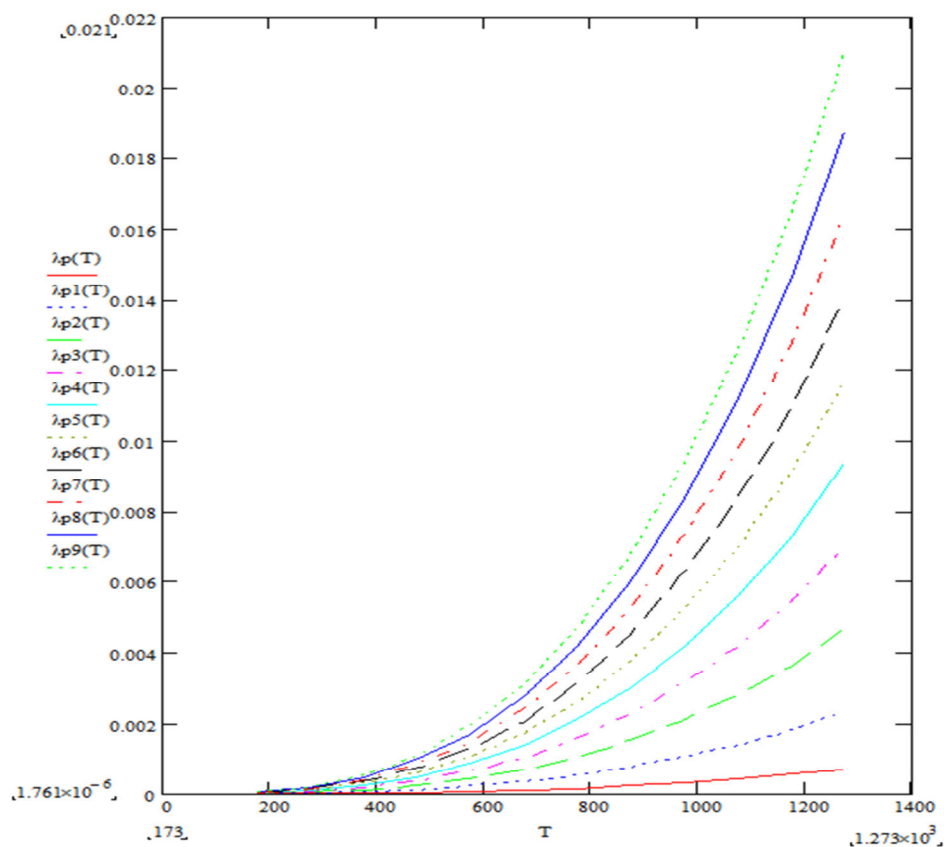


Рис. 4.1. Залежність коефіцієнта променевої теплопровідності від температури ($\varepsilon = 0,1$) при d , мм: 1 – 0,001; 2 – 0,01; 3 – 0,1; 4 – 1; 5 – 2; 6 – 3; 7 – 4; 8 – 5; 9 – 6

З графіків, представлених на рис. 4.1 і рис. 4.2 видно, що ступінь чорноти поверхні пори істотно впливає на коефіцієнт променистої теплопровідності.

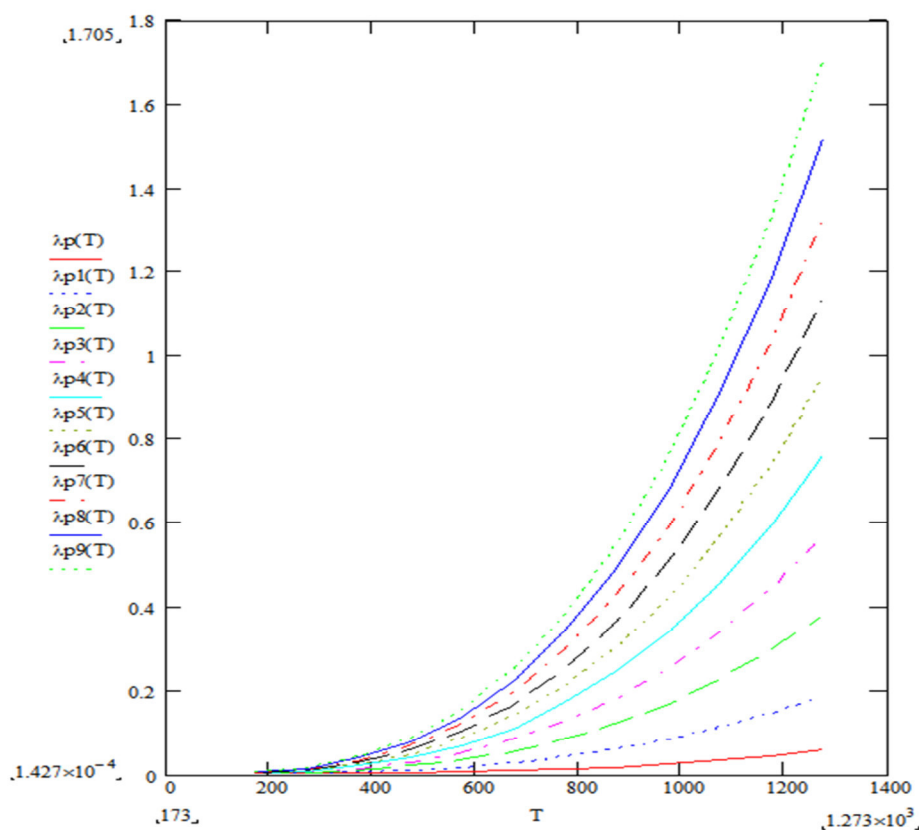


Рис. 4.2. Залежність коефіцієнта променевої теплопровідності від температури ($\varepsilon = 0,9$) при d , мм: 1 – 0,001; 2 – 0,01; 3 – 0,1; 4 – 1; 5 – 2; 6 – 3; 7 – 4; 8 – 5; 9 – 6

Виконані розрахунки залежності коефіцієнта радіаційної теплопровідності від температури і ступеня дисперсності системи свідчать, що при низьких температурах теплопередача випромінюванням в незначній мірі впливає на загальний процес теплообміну. Вже при $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ в матеріалі з порами розміром 1 мм складова випромінювання у теплопередачі посилюється і досягає помітного значення при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Аналіз графіків дає підставу вважати, що при високих температурах випромінювання зростає особливо сильно. Вкрай інтенсивне зростання радіаційної теплопровідності в дисперсному об'єкті досягається при збільшенні температури до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Відповідно до [66] у всьому температурному діапазоні коефіцієнт променистої теплопровідності в порах становить величину, яка мусить бути не

більше ніж 1,5 % від величини коефіцієнта молекулярної теплопровідності.

Отже, променистий теплообмін в пористих середовищах визначається переважно рівнем температур на поверхнях матеріалу і залежить від усередненого діаметра пори, ступеня чорноти поверхонь, поглинальної та випромінювальної властивостей газу, що заповнює пори матеріалу. В умовах зростання температур, високих показників ступеня чорноти і пористості передача тепла випромінюванням робить істотний внесок у теплопередачу таких пористих систем.

Практика показує, що цей вид теплопередачі має вагомий, а іноді і переважаюче значення тільки при використанні дисперсного матеріалу при високих температурах.

4.1.2. Теплопередача в порах конвекцією. Природна конвекція виникає в шарі дисперсного матеріалу під впливом температурного градієнта і обумовлена відмінністю густини газу або рідини, що заповнюють пори матеріалу.

Явище конвективного теплообміну в пористих матеріалах, відбувається в обмежених розмірах пор і мікрозазорах. Обмеженість простору перешкоджає руху конвективних струменів газу, які заповнюють пори, під дією температурного градієнта. Таким чином, внаслідок замкнутості об'єму пор матеріалу, а також наявності висхідних і низхідних потоків, сильно ускладнюються умови руху середовища. Вони залежать від геометричних розмірів (діаметра пор), роду речовини, що заповнює поровий простір, а також умов теплообміну.

Незважаючи на велику складність питань теорії природної конвекції, важливі сторони проблеми піддаються кількісному обліку. Так, наприклад, приймаючи ряд припущень, можна отримати наближене рівняння для величини мінімального температурного градієнта β , достатнього для утворення конвекційних струмів в пористому середовищі [129]:

$$\beta = \frac{4\pi^2 \nu a}{kg\rho\beta_0 d^2}, \quad (4.3)$$

де k і a – проникність і коефіцієнт температуропровідності середовища, g – прискорення сили тяжіння, ρ , ν , β_0 – густина, кінематична в'язкість і коефіцієнт об'ємного температурного розширення газу, що заповнює пори, d – товщина досліджуваного шару матеріалу.

Для оцінки проникності середовища k застосовується лінійний закон фільтрації Дарсі, за яким швидкість фільтрації флюїду в пористому середовищі пропорційна градієнту тиску і обернено пропорційна в'язкості:

$$k = Q \cdot \mu \cdot L / \Delta P \cdot F, \quad (4.4)$$

де Q – об'ємна витрата флюїду, μ – в'язкість флюїду, ΔP – перепад тиску, F – площа, L – довжина зразка.

Проникність середовища також можна розрахувати за формулою [111]:

$$k = 0,061 \sum_{i=1}^{i_{cr}} d_i^2 n_i^{2,1} \quad (4.5)$$

де d_i і n_i – еквівалентний діаметр i -го порового каналу і його пористість, i_{cr} – інтервал розмірів, що відповідає межах між каналами і порами.

Це дозволяє припустити, що проникність матеріалу з найменшими дрібними порами повинна зменшитися, так як фільтрація флюїду через найбільш тонкі канали здійснюється зі значними труднощами.

Процес конвективного теплообміну прийнято розглядати як елементарне явище теплопровідності, при цьому необхідно враховувати еквівалентний коефіцієнт теплопровідності $\lambda_{екв}$, що виражає зміну кондуктивної теплопровідності внаслідок конвекції.

Отримаємо величину безрозмірного коефіцієнта збільшення теплопровідності при наявності конвекційних струмів, яка має назву коефіцієнт конвекції [130]:

$$\varepsilon_k = \lambda_{\text{екв}} / \lambda, \quad (4.6)$$

де λ – коефіцієнт теплопровідності середовища.

У критеріальній формі [131] формула, що виражає появу конвекційних струмів, має вигляд:

$$Ra = Gr \cdot Pr \geq 10^3, \quad (4.7)$$

де Ra – критерій Релея, а Gr і Pr – критерії Грасгофа і Прандтля відповідно:

$$Gr = g\beta_0 \Delta t \frac{d^3}{\nu^2}, \quad Pr = \frac{\nu}{a}.$$

Оскільки циркуляція середовища обумовлена різницею щільності нагрітих і холодних частинок, визначається критерієм Релея, то і ε_k має бути функцією того ж аргументу, тобто

$$\varepsilon_k = f(Ra). \quad (4.8)$$

При малих значеннях аргументу $Ra < 10^3$ (або $\lg Ra < 3$) значення функції $\varepsilon_k = 1$ ($\lg \varepsilon_k = 0$). Це означає, що при малих значеннях Ra теплопередача в порах обумовлюється тільки теплопровідністю повітря.

При значенні $10^3 < Ra < 10^6$ коефіцієнт конвекції

$$\varepsilon_k = 0,105 Ra^{0,3}. \quad (4.9)$$

При значеннях $10^6 < Ra < 10^{10}$ коефіцієнт конвекції

$$\varepsilon_k = 0,40 \text{ Ra}^{0,2}. \quad (4.10)$$

Температурний коефіцієнт об'ємного розширення газу, що заповнює поровий простір, визначається за рівнянням

$$\beta_0 = \frac{1}{T}. \quad (4.11)$$

Зокрема, якщо в якості газу, що заповнює поровий простір використовується повітря, то розрахунок кінематичної вязкості повітря, як функції температури, виконаємо за формулою параболічної регресії:

$$\nu(T) = (13,4122 + 0,094 \cdot T + 0,7159 \cdot 10^{-4} \cdot T^2) \cdot 10^6. \quad (4.12)$$

Для розрахунку критерію Прандтля, як функції температури, для повітря застосуємо формулу

$$\text{Pr}(T) = 0,7052 - 0,0001 \cdot T + 0,1115 \cdot 10^{-6} \cdot T^2. \quad (4.13)$$

Для оцінки частки теплопередачі конвекцією в замкненій порі дисперсного матеріалу, в якому поровий простір заповнює повітря, виконаємо розрахунок за формулами (4.6) – (4.13). Приймаючи діапазон значень діаметра закритої пори від 0,5 мм до 3,0 мм, перепад температур на стінках пори до 20 °С (максимальний для закритої пори), визначимо наявність конвекційних струменів закритій порі в діапазоні температур -110 °С ... +1000 °С.

Результати розрахунку представлені на рис. 4.3, рис. 4.4.

Результати наших розрахунків (рис.4.3 і рис. 4.4) свідчать, що в повітряних порах діаметром менше 3,0 мм, при наявності в порі перепаду температур 20 °С, у діапазоні температур -110 °С ... +1000 °С, конвекція

відсутня. Конвективні струмені з'являються при діаметрі пори, що становить 3 мм і наявності перепаду температур $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ у діапазоні $-110\text{ }^{\circ}\text{C} \dots 105\text{ }^{\circ}\text{C}$. В умовах подальшого зростання температури конвекційні струмені відсутні.

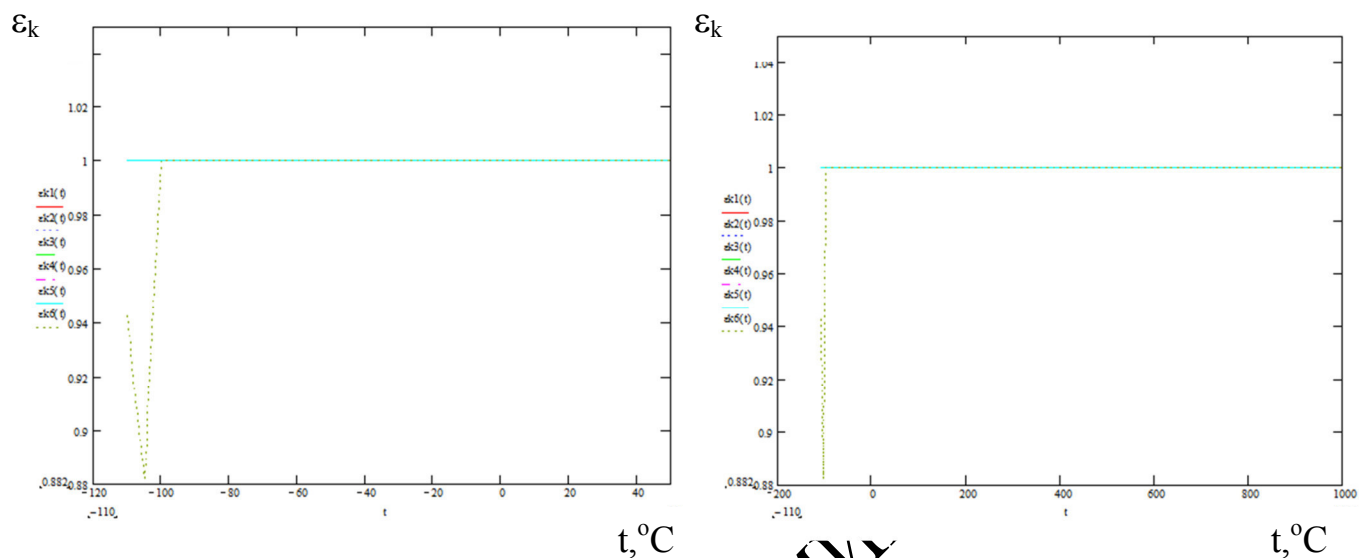


Рис. 4.3. Залежність коефіцієнта конвекції від температури для закритої пори

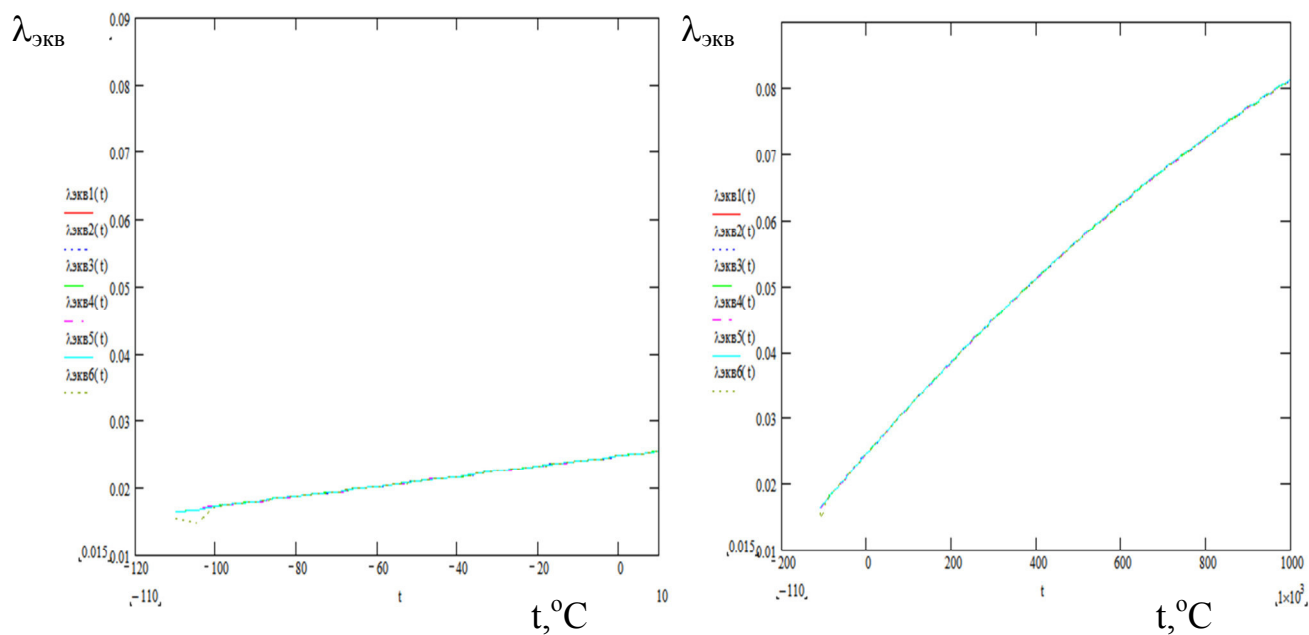


Рис. 4.4. Залежність еквівалентного коефіцієнта теплопровідності від температури для закритої пори

Для оцінки частки теплопередачі конвекцією у відкритій порі дисперсного матеріалу, виконаємо аналогічний розрахунок за формулами (4.6) – (4.13). Приймаючи діапазон значень діаметра відкритої пори від 9,0 мм до 20,0 мм, а також перепад температур на стінках пори до 100 °С (максимальний для відкритої пори), визначимо наявність конвекційних струмів у відкритій порі в діапазоні температур -110 °С ... +1000 °С.

Результати розрахунку наведені на рис. 4.5, рис. 4.6.

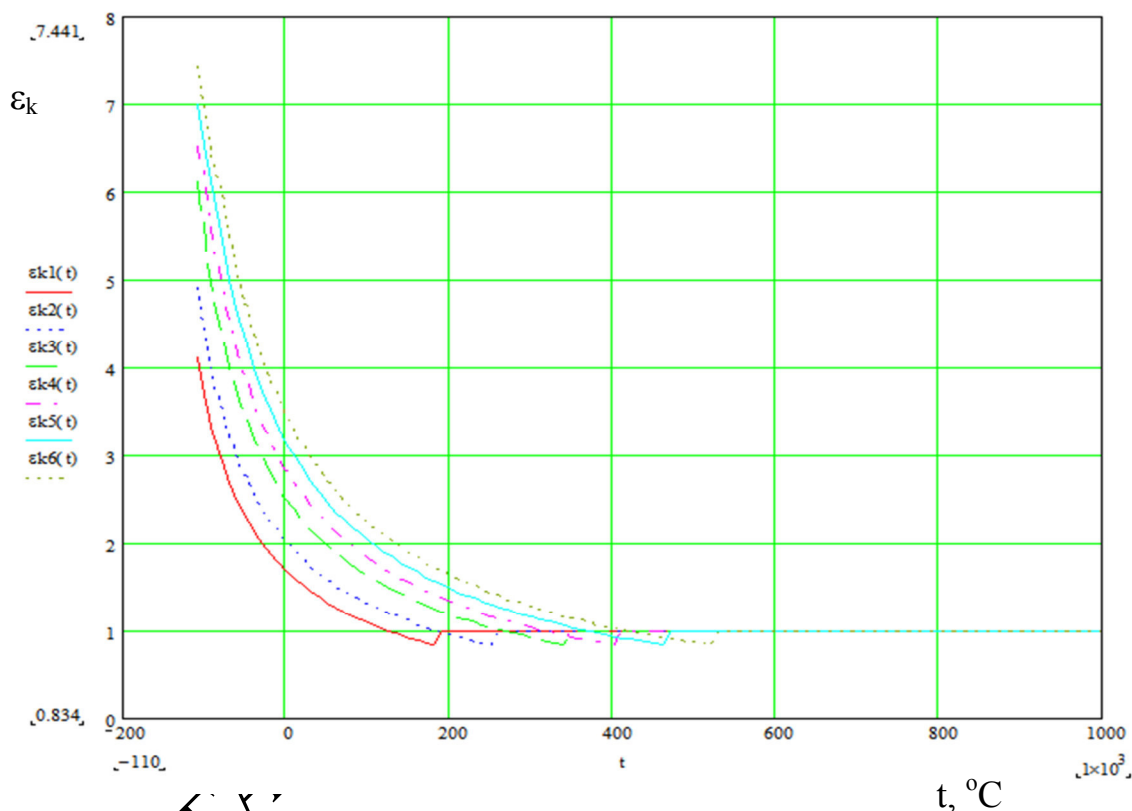


Рис. 4.5. Залежність коефіцієнта конвекції від температури для відкритої пори

З результатів розрахунків, представлених на рис.4.5 і рис. 4.6 видно, що у повітряних порах діаметром від 9,0 мм до 20,0 мм при наявності в порі перепаду температур, зростаючого від 40 °С до 100 °С, у дослідженому інтервалі температур спостерігається присутність конвекційних струмів.

Для пори діаметром 9,0 мм при мінімальному перепаді температур 40 °С конвекція з'являється в інтервалі температур від -110 °С до +100 °С. Подальше

зростання температури не приводить до виникнення конвективного струму. Для даної пори при перепаді температур $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ конвекція з'являється в інтервалі температур від $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+190\text{ }^{\circ}\text{C}$.

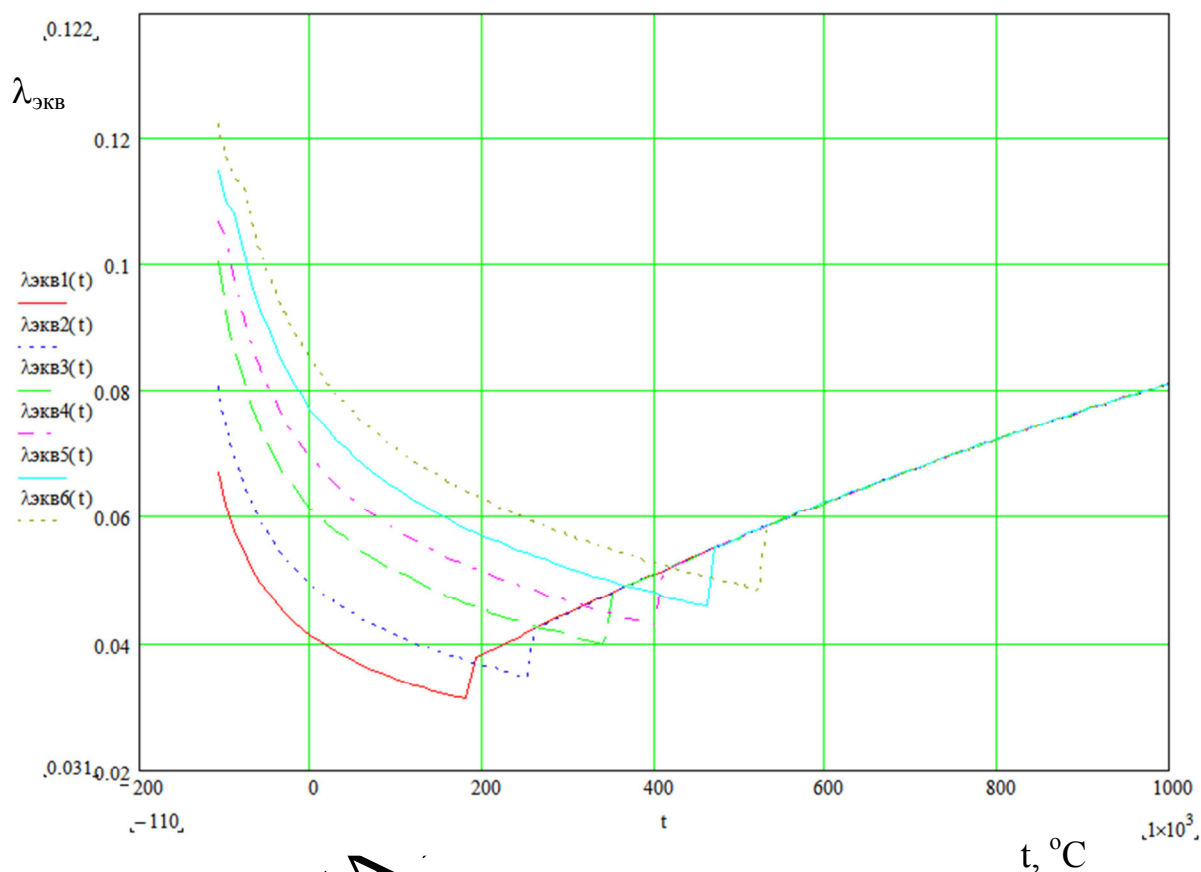


Рис. 4.6. Залежність еквівалентного коефіцієнта теплопровідності від температури для відкритої пори

В порі діаметром $20,0\text{ мм}$ при мінімальному перепаді температур $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ конвекція виникає в інтервалі температур від $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+370\text{ }^{\circ}\text{C}$, а при перепаді температур $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ конвекція стає помітною в інтервалі температур від $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+530\text{ }^{\circ}\text{C}$. При подальшому зростанні температури утворення конвекційних струмів не спостерігається ($\epsilon_k = 1$).

Аналізуючи характер кривих залежності коефіцієнта конвекції ϵ_k від температури (рис. 4.5 і 4.6), можна зробити висновок про те, що в умовах наближення до температури, при якій конвективний рух припиняється,

відбувається невелике зростання коефіцієнта конвекції (крива має деякий «стрибок») від мінімально можливої величини (при певному температурному перепаді в порі) до $\varepsilon_k = 1$. З підвищенням температури відбувається зниження інтенсивності теплопередачі шляхом конвекції, що можна пояснити взаємними перешкодами внаслідок обмеженості простору: піднімаються і опускаються рухомі потоки повітря (вплив внутрішнього тертя повітря про частки).

Теплопередача в порі являє собою складний комплексний процес. Розглядаючи частку конвективної складової передачі тепла у загальній теплопередачі в порах дисперсного матеріалу, можна зробити висновок, що конвекція переважає над променистим теплопереносом в області температур $T = +25$ °С і помірних температур при 100 °С і нижче. З урахуванням того, що склад [99, 111, 112, 125 – 127, 132 – 133] переходить у спучений стан в діапазоні $T = 500 – 800$ °С, а застосовується як теплоізоляційний матеріал в діапазоні до 1000 °С, внесок окремих складових (конвекція, випромінювання, теплопровідність) у загальний перенос тепла залежить від температурних умов, при яких експлуатується даний матеріал. Слід зауважити, що елементарні види теплообміну не відокремлені і в чистому вигляді не зустрічаються. Як правило, на практиці одночасно мають місце всі види теплообміну, тому кількісна оцінка внеску кожного з них у загальну теплопередачу ускладнена.

З розрахунків видно, що вплив ступеня замкнутості пор на теплопровідність дисперсних матеріалів неоднозначний. При від'ємних, нормальних і підвищених температурах він проявляється по різному.

Кінематична в'язкість повітря в межах температур від +330 °С до -110 °С зменшується в 13,2 раза ($\nu_{-110} = 3,938 \cdot 10^{-6}$ м²/с, $\nu_{+330} = 5,2223 \cdot 10^{-5}$ м²/с). Повітря стає більш текучим. В результаті конвекція всередині пористого матеріалу зростає. Тому для теплової ізоляції споруд і устаткування, що експлуатується при від'ємних температурах, доцільно застосовувати матеріали з дрібною замкнутою комірчастою структурою. При невисоких позитивних температурах повітря розширюється і у разі відкритої пористості частково витісняється з матеріалу. Отже для огорожувальних конструкцій, що експлуатуються в

умовах невисоких позитивних температур, найбільш ефективними є матеріали з рівномірно розподіленою відкритою пористістю.

4.1.3. Передача тепла через каркас. Каркас дисперсного матеріалу представляє собою сукупність величезної кількості твердих частинок різноманітної форми і величини, розділених проміжками, заповненими газом.

Теплообмін на границі твердих частинок із зовнішнім середовищем зумовлений взаємодією молекул газу з поверхнею твердого тіла і залежить від пористості дисперсного матеріалу, роду газу, який заповнює поровий простір, температури, тиску газу, матеріалу каркаса.

Для однакової об'ємної ваги матеріалу, але різної будови каркаса системи, коефіцієнт теплопровідності прийматиме різні значення. Частка контактної теплопередачі у загальному процесі теплообміну в дисперсному матеріалі незначна і теплопередача визначається в основному теплопровідністю проміжного середовища, що заповнює пори матеріалу. Вплив природи каркасу системи позначається на її теплових властивостях безпосередньо, а також через дисперсність і механічний склад пор. Теплофізичні характеристики дисперсної системи визначає не матеріал каркаса, а співвідношення в кількості складових його частинок і пор. Малий вплив хіміко-мінералогічної складової каркаса на теплопровідність пористої системи значною мірою пояснюється великою пористістю системи. При меншій пористості вплив каркаса зростає. Це означає, що вплив природи каркаса на теплофізичні характеристики системи маємо враховувати. *Теплопровідність залежить від хімічного складу і молекулярної будови речовин. Речовини прості за хімічним складом і будовою мають більшу теплопровідність в порівнянні зі складними.* Саме це твердження доведено нами в другому та третьому розділах дисертаційної роботи.

Одним із важливих факторів в процесах теплообміну каркаса пористого матеріалу є не тільки пористість, але також рівномірність її розподілу. При нерівномірному розподілі пористості в матеріалі утворюються зони з підвищеним вмістом твердої фази. Теплопровідність цих осередків значно

вище, ніж матеріалу в цілому, і вони є місцями підвищеної теплопередачі – «містками холоду».

Каркас матеріалу створюють перегородки, якими обов'язково повинні бути роз'єднані пори матеріалу. Для зниження теплопровідності елемента каркаса матеріалу необхідно отримати мінімально можливу товщину міжпорових перегородок.

Насамперед, вихідні компоненти і спосіб поризації визначають середню товщину міжпорових перегородки.

Для характеристики дисперсного матеріалу оперують поняттям ефективної теплопровідності λ_{ef} , яке враховує всі складові теплообміну і залежить від багатьох факторів. Збільшення теплопровідності каркаса призводить до зростання ефективної теплопровідності.

Порівняємо ефективну теплопровідність герметичних і відкритих пористих систем. Герметизація пористих матеріалів перешкоджає циркуляції газу в порах під дією градієнта температури. У такій системі неминуча поява градієнта тисків. Потік газу під дією градієнта температур загальмований. У відкритій системі всередині тіла відсутній градієнт тисків. Відповідно, теплопровідність відкритих систем повинна бути вище за теплопровідність герметичних систем.

Відповідно до [66] ефективна теплопровідність

$$\lambda_{ef} = (\lambda_{випр} + \lambda_{конв}) \Gamma \cdot \Pi^{2/3} + \lambda_{карк} (1 - \Gamma \cdot \Pi^{2/3}), \quad (4.13)$$

де $\lambda_{карк}$ – теплопровідність каркаса, Γ – фактор форми, Π – пористість.

Співвідношення для ефективної теплопровідності твердої дисперсної системи (зі сполученими порами) [66]:

$$\frac{\lambda_{ef}}{\lambda_{карк}} = \left(\frac{h}{L}\right)^2 + \frac{\lambda_{конв}}{\lambda_{карк}} \left(1 - \frac{h}{L}\right)^2 + \frac{2 \cdot \frac{\lambda_{конв} h}{\lambda_{карк} L} \left(1 - \frac{h}{L}\right)}{1 - \frac{h}{L} \left(1 - \frac{\lambda_{конв}}{\lambda_{карк}}\right)} \quad (4.14)$$

де h , L – функції пористості (L – периметр пори, $\Pi = h/L$).

Відносна залежність $\lambda(\Pi) = \frac{\lambda_{ef}}{\lambda_{карк}}$ від пористості (Π) для пористих структур представлена на рис. 4.7.

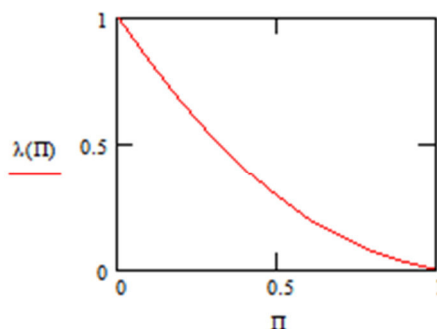


Рис. 4.7. Залежність коефіцієнта теплопровідності твердого каркаса λ від пористості (Π)

З цієї залежності випливає, що при найбільших значеннях пористості (або малих значеннях щільності матеріалу) кондуктивна складова ефективної теплопровідності твердого каркасу робить найменший внесок у теплопередачу і досягає мінімальних значень.

4.2. Розв'язання рівнянь конвективного теплопереносу

Значний інтерес представляє початковий етап розвитку конвекції при нестационарних процесах тепло- і масопереносу, оскільки багато технічних та технологічних процесів реалізуються в особливо нестационарних умовах.

Симуляцію процесу переносу тепла конвекцією здійснювали з використанням прикладного програмного пакету (ППП) Flow Vision [133, 134], який задовольняє основним необхідним вимогам щодо ефективного використання комп'ютерного моделювання течії газу в порах дисперсного матеріалу. Даний програмний пакет заснований на можливості проведення

обчислювального експерименту та призначений для розрахунку гідро- і газодинамічних завдань (разом з пов'язаними процесами тепло- і масопереносу) у широкому діапазоні чисел Рейнольдса. Це дозволяє в умовах, наближених до лабораторного експерименту, вивчити явище природної конвекції в газонаповненому просторі і провести зіставлення з відповідними теоретичними положеннями.

Базовими в ППП Flow Vision є рівняння Нав'є-Стокса (разом з рівнянням нерозривності). У даній роботі використовувалася модель наближення Буссінеска (малі зміни щільності) для опису ламінарної течії в'язкої рідини при малих числах Рейнольдса. Для чисельного рішення базових рівнянь в Flow Vision використовується метод, який ґрунтується на консервативних схемах розрахунку нестационарних рівнянь в похідних. Такі схеми розрахунку в порівнянні з неконсервативними дають розв'язок, який точно задовольняє законам збереження (зокрема, рівняння нерозривності).

В роботі розглянуто задачу моделювання течії у кубічній замкнутій повітряній порожнині, в якій дві сторони підтримуються при різних температурах (одна холодна, інша гаряча), а дві інші сторони теплоізовані. Під впливом виштовхуючої сили, що зумовлена різницею температур, виникає двовимірний конвективний рух. Для цієї задачі створено геометричний образ області (кубічної порожнини) в САПР, яку надалі імпортовано через формат STL в Flow Vision.

Приймаємо діаметр пори 3мм (наближено сторона кубічної пори 3 мм).

У цьому завданні задані наступні граничні умови:

- на поверхні 1 – гранична умова стінки з прилипанням, температура на стінці 20 °С;

- на поверхні 2 – гранична умова симетрії (Симетрія → Стінка з прослизуванням);

- на поверхні 3 – гранична умова стінки з прилипанням і температурою на стінці 65 °С;

- на поверхні 4 – гранична умова стінки з прилипанням і нульовим

ТЕПЛОВИМ ПОТОКОМ.

В якості змінних величин вибирали розміри замкнутого осередку та температури поверхні і газу. Проведені розрахунки дають можливість візуалізації процесу. Розв'язок наведено на рис. 4.8.

Аналогічні розрахунки виконані для різних температур (рис.4.9 – 4.11).

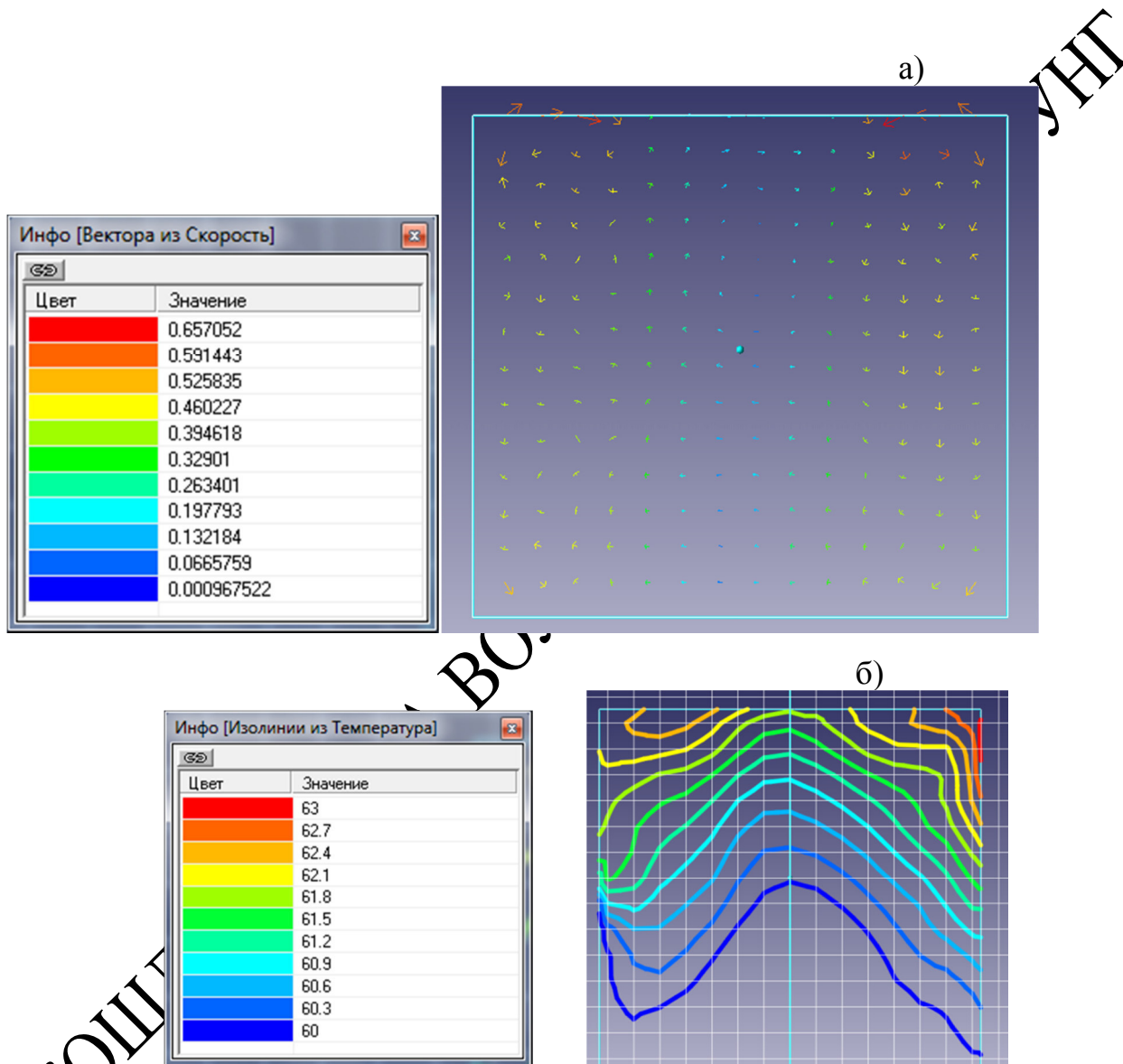


Рис. 4.8. Результати розрахунку конвективних течій, температура поверхні $T=65^{\circ}\text{C}$, діаметр пори 3 мм:

- а) розподіл швидкостей (вектори швидкостей);
- б) розподіл температур (ізолінії температур)

На рисунку 4.8 видно, що уздовж стінок формуються шари з відносно високою швидкістю течії. Ізолінії в центрі наближаються до горизонтального положення. Такий розподіл потоків виявився характерним для всіх розрахункових випадків.

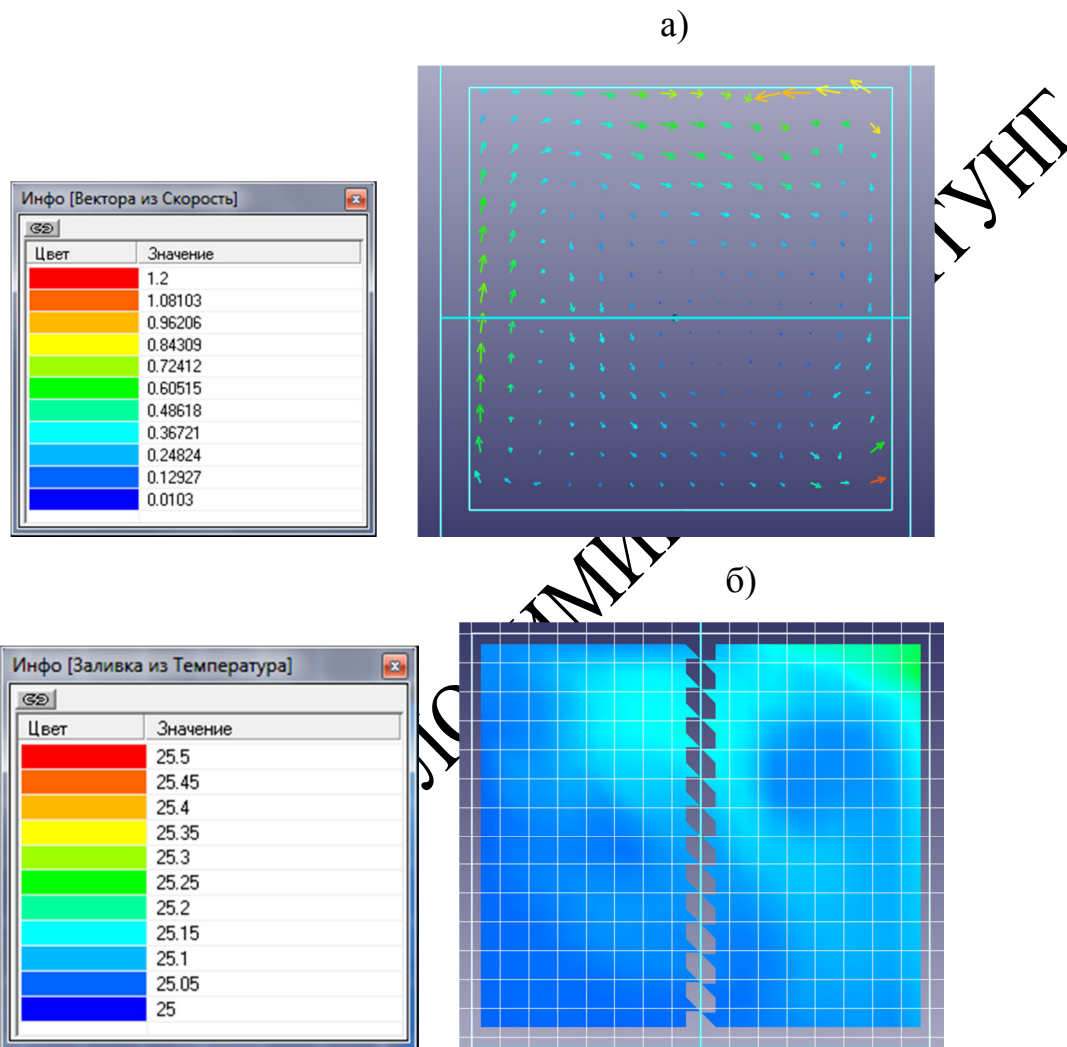


Рис. 4.9. Результати розрахунку конвективних течій, температура поверхні $T = 30^\circ\text{C}$, діаметр пори 3 мм:

а) розподіл швидкостей (вектори швидкостей);

б) розподіл температур

Очевидно, що перенос енергії у граничному шарі може бути вагомим, принаймні традиційні рівняння математичної фізики відображають цю особливість. Але за їх допомогою можна наблизити розрахункові показники до реального фізичного процесу лише у певному діапазоні значень змінних

параметрів. Перш за все це стосується розміру порожнини (пори).

Температурне поле порожнини показано на рис. 4.8 б) у вигляді набору ізотерм. У центральній частині об'єму спостерігається незначне підвищення температури повітря.

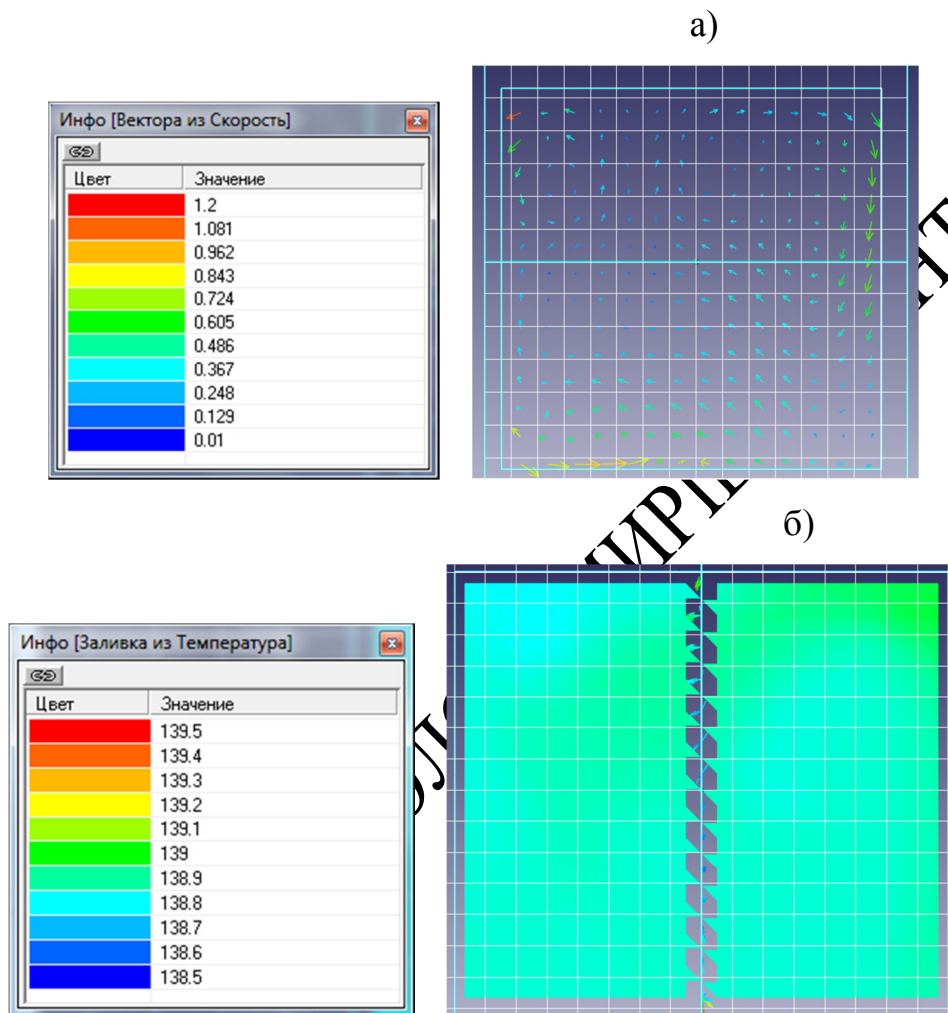


Рис. 4.8. Результати розрахунку конвективних течій, температура поверхні $T=150^{\circ}\text{C}$, діаметр пори 3 мм:

- а) розподіл швидкостей (вектори швидкостей);
 б) розподіл температур

Виходячи з загальноприйнятого в теорії тепломасообміну співвідношення $Gr \cdot Pr > 1000$, а також із розрахунків, виконаних за формулами (4.1) – (4.13), конвективна течія повинна виникати тільки у порах діаметром 3 мм й більше. Дійсно, в розрахунках конвективного теплообміну для пори 3 мм і 9 мм на

рисунках видно вектори швидкості, зокрема і в центрі порожнини. Для більш дрібних пор цей результат не повторюється. У центрі пори руху немає, але біля поверхні стін конвективні струмини присутні і можна констатувати факт теплоперенесення в порах і каналах малого перетину.

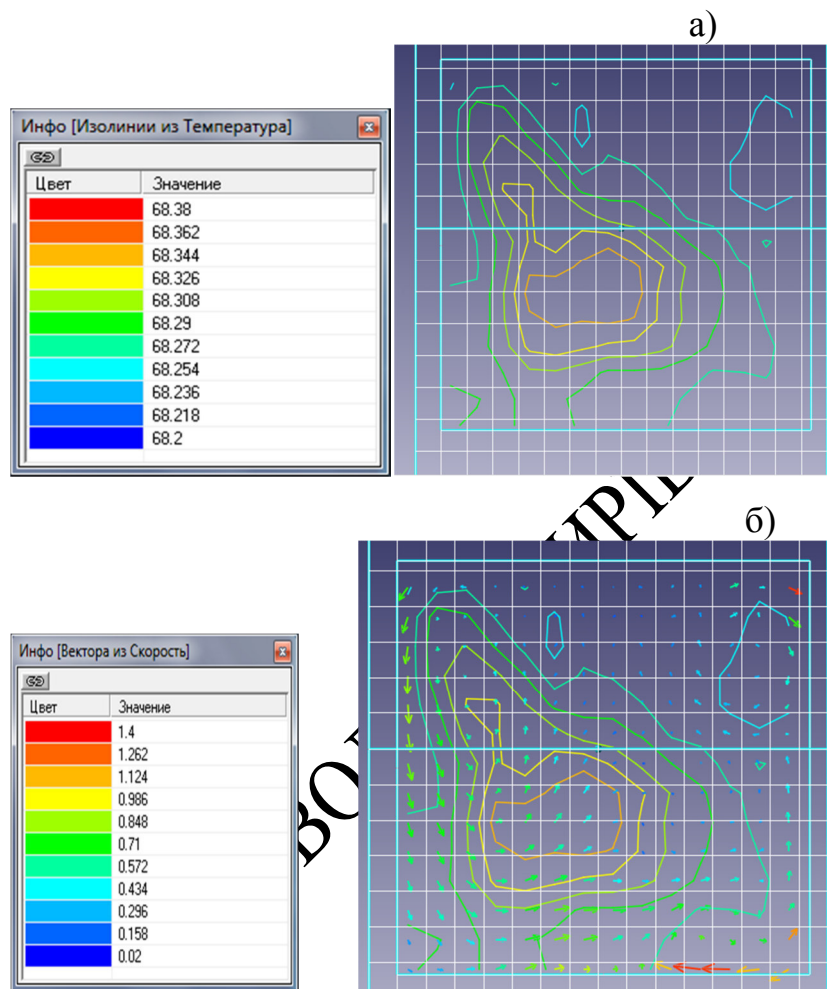


Рис. 4.11. Результати розрахунку конвективних течій, температура поверхні, діаметр пори 9 мм:

а) розподіл температур (температура гріючої поверхні 70 °С);

б) розподіл швидкостей (вектори швидкостей)

На рис. 4.8 – 4.11 можна визначити товщину нагрітого рухомого приграничного шару. Очевидно, що вона буде тим меншою, чим меншим буде розмір пори і температура поверхні. Виходячи з наведених у першому розділі міркувань, можна припустити, що конвекція біля поверхні буде присутня навіть

у мікроканалах. Але для цього випадку, який відповідає нижній ділянці графіка на рис.1.24 (до стрибка теплопровідності), продемонстрована методика оцінки інтенсивності теплопередачі не придатна, оскільки вона не враховує процеси кнудсенівської дифузії, характеристику матеріалу і інші особливості теплообміну опис яких представлено в першому розділі.

4.3. Конвективний теплоперенос в мікропорах

4.3.1. Особливості формування конвективного потоку. Ми розглянули випадки, коли конвективний теплообмін, що виникає у порах матеріалу, переважає над елементарними складовими теплообміну в пористих системах. Теоретичний аналіз конвективного теплопереносу у мікропорах є актуальним завданням, яке в даному розділі зводиться до розробки методики кількісної оцінки конвективного теплоперенесення в мікропорах гетерогенних систем.

В приграничному шарі або в мікропорі в конвективному теплообміні також можна виділити дві складові: чисту конвекцію, тобто перенос тепла тільки за рахунок перенесення маси, і теплопровідність – молекулярний перенос тепла: рух молекул через середину порожнини який традиційно відбувається в рідині або газі. В разі, якщо розмір пори малий і кнудсеновська дифузія має суттєвий вплив на енергообмін в порожнині, то конвекцію можна сприймати як рух молекул уздовж поверхні і їх взаємодію. В розрахунках (рис.4.9–4.11) ми бачимо зростання температури газу біля поверхні, що може бути ілюстрацією нашого уявлення про даний процес.

Спробуємо узагальнити таку схему енергообміну.

У літературних джерелах [131] наводиться методика оцінки характеру передачі тепла в замкнутому просторі, що базується на розрахункових числах Грасгофа (Gr) і Прандтля (Pr) для конкретного середовища.

Відповідно до [131] процес конвективного теплообміну прийнято розглядати як елементарне явище теплопровідності, вводячи при цьому поняття

еквівалентного коефіцієнта теплопровідності $\lambda_{\text{екв}}$, що виражає зміну кондуктивної теплопровідності внаслідок конвекції.

Число Прандтля характеризує теплофізичні властивості середовища. У фізичному сенсі Pr є ніби мірою подібності полів температури і швидкості. При $Pr = 1$ поля температури і швидкості подібні. Отже, при конвективному перебігу число Прандтля відображає співставлення товщини температурного і динамічного приграничних шарів:

$$\delta_T / \delta \sim Pr^{-1/2}. \quad (4.15)$$

У газах числа Pr менше за одиницю, тому динамічний приграничний шар порівняно менший температурного. Якщо ж ми розглядаємо мікропори, то число Прандтля буде зростати. З фізичних параметрів, що входять в число Прандтля, лише в'язкість сильно залежить від температури, тому характер зміни Pr з температурою аналогічний зміні в'язкості. Теплофізичні параметри, що є складовими числа Прандтля і відображають поширення дотичних напружень й тепла, згідно молекулярно-кінетичної теорії газів пропорційні добутку середньої швидкості руху молекул на середню довжину їх вільного пробігу.

Співвідношення чисел Gr і Pr у заданому діапазоні величин дає можливість встановити наявність конвективних рухів біля нагрітої поверхні. Про точність такої оцінки свідчить характер інтенсивності передачі тепла, який буде залежати від різних умов теплопідводу. Така якісна характеристика процесу теплопереносу, на нашу думку, не відбиває реальні фізичні явища, що протікають у замкнутих просторах. Інтенсивність гравітаційних конвективних течій визначається не тільки теплофізичними характеристиками контактуючих середовищ, їх масштабними факторами, але і орієнтацією поверхні, яка нагрівається у просторі.

Тепло передається від поверхні в пристінкових областях, товщина яких досить мала. Якщо взяти її в якості масштабного фактора для рівняння

Грасгофа, то число Gr не перевищуватиме критичної позначки, яка відповідає теплопередачі теплопровідністю. Але при нагріванні простору через бічні поверхні конвективні течії присутні завжди. І питання про те, який внесок вони роблять в теплопередачу залишається актуальним.

При великих числах Gr формується течія газу від нагрітої поверхні. Саме для цих випадків в літературі [131] приведені критичні числа Gr , які формалізують процес теплопередачі в замкнутій області. Але конвективний перенос тепла може відбуватися і уздовж поверхні, при цьому в центрі порожнини рух відсутній. Такий випадок у літературі [131] розглядається як передача тепла теплопровідністю. Очевидно, що перенос енергії в граничному шарі може бути вагомим.

При конвективному теплообміні між температурним та швидкісним полем існує тісний взаємозв'язок. З одного боку, поле температури залежить від швидкісного поля і його змін. З іншого боку, зі зміною температури істотно змінюється в'язкість, а також інші фізичні властивості середовища, що викликає зміни швидкісного поля.

Біля поверхні пори внаслідок дії сил в'язкості формується приграничний шар. Всередині пори, за межами приграничного шару, існує потенційний потік, вільний від гальмуючої дії сил в'язкості (так зване ядро потоку).

Таким чином, відбувається розділення потоку на дві області: приграничний шар, в якому зосереджено дію сил в'язкості, і ядро потоку, в якому дія сил в'язкості дуже мала. Сили, що діють у нормальному напрямку до внутрішньої поверхні пори, значно слабкіші за сили, що діють у дотичному напрямку.

Формування приграничного шару не викликає спотворень поздовжньої складової швидкості потенційного потоку і призводить до виникнення в ньому поперечної течії. Поперечна складова швидкості незначно впливає на потенційні струмені в порі, оскільки має місце приграничний шар, нерозривність потоку і поступове зменшення поздовжньої складової швидкості уздовж течії. Тому, дія поперечної складової швидкості проявляється як

зворотний вплив приграничного шару на потенційний потік. Товщина приграничного шару зменшується зі збільшенням числа Прандтля.

Швидкість вільного руху залежить від різниці температур нагрітих і холодних частинок середовища. Її можна оцінити виходячи з закону збереження механічної енергії [135].

Характерна швидкість вільної конвекції

$$\vartheta_0 = \sqrt{2gd \frac{\rho_\infty - \rho}{\rho}}, \quad (4.16)$$

де ρ_∞ – густина середовища на відстані від нагрітої поверхні, ρ – густина поблизу нагрітої стінки пори, d – діаметр пори.

Різницю густини можна виразити через коефіцієнт об'ємного розширення β :

$$\rho - \rho_\infty = -\rho\beta(T - T_\infty). \quad (4.17)$$

Таким чином:

$$\vartheta_0 = \sqrt{2gd\beta(T - T_\infty)} \quad (4.18)$$

Залежність (4.18) свідчить про збільшення швидкості ϑ_0 при зростанні діаметра пори і різниці температур. Дійсна швидкість (її максимальне значення в приграничному шарі пори) буде набагато меншою, що пояснюється неврахованим впливом сил тертя при оцінці ϑ_0 , а також найбільш складним характером руху повітря всередині пори (що можна спостерігати на отриманих нами розрахункових графіках, рис. 4.9-4.11).

Відповідно до [131] при $Gr \cdot Pr \leq 160$ середовище перестає рухатися і неізотермічність створює в порі тільки внутрішню напругу.

При моделюванні процесів конвективного теплообміну особливості

протікання процесів переносу чітко відповідає критерію Нуссельта.

Число Нуссельта характеризує інтенсивність теплообміну між газом і твердим тілом

$$Nu_0 = -\left. \frac{\partial T'}{\partial n} \right|_{\Gamma}, \quad (4.19)$$

де n – безрозмірна нормаль до поверхні тіла; Γ – безрозмірна межа поділу.

Якщо тепло надходить в середу на ділянці границі Γ^+ , а відводиться з середовища на ділянці Γ^- , то на Γ^+ матимемо $Nu_0 > 0$, а на Γ^- матимемо $Nu_0 < 0$. Функція Nu описує розподіл безрозмірних локальних теплових потоків на стінці. Повний потік тепла від стінки до рідини і від рідини до стінки можна оцінити за допомогою інтегралів:

$$\bar{Nu}^+ = \int_{\Gamma^+} Nu_0 d\Gamma, \quad (4.20)$$

$$\bar{Nu}^- = \int_{\Gamma^-} Nu_0 d\Gamma. \quad (4.21)$$

Щоб з'ясувати наскільки є вагомим внесок природної конвекції в процеси теплопередачі в порівнянні з теплопровідністю, обчислюють так звані конвективні числа Нуссельта:

$$Nu^+ = \frac{\bar{Nu}^+}{|\bar{Nu}_T^+|} \geq 1; \quad (4.22)$$

$$Nu^- = \frac{\bar{Nu}^-}{|\bar{Nu}_T^-|} \leq 1, \quad (4.23)$$

де \bar{Nu}_T^+ і \bar{Nu}_T^- – значення інтегральних чисел \bar{Nu}^+ і \bar{Nu}^- в режимі теплопровідності ($Gr \rightarrow 0$).

Перенос тепла конвекцією найбільш вагоме, в порівнянні з переносом тепла шляхом молекулярної теплопровідності при $Nu > 1$.

Для вертикальної стінки, яка підлягає нагріву, з прикладів рис.4.9 – рис.4.11 розрахункові значення числа наведені на рисунку 4.12.

За отриманими даними можна визначити основні етапи теплопередачі і встановити їх межі. На графіку рисунка 4.12 в інтервалі часу $\tau = 0 - 0,4$ секунди можна спостерігати релаксаційний період теплообміну газу (повітря) з поверхнею.

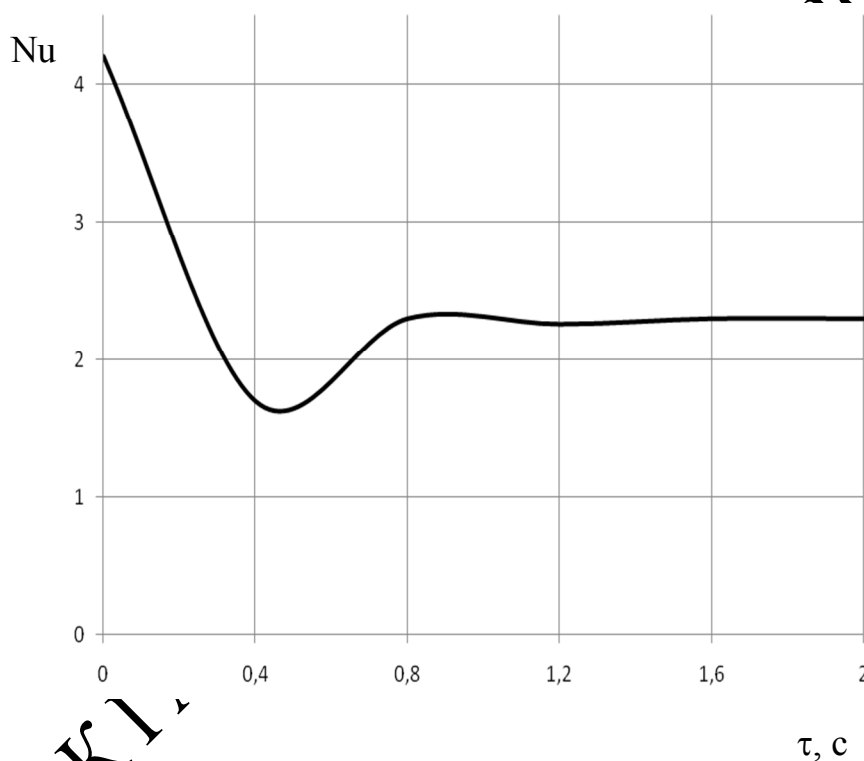


Рис. 4.12. Зміна числа Nu в часі (на гріючій поверхні)

У разі відсутності конвективного переносу тепла значення числа Nu наближалася б до 1. Тобто тепловий потік, який передається конвекцією дорівнював би тепловому потоку теплопровідністю. Мінімальне значення числа Nu на графіку відповідає початку конвективного переносу.

4.3.2. Формування математичної моделі конвективного теплопереносу. Для оцінки інтенсивності приграничного переносу тепла в порах матеріалу розроблена математична модель, яка зв'язує температуру поверхні зі швидкістю конвективної течії.

Рух в'язкого середовища за ньютонівським законом тертя без спрощуючих припущень описується рівняннями Нав'є-Стокса. Розв'язок цих рівнянь дає можливість вивчати складні гідродинамічні течії в замкнених областях з плинном при малих числах Рейнольдса, в яких немає явно виражених приграничних шарів.

У літературі відомо дуже обмежене число випадків, що допускають аналітичне інтегрування рівнянь Нав'є-Стокса [136 – 138]. Рівняння Нав'є-Стокса мають ряд специфічних особливостей, які суттєво впливають на їх чисельне рішення незалежно від форми їх запису. Однією з істотних особливостей є нелінійність і параболічно-еліптичний характер цих рівнянь.

Для опису процесів в порах дисперсного матеріалу використовуються наступні диференціальні рівняння:

- 1) рівняння руху (закон збереження імпульсу);
- 2) рівняння нерозривності (закон збереження маси);
- 3) рівняння переносу тепла (закон збереження енергії);
- 4) рівняння стану, яке пов'язує тиск, густину і температуру.

Математична модель гравітаційної конвекції включає рівняння Нав'є-Стокса:

$$\left[\frac{\partial v}{\partial t} + (v \cdot \nabla)v \right] = -\nabla p + \eta \nabla^2 v + \frac{1}{3} \eta \nabla(\nabla \cdot v) + \rho g, \quad (4.24)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v) = 0, \quad (4.25)$$

$$c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v \cdot \nabla T \right) = \lambda \nabla^2 T, \quad (4.26)$$

$$p = f(T), \quad (4.27)$$

де v – вектор швидкості; p – тиск; T – абсолютна температура газу;

ρ – густина; η – динамічна в'язкість; λ – теплопровідність; t – час; g – прискорення вільного падіння.

Рівняння (4.24) – рівняння переносу кількості руху з урахуванням закону тертя. Кількість руху в фіксованому об'ємі змінюється за рахунок: входу і виходу мас через границю досліджуваної області, дії імпульсу зовнішніх масових сил, дії імпульсу поверхневих сил напружень. Масова сила, що діє на даний елемент газу всередині пори – сила тяжіння. До поверхневих сил відносяться сили тертя і сили тиску. Знак мінус в силі тиску вказує на те, що ця сила діє в протилежному напрямку руху середовища.

Рівняння (4.25) – рівняння зміни маси в об'ємі. Це рівняння нерозривності пов'язує локальну і конвективну зміну густини повітря зі змінами швидкостей при переході від однієї фіксованої точки до іншої. Множення густини ρ на вектор швидкості частинки є вектором густини потоку маси. У такому випадку рівняння (4.25) пов'язує локальну зміну густини з дивергенцією вектора густини потоку маси.

Рівняння (4.26) – диференціальне рівняння, що описує температурне поле в рухомій рідині.

Зміна повної енергії в виділеному об'ємі U дорівнює притоку тепла через поверхню S за рахунок теплопровідності, а також роботі масових і поверхневих сил.

Приймаємо коефіцієнти η , λ , $c = \text{const}$ (тому, що наявні в середовищі різниці температур досить малі).

Для спрощення використовуємо наближення Бусінеска-Обербека.

Нехай T_0 це деяке значення з інтервалу зміни температури в середовищі, при якому густина має певну величину. Припустимо, що температура T в середовищі незначно відхиляється від T_0 . Тоді рівняння стану можна лінеаризувати, залишаючи лише член 1-го порядку малості в розкладанні функції $\rho(T)$ в ряд Тейлора в області значення T_0 ; $\rho = \rho_0[1 - \beta(T - T_0)]$,

де $\beta = -\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho(T_0)}{\partial T}$ – коефіцієнт теплового розширення газу при $T = T_0$.

Залежність густини від температури враховується лише в члені з об'ємною силою тяжіння ρg , а в решті випадків вважають $\rho = \rho_0$.

При таких припущеннях система (4.24) – (4.27) набуде вигляду:

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + (\mathbf{V} \cdot \nabla) \mathbf{V} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla P + \nu \nabla^2 \mathbf{V} + [1 - \beta(T - T_0)] \mathbf{g}, \quad (4.28)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = 0, \quad (4.29)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla T = a \nabla^2 T. \quad (4.30)$$

де $\nu = \mu/\rho_0$ – коефіцієнт кінематичної в'язкості; $a = \lambda/c\rho_0$ – коефіцієнт температуропровідності, значення якого відповідає табличним для $T = T_0$; \mathbf{V} – вектор швидкості газу в порі, t – час; p – тиск газу в порі.

4.3.3. Розв'язок рівнянь. Аналіз отриманих результатів. Для вирішення системи рівнянь конвективного теплообміну необхідна конкретизація граничних умов.

Знайдемо розв'язок граничної задачі

$$\lambda \frac{\partial T(r, \theta)}{\partial r} + \alpha T(r, \theta) \Big|_{r=R} = f(\theta), \quad (4.31)$$

де r – радіус пори, α – коефіцієнт тепловіддачі, θ – кут напрямку вектора.

Для диференціального рівняння в частинних похідних

$$V \frac{\partial T(r, \theta)}{\partial r} = a \cdot \Delta T(r, \theta), \quad (4.32)$$

$$\text{де } \Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \text{ct}\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \quad (4.33)$$

Рівняння (4.33) запишемо у вигляді:

$$\frac{\partial^2 T(r, \theta)}{\partial r^2} + \left(\frac{2}{r} - \frac{V}{a} \right) \frac{\partial T(r, \theta)}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial^2 T(r, \theta)}{\partial \theta^2} + \text{ct}\theta \frac{\partial T(r, \theta)}{\partial \theta} \right] = 0 \quad (4.34)$$

Функцію $f(\theta)$ розкладемо за поліномами Лежандра

$$f(\theta) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n P_n(\cos\theta), \quad (4.35)$$

де

$$f_n = \frac{2n+1}{2} \int_0^{\pi} f(\theta_0) P_n(\cos\theta_0) \sin\theta_0 d\theta_0 \quad (4.36)$$

Наближене рішення граничних задач для рівняння (4.32) приймає вид:

$$T(r, \theta) \approx R \cdot \exp\left[-\frac{1}{2} \cdot \frac{V}{a} (R-r)\right] \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f_n \cdot \left(\frac{r}{R}\right)^n P_n(\cos\theta)}{\lambda \cdot \left(\frac{1}{2} \frac{V}{a} R + n\right) + \alpha \cdot R} \quad (4.37)$$

Рішення рівняння (4.37) показано на графіку рисунка 4.13.

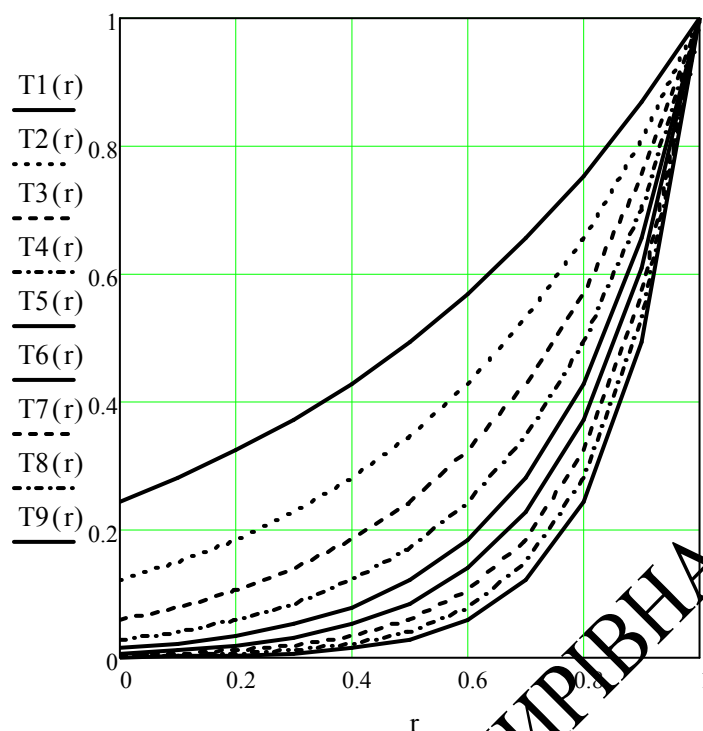


Рис. 4.13. Рішення рівняння (4.37) $T(r) = f(r)$ при V : $T1(r) - 0,4$; $T2(r) - 0,5$; $T3(r) - 0,6$; $T4(r) = 0,7$; $T5(r) - 0,8$; $T6(r) - 0,85$; $T7(r) - 0,9$; $T8(r) - 0,95$; $T9(r) - 1$

З рис. 4.13 випливає, що до 20 % приграничного шару приймає участь в процесах перенесення енергії в мікропорах. Отже навіть при невиконанні умови $Gr \cdot Pr > 1000$ конвективний перенос енергії відбувається і в мікропорах.

Розділимо змінні в диференціальному рівнянні в сферичній системі координат

$$\frac{1}{a} \frac{\partial T(r, \theta, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \left(\frac{2}{r} - \frac{V_r}{a} \right) \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} + \cos \theta \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) \quad (4.38)$$

Уявімо шукану функцію у вигляді

$$T(r, \theta, t) = P(t) \cdot Q(r, \theta) \quad (4.39)$$

і підставимо в рівняння (4.38)

$$\frac{1}{a} P'(t) \cdot Q(r, \theta) = P(t) \Delta^* Q(r, \theta), \quad (4.40)$$

де

$$\Delta^* = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \left(\frac{2}{r} - \frac{V_r}{a} \right) \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right). \quad (4.41)$$

З рівняння (4.40) отримаємо

$$\frac{1}{a} \frac{P'(t)}{P(t)} = \frac{\Delta^* Q(r, \theta)}{Q(r, \theta)} \quad (4.42)$$

Тоді $\frac{1}{a} \frac{P'(t)}{P(t)} = -\mu$ (4.43)

та $\frac{\Delta^* Q(r, \theta)}{Q(r, \theta)} = -\mu,$ (4.44)

або

$$P'(t) = -a\mu P(t) \quad (4.45)$$

та

$$\Delta^* Q(r, \theta) = -\mu Q(r, \theta) \quad (4.46)$$

Розділимо змінні в рівнянні (4.46)

$$Q(r, \theta) = R(r) \cdot Z(\theta) \quad (4.47)$$

Тоді

$$\begin{aligned} & Z(\theta) R''(r) + \left(\frac{2}{r} - \frac{V_r}{a} \right) R'(r) Z(\theta) + \frac{1}{r^2} [R(r) Z''(\theta) + \cos \theta Z'(\theta) R(r)] = \\ & = -\mu R(r) Z(\theta) \end{aligned} \quad (4.48)$$

або

$$r^2 \frac{R''(r)}{R(r)} + \left(2r - r^2 \frac{V_r}{a}\right) \frac{R'(r)}{R(r)} + \mu r^2 + \frac{Z''(\theta)}{Z(\theta)} + \cos t \theta \frac{Z'(\theta)}{Z(\theta)} = 0. \quad (4.49)$$

Тоді

$$r^2 \frac{R''(r)}{R(r)} + \left(2r - r^2 \frac{V_r}{a}\right) \frac{R'(r)}{R(r)} + \mu r^2 = \nu \quad (4.50)$$

та

$$\frac{Z''(\theta)}{Z(\theta)} + \cos t \theta \frac{Z'(\theta)}{Z(\theta)} = -\nu \quad (4.51)$$

З рівнянь (4.43), (4.50) та (4.51) маємо

$$Z''(\theta) + \cos t \theta \cdot Z'(\theta) + \nu Z(\theta) = 0; \quad (4.52)$$

$$R''(r) + \left(2r - \frac{V_r}{a}\right) R'(r) + \mu R(r) - \frac{\nu}{r^2} R(r) = 0; \quad (4.53)$$

$$P'(t) + a \cdot \mu R(t) = 0. \quad (4.54)$$

Рівняння (4.52) при $\nu = n(n+1)$, має обмежений розв'язок при $\theta = 0$ та $\theta = \pi$, яке називають поліномами Лежандра $P_n(\cos\theta)$.

Таким чином (4.52) приймає вид:

$$P''_n(\cos\theta) + \cos t \theta \cdot P'_n(\cos\theta) + n(n+1)P_n(\cos\theta) = 0. \quad (4.54')$$

Рівняння (4.53)

$$R''(r) + \left(2r - \frac{V_r}{a}\right) R'(r) + \mu R(r) - \frac{n(n+1)}{r^2} R(r) = 0. \quad (4.53')$$

За наближений розв'язок рівняння (4.53') можемо взяти

$$R(r) = e^{\frac{v_r r}{2a}} \frac{J_{n+\frac{1}{2}}(\mu_m \frac{r}{R})}{\sqrt{r}}, \quad (4.55)$$

де $J_{n+\frac{1}{2}}(\mu_m \frac{r}{R})$ – бesselеві функції першого роду.

Із (4.53) випливає, що $\mu = \frac{\mu_m^2}{R^2}$, тоді рівняння (4.54) приймає вид

$$P'(t) + a \frac{\mu_m^2}{R^2} P(t) = 0. \quad (4.54')$$

З викладеного вище випливає, що рівняння (4.52'), (4.53') і (4.54') поділяють змінні в (4.38).

Вирішимо задачу конвективного теплообміну в порі матеріалу. Початкова температура в порі дорівнює

$$T|_{t=0} = T(r, \theta), \quad 0 \leq r \leq R, \quad 0 \leq \theta \leq \pi. \quad (4.56)$$

Диференційне рівняння теплопровідності

$$\frac{1}{a} \frac{\partial T(r, \theta, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 T(r, \theta, t)}{\partial r^2} + \left(\frac{2}{r} - \frac{v_r}{a} \right) \frac{\partial T(r, \theta, t)}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2 T(r, \theta, t)}{\partial \theta^2} + \cos \theta \frac{\partial T(r, \theta, t)}{\partial \theta} \right). \quad (4.57)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} + \alpha T \Big|_{r=R} = 0. \quad (4.58)$$

Задовольняючи граничній умові (4.57), розв'язок (4.56) дає наступне рівняння:

$$\mu_m J'_{n+\frac{1}{2}}(\mu_m) + \left(\frac{v_r}{2a} R + \alpha R - \frac{1}{2} \right) J_{n+\frac{1}{2}}(\mu_m) = 0, \quad (4.59)$$

де μ_m – додатні корні цього рівняння, які добути в порядку зростання. Розв'язок рівняння (4.54') має вигляд

$$P(t) = C_m e^{-a \frac{\mu_m^2}{R^2} t}. \quad (4.60)$$

Розв'язок рівняння (4.56) з початковою умовою (4.55) і граничною умовою (4.58) можна представити рівнянням

$$T(r, \theta, t) = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} C_{mn} e^{-a \frac{\mu_m^2}{R^2} t} \frac{J_{n+\frac{1}{2}}\left(\mu_m \frac{r}{R}\right) \cdot e^{\frac{\vartheta_r r}{2a}}}{\sqrt{r}} \cdot P_n(\cos \theta), \quad (4.61)$$

$$\text{Функцію } f(r, \theta) = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} f_{mn} e^{\frac{\vartheta_r r}{2a}} \frac{J_{n+\frac{1}{2}}\left(\mu_m \frac{r}{R}\right)}{\sqrt{r}} P_n(\cos \theta) \quad (4.62)$$

$$f_{mn} = \frac{2n+1}{2 \left\| \frac{J_{n+\frac{1}{2}}\left(\mu_m \frac{r}{R}\right)}{\sqrt{r}} \right\|^2} \int_0^{\pi} \sin \theta_0 d\theta_0 \int_0^R f(r, \theta_0) \rho^{\frac{3}{2}} J_{n+\frac{1}{2}}\left(\frac{\mu_m}{R} \rho\right) \cdot P_n(\cos \theta_0) d\rho. \quad (4.63)$$

Обчислимо квадрат норми функції $e^{\frac{\vartheta_r r}{2a}} \frac{J_{n+\frac{1}{2}}\left(\mu_m \frac{r}{R}\right)}{\sqrt{r}}$, яка є ортогональною з вагою $|e^{\frac{-\vartheta_r r}{2a}} r^2$ на відрізку $[0; R]$.

$$\begin{aligned} & \left\| \frac{e^{\frac{\vartheta_r r}{2a}} J_{n+\frac{1}{2}}\left(\mu_m \frac{r}{R}\right)}{\sqrt{r}} \right\|^2 = \int_0^R \frac{J_{n+\frac{1}{2}}^2\left(\mu_m \frac{r}{R}\right)}{r} \cdot r^2 dr = \\ & = \int_0^R J_{n+\frac{1}{2}}^2\left(\mu_m \frac{r}{R}\right) \cdot r dr = \frac{1}{2} r^2 \left[J_{n+\frac{1}{2}}^2\left(\mu_m \frac{r}{R}\right) - J_{n-\frac{1}{2}}\left(\mu_m \frac{r}{R}\right) \cdot J_{n+\frac{3}{2}}\left(\mu_m \frac{r}{R}\right) \right] \Bigg|_0^R = \\ & = \frac{1}{2} R^2 \left[J_{n+\frac{1}{2}}^2(\mu_m) - J_{n-\frac{1}{2}}(\mu_m) \cdot J_{n+\frac{3}{2}}(\mu_m) \right] \end{aligned} \quad (4.64)$$

Скористаємося формулами

$$\frac{2(n+\frac{1}{2})}{\mu_m} \mathcal{J}_{n+\frac{1}{2}}(\mu_m) = \mathcal{J}_{n-\frac{1}{2}}(\mu_m) + \mathcal{J}_{n+\frac{3}{2}}(\mu_m) \quad (4.65)$$

$$2\mathcal{J}'_{n+1/2}(\mu_m) = \mathcal{J}_{n-\frac{1}{2}}(\mu_m) - \mathcal{J}_{n+\frac{3}{2}}(\mu_m) \quad (4.66)$$

З формул (4.65) та (4.66) маємо

$$\mathcal{J}_{n-\frac{1}{2}}(\mu_m) = \frac{n+\frac{1}{2}}{\mu_m} \mathcal{J}_{n+\frac{1}{2}}(\mu_m) + \mathcal{J}'_{n+1/2}(\mu_m), \quad (4.67)$$

$$\mathcal{J}_{n+\frac{3}{2}}(\mu_m) = \frac{n+\frac{1}{2}}{\mu_m} \mathcal{J}_{n+\frac{1}{2}}(\mu_m) - \mathcal{J}'_{n+1/2}(\mu_m) \quad (4.68)$$

Після підстановки (4.67) та (4.68) в (4.64):

$$\left\| \frac{\mathcal{J}_{n+\frac{1}{2}}(\mu_m \frac{r}{R})}{\sqrt{r}} \right\|^2 = \frac{1}{2} R^2 \left[\mathcal{J}_{n+\frac{1}{2}}^2(\mu_m) - \frac{(n+\frac{1}{2})^2}{\mu_m^2} \mathcal{J}_{n+\frac{1}{2}}(\mu_m) + \mathcal{J}_{n+1/2}^{\prime 2}(\mu_m) \right]. \quad (4.69)$$

Тепер скористаємося формулою (4.59):

$$\mathcal{J}'_{n+1/2}(\mu_m) = -\frac{(\frac{Vr}{2a} + \alpha)^{R-\frac{1}{2}}}{\mu_m} \mathcal{J}_{n+\frac{1}{2}}(\mu_m), \quad (4.70)$$

Тоді

$$\left\| \frac{\mathcal{J}_{n+\frac{1}{2}}(\mu_m \frac{r}{R})}{\sqrt{r}} \right\|^2 = \frac{1}{2} R^2 \mathcal{J}_{n+\frac{1}{2}}^2(\mu_m) \left[1 + \frac{(\frac{Vr}{2a} + \alpha)^{R+n}}{\mu_m} \cdot \frac{(\frac{Vr}{2a} + \alpha)^{R-n-1}}{\mu_m} \right]. \quad (4.71)$$

Підставимо (4.71)

$$f_{mn} = \frac{2n+1}{R^2 J_{n+\frac{1}{2}}^2(\mu_m)} \left[1 + \frac{\left(\frac{V_r}{2a} + \alpha\right)R + n}{\mu_m} \cdot \frac{\left(\frac{V_r}{2a} + \alpha\right)R - n - 1}{\mu_m} \right] \times$$

$$\times \int_0^\pi P_n(\cos \theta_0) \sin \theta_0 d\theta_0 \int_0^R f(\rho, \theta_0) \rho^{\frac{3}{2}} J_{n+\frac{1}{2}}\left(\frac{\mu_m}{R}\rho\right) e^{-\frac{\vartheta_r}{2a}\rho} d\rho. \quad (4.72)$$

Врахуємо початкову умову (4.56). Для цього у формулі (4.61) покладемо $t = 0$ і порівняємо ряди (4.61) і (4.62). Отримаємо

$$c_{mn} = f_{mn}, \quad (4.73)$$

тобто

$$c_{mn} = \frac{2n+1}{R^2 J_{n+\frac{1}{2}}^2(\mu_m)} \left[1 + \frac{\left(\frac{V_r}{2a} + \alpha\right)R + n}{\mu_m} \cdot \frac{\left(\frac{V_r}{2a} + \alpha\right)R - n - 1}{\mu_m} \right] \times$$

$$\times \int_0^\pi P_n(\cos \theta_0) \sin \theta_0 d\theta_0 \int_0^R f(\rho, \theta_0) \rho^{\frac{3}{2}} J_{n+\frac{1}{2}}\left(\frac{\mu_m}{R}\rho\right) e^{-\frac{\vartheta_r}{2a}\rho} d\rho. \quad (4.74)$$

Підставимо (4.73) в (4.71). Ця функція і буде розв'язком нашої задачі.

$$T(r, \theta, t) = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} c_{mn} e^{\frac{\vartheta_r r}{2a}} \frac{J_{n+\frac{1}{2}}\left(\frac{\mu_m r}{R}\right)}{\sqrt{r}} \cdot P_n(\cos \theta) e^{-a \frac{\mu_m^2}{R^2} t}, \quad (4.75)$$

$$f(r, \theta) = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} f_{mn} e^{\frac{\vartheta_r r}{2a}} \frac{J_{n+\frac{1}{2}}\left(\frac{\mu_m r}{R}\right)}{\sqrt{r}} P_n(\cos \theta), \quad (4.76)$$

$$T(r, \theta, 0) = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} c_{mn} e^{\frac{\vartheta_r r}{2a}} \frac{J_{n+\frac{1}{2}}\left(\frac{\mu_m r}{R}\right)}{\sqrt{r}} \cdot P_n(\cos \theta). \quad (4.77)$$

Отже $c_{mn} = f_{mn}$,

$$f_{mn} = \frac{2n+1}{2} \int_0^\pi P_n(\cos \theta_0) \sin \theta_0 d\theta_0 \int_0^R \frac{1}{\left\| \frac{e^{\frac{\vartheta_r}{2a} r} J_{n+\frac{1}{2}}\left(\mu_m \frac{r}{R}\right)}{\sqrt{r}} \right\|^2} \times$$

$$\times f(\rho, \theta_0) e^{\frac{-\vartheta_r}{2a} \rho} J_{n+\frac{1}{2}}\left(\frac{\mu_m}{R} \rho\right) \rho^{\frac{3}{2}} d\rho. \quad (4.78)$$

Оскільки функція $e^{\frac{\vartheta_r}{2a} r} \frac{J_{n+\frac{1}{2}}\left(\frac{\mu_m r}{R}\right)}{r}$ є ортогональною з вагою $\left| e^{\frac{-\vartheta_r}{2a} r} r^2 \right|$ на відрізку $[0; R]$, а μ_m – корні трансцендентного рівняння,

$$\mu J'_{n+\frac{1}{2}}(\mu) + \left[R \left(\frac{V_r}{2a} + \alpha \right) - \frac{1}{2} \right] J_{n+\frac{1}{2}}(\mu) = 0 \quad (4.79)$$

добути в порядку зростання.

$$\left\| \frac{e^{\frac{\vartheta_r}{2a} r} J_{n+\frac{1}{2}}\left(\mu_{mn} \frac{r}{R}\right)}{\sqrt{r}} \right\|^2 =$$

$$= \frac{1}{2} R^2 J_{n+\frac{1}{2}}\left(\mu_{mn}\right) \left[1 + \frac{\left[\left(\frac{V_r}{2a} + \alpha \right) R + n \right] \cdot \left(\frac{V_r}{2a} + \alpha \right) R - n - 1}{\mu_{mn}} \right]$$

КОШЛАК ГАННА ВОЛОДИМИРІВНА ІФТУНГ

$$\begin{aligned}
T(r, \theta, t) = & \\
= & \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{(2n+1) \int_0^{\pi} P_n(\cos \theta_0) \sin \theta_0 d\theta_0}{R^2 J_{n+\frac{1}{2}}^2(\mu_{mn}) \left[1 + \frac{[(\frac{V_r}{2a} + \alpha)R + n]}{\mu_{mn}} \cdot \frac{[(\frac{V_r}{2a} + \alpha)R - n - 1]}{\mu_{mn}} \right]} \right] \times \\
& \times \int_0^R f(\rho, \theta_0) e^{\frac{-\vartheta_r}{2a}\rho} J_{n+\frac{1}{2}}\left(\frac{\mu_{mn}}{R}\rho\right) \rho^{\frac{3}{2}} d\rho \left[e^{-a\frac{\mu_{mn}^2}{R^2}t} e^{\frac{\vartheta_r}{2a}r} \frac{J_{n+\frac{1}{2}}\left(\mu_{mn}\frac{r}{R}\right)}{\sqrt{r}} \times P_n(\cos \theta) \right]
\end{aligned}
\tag{4.81}$$

$$T(r, \theta, t) = \int_0^{\pi} \int_0^R \mathcal{G}(r, \theta, t; \rho, \theta_0, 0) f(\rho, \theta_0) |\mathcal{D}(\rho, \theta_0)| d\rho d\theta_0 \tag{4.82}$$

$$|\mathcal{D}(\rho, \theta_0)| = e^{\frac{-\vartheta_r}{2a}\rho} \rho^2 \sin \theta_0. \tag{4.83}$$

Розв'язок рівняння представлено на рис. 4.14 – 4.17. Для спрощення завдання граничних умов передбачається, що перетин пори розділений температурним полем на два півкола, поверхня одного з них має вищу температуру.

На рис. 4.13 показані графіки розподілу температури повітря в порі. З розрахункових даних випливає, що в початковий момент часу температурне поле відповідає заданим граничним і початковим умовам. Виникнення конвективного потоку проявляється в наступні моменти часу, як видно на графіках рис. 4.14 – 4.17.

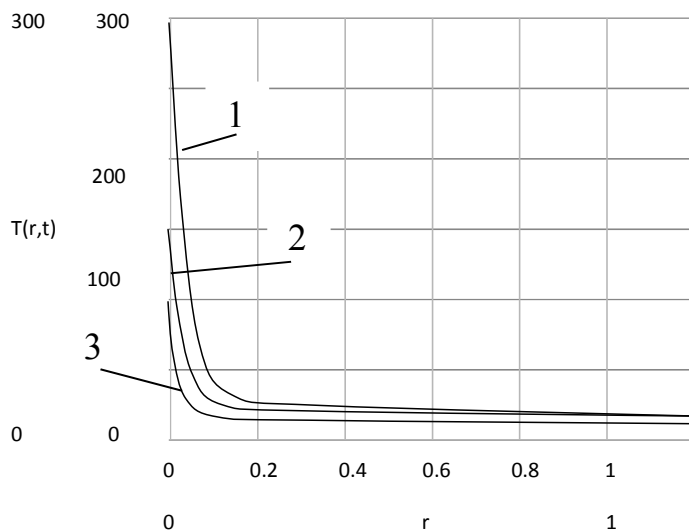


Рис. 4.14. Розподіл температури повітря в порі (радіус безрозмірний) в момент часу $t = 0$ с:

$$1 - T_0 = 300 \text{ } ^\circ\text{C};$$

$$2 - T_0 = 200 \text{ } ^\circ\text{C};$$

$$3 - T_0 = 100 \text{ } ^\circ\text{C}$$

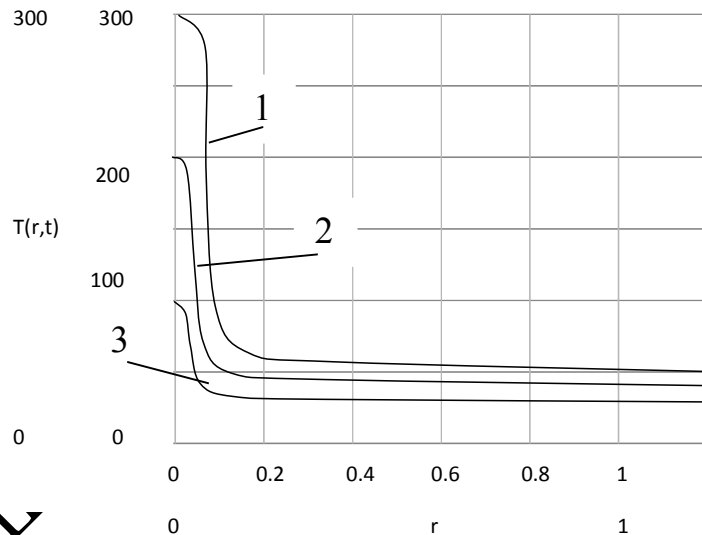


Рис. 4.15. Розподіл температури повітря в порі (радіус безрозмірний) в момент часу $t = 2$ с:

$$1 - T_0 = 300 \text{ } ^\circ\text{C};$$

$$2 - T_0 = 200 \text{ } ^\circ\text{C};$$

$$3 - T_0 = 100 \text{ } ^\circ\text{C}$$

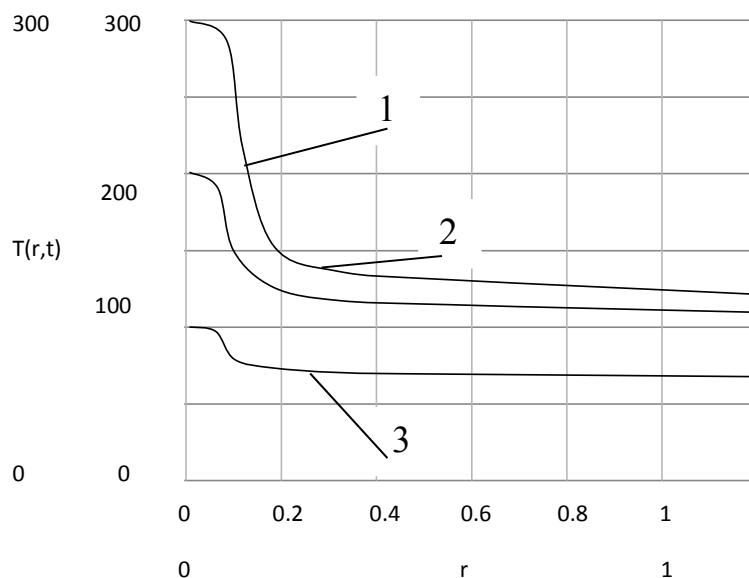


Рис. 4.16. Розподіл температури повітря в порі (радіус безрозмірний) в момент часу $t = 4$ с:

1 - $T_0 = 300$ °C;

2 - $T_0 = 200$ °C;

3 - $T_0 = 100$ °C

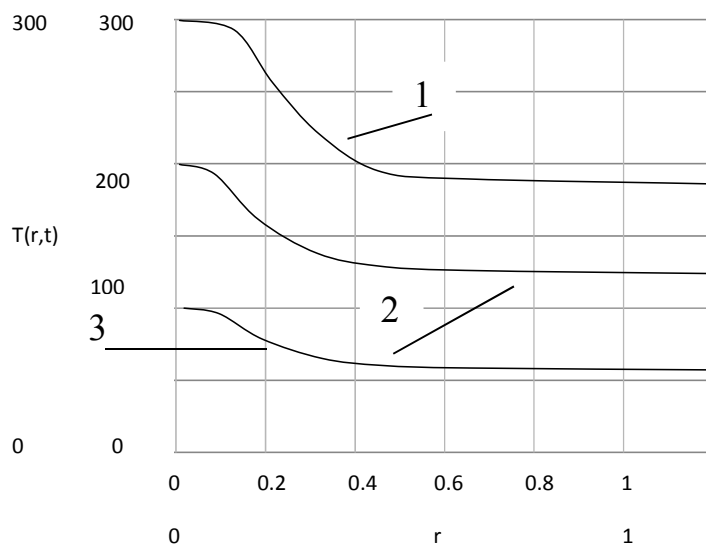


Рис. 4.17. Розподіл температури повітря в порі (радіус безрозмірний) в момент часу $t = 6$ с:

1 - $T_0 = 300$ °C;

2 - $T_0 = 200$ °C;

3 - $T_0 = 100$ °C

У пристінковій області виникає конвективний рух повітря. Такий фізичний процес обґрунтований в першому розділі і закладений в ідеологію математичної моделі. Товщину цього приграничного шару встановити точно досить складно і теоретично, і експериментально. Можна припустити, що такий перебіг буде відчутним в основному поблизу вертикальних стін. Однак перенос енергії відбуватиметься і в разі малих пор, для яких не виконується співвідношення $Gr \ll Pr$.

Цим можна пояснити незгодженість розрахункових і практичних даних температур матеріалу теплоізоляції. Тому до теперішнього часу проектування і виготовлення теплоізоляційних конструкцій засноване виключно на емпіричній інформації, яка рідко повторювалася навіть при однакових умовах. Отже запропоновану методикę можна використовувати для розрахунків теплопровідності мікропор. В цьому розділі будуть наведені експериментальні дані теплових випробувань теплоізоляції і можна буде порівняти розрахункові та практичні результати.

Висновки до розділу 4

1. Встановлено, що за рахунок змін у складі сировинної суміші можна підсилити ефект Кнудсенівської дифузії в нашому матеріалі при певних температурах. Такий висновок зроблено на основі аналізу результатів експериментальних досліджень у другому та третьому розділах дисертаційної роботи. Ці результати закладено в методики теоретичних досліджень, що представлені в даному розділі. Теплопровідність залежить від хімічного складу і молекулярної будови речовин. Речовини прості за хімічним складом і будовою володіють підвищеною теплопровідністю, в порівнянні зі складними.

2. Встановлено теоретично та запропоновано відповідні методики аналізу внеску різних видів теплопереносу в закритій порі в залежності від її розміру для широкого діапазону температур газу ($-100 - +1000$ °C).

3. Визначено умови початку кнудсенівської дифузії в закритих порах та проаналізовано інтенсивність переносу тепла в них при різних геометричних та енергетичних параметрах.

4. Встановлено залежність коефіцієнтів конвекції та еквівалентного коефіцієнта теплопровідності від температури для закритої пори.

Розроблені верифіковані та вирішені математичні моделі конвективного теплопереносу.

5. Розроблені верифіковані та вирішені математичні моделі конвективного теплопереносу в мікропорах з урахуванням кнудсенівської дифузії. Визначено особливості формування конвективного потоку.

Матеріали четвертого розділу опубліковано автором у роботах [99, 111, 112, 125 – 127, 132 – 134].

КОШЛАК ГАННА ВОЛОДИМИРІВНА ІФІТУНЦІ

РОЗДІЛ 5

УЗАГАЛЬНЕНИЙ ТЕПЛООБМІН В ПТМ НА ОСНОВІ
БУРШТИНСЬКОЇ ТЕС

У попередньому розділі розглянуто процеси теплообміну в порожнинах та мікропорах матеріалу та встановлено наявність розподілу методів переносу тепла в залежності від величини пори та температури газу – носія. Запропоновані методики дозволяють надати оцінку впливу конвективної та кондуктивної теплопровідності в замкнених порожнинах в залежності від їх розмірів і температури. В реальних умовах в теплообміні приймають участь всі складові теплопровідності. Отже метою даного розділу є створення методу кількісної оцінки теплоперенесення в порах різних розмірів при впливі теплоносія.

Розглянемо найбільш поширений механізм перенесення теплової енергії в порах – шляхом конвекції, теплопровідності і випромінювання. При різних термічних і геометричних умовах в процесі переносу будуть домінувати ті чи інші способи теплопередачі. В узагальненій постановці задачі ми пропонуємо враховувати всі види теплопереносу і метою моделювання буде отримання кінцевої функції, за допомогою якої можна визначити вид теплопереносу для конкретних умов, а, отже, і прогнозувати необхідні структурні (теплофізичні) характеристики отриманого матеріалу на стадії його проектування і виробництва.

5.1. Математичне моделювання спільної теплопровідності в мікропорах ПТМ

Для умов рис. 4.8 розглянемо спільний процес теплопередачі, представлений схемою на рис. 5.1.

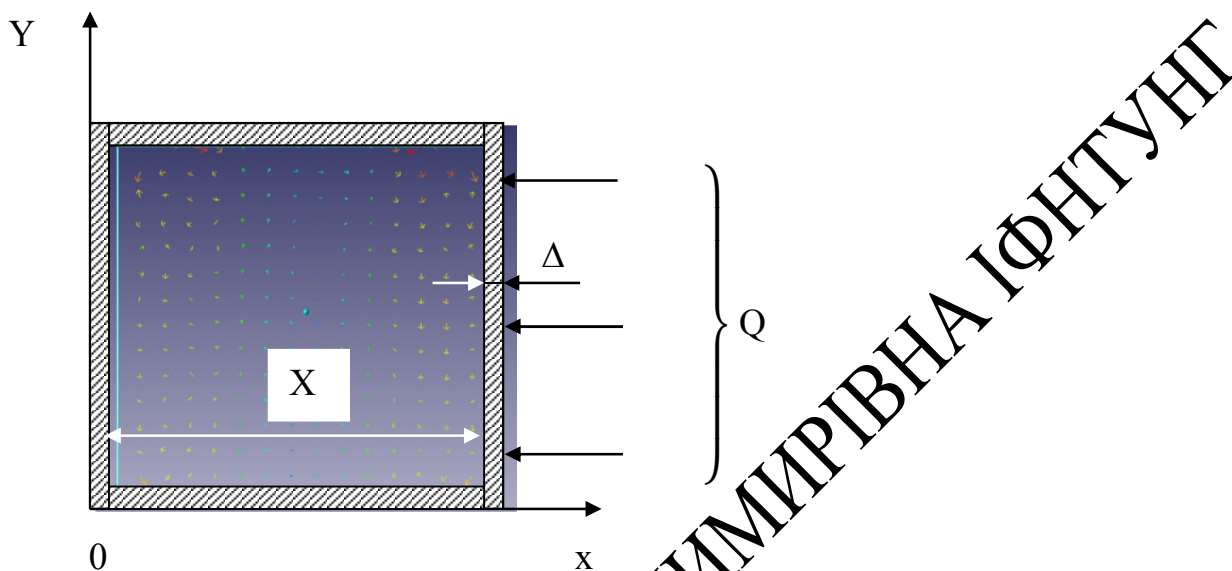


Рис.5.1. Розрахункова схема

Моделюється процес теплоперенесення конвекцією, теплопровідністю і випромінюванням у газовій порожнині з урахуванням теплопровідності стінок. Передбачається, що виділена область є фрагментом пористої структури матеріалу. Причому, як показано на схемі, тепло сприймається правою зовнішньою стінкою (каркасом матеріалу) і передається через стінки і газову порожнину в напрямку $X \rightarrow 0$ з втратою енергії. Температура правої стінки вище від температур інших стінок. Товщина стінок каркаса – Δ .

Таке завдання можна представити рівнянням теплової конвекції в наближенні Бусінеска - Обербека, рівняннями Нав'є - Стокса, теплопровідності і нестисливості.

У даній моделі передбачається, що густина газу залежить від температури. Така залежність враховується в рівнянні конвекції для масових сил. Систему рівнянь можна записати у вигляді [139]:

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial \tau} + (\vec{V} \nabla) \vec{V} = \vartheta \Delta \vec{V} - \frac{1}{\rho} \nabla P + g T \beta, \quad (5.1)$$

$$\operatorname{div} \vec{V} = 0, \quad (5.2)$$

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} + \vec{V} \nabla T = a \Delta T - \operatorname{div} \vec{q}, \quad (5.3)$$

$$\operatorname{div} \vec{q} = \frac{\partial q}{\partial x} + \frac{\partial q}{\partial y} + \frac{\partial q}{\partial z}, \quad (5.4)$$

де T – температура, a – коефіцієнт теплопровідності матеріалу, \vec{V} – швидкість потоку, ϑ – коефіцієнт кінематичної в'язкості, P – тиск, g – прискорення вільного падіння; β – коефіцієнт об'ємного розширення, ρ – густина газу.

Рівняння теплопровідності стінки

$$\frac{\partial T_M}{\partial \tau} = a \left(\frac{\partial^2 T_M}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_M}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T_M}{\partial z^2} \right), \quad (5.5)$$

$$q_x = -\frac{4\varepsilon\sigma T^3}{3} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (5.6)$$

$$q_y = -\frac{4\varepsilon\sigma T^3}{3} \frac{\partial T}{\partial y}, \quad (5.7)$$

$$q_z = -\frac{4\varepsilon\sigma T^3}{3} \frac{\partial T}{\partial z}, \quad (5.8)$$

де σ – стала Стефана - Больцмана; ε – приведена ступінь чорноти.

Розв'язок рівнянь знайдемо у виді керуючих функцій, які характеризують конвективне перенесення енергії в виділеному об'ємі і біля поверхні з урахуванням розмірів і температури осередку для спільного теплоперенесення.

5.2. Ідентифікація математичної моделі

При ідентифікації математичної моделі встановлюється область її застосування.

Область зміни змінних у газовому осередку визначається співвідношеннями:

$$\Delta \leq x \leq X+\Delta; \Delta \leq y \leq X+\Delta. \quad (5.9)$$

Для теплопровідності у стінці області визначення:

$$0 \leq x \leq \Delta; 0 \leq y \leq \Delta. \quad (5.10)$$

У результаті розв'язку рівнянь необхідно визначити проекції вектора швидкості, тиск і температуру у перетині газової порожнини, які будуть змінюватися в напрямку координатних осей й у часі. Інші параметри вважають заданими.

Безрозмірні рівняння Бусінеска в змінних «вихор швидкості - функції струму - температура» для даної задачі у газовій порожнині:

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \tau} - \sqrt{\frac{\text{Pr}}{\text{Ra}}} \Delta \Omega = \frac{\partial \theta r}{\partial X} + \frac{\partial \Psi}{\partial X} \cdot \frac{\partial \Omega}{\partial Y} - \frac{\partial \Psi}{\partial Y} \cdot \frac{\partial \Omega}{\partial X}, \quad (5.11)$$

де Ra – число Релея; Pr – число Прандтля,

$$\Omega = -\Delta \Psi, \quad (5.12)$$

де $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2}$ – двовимірний оператор Лапласа в безрозмірних координатах X, Y , що відповідають координатам x, y .

$$\frac{\partial \theta_r}{\partial \tau} - \frac{1}{\sqrt{\text{Pr} \cdot \text{Ra}}} \Delta \theta_r = \frac{\partial \Psi}{\partial X} \cdot \frac{\partial \theta_r}{\partial Y} - \frac{\partial \Psi}{\partial Y} \cdot \frac{\partial \theta_r}{\partial X} + \frac{16}{3} \cdot \frac{\text{Sk}}{\tau_\lambda} \cdot \frac{1}{\sqrt{\text{Pr} \cdot \text{Ra}}} \cdot \left\{ 3 \left(\theta_r + \frac{T_0}{T_{\text{ut}} - T_0} \right)^2 \left[\left(\frac{\partial \theta_r}{\partial X} \right)^2 + \left(\frac{\partial \theta_r}{\partial Y} \right)^2 \right] + \left(\theta_r + \frac{T_0}{T_{\text{ut}} - T_0} \right)^3 \Delta \theta_r \right\}. \quad (5.13)$$

В елементах твердої стінки

$$\frac{\partial \theta_{\text{ст}}}{\partial F_{\text{ост}}} = \Delta \theta_{\text{ст}}. \quad (5.14)$$

Враховуючи, що

$$F_0 = \frac{a\tau}{L^2}, \quad a = \frac{\lambda_{\text{ст}}}{\rho_{\text{ст}} c_{\text{ст}}}, \quad (5.15)$$

рівняння (5.14) запишемо у вигляді

$$\frac{L^2 \rho_{\text{ст}} c_{\text{ст}}}{\lambda_{\text{ст}}} \cdot \frac{\partial \theta_{\text{ст}}}{\partial \tau} = \Delta \theta_{\text{ст}} \quad \text{або} \quad \frac{\partial \theta_{\text{ст}}}{\partial F_0} = \Delta^2 \theta_{\text{ст}}, \quad (5.16)$$

де F_0 – число Фур'є.

Початкові умови:

$$\Psi(X, Y, 0) = \Omega(X, Y, 0) = 0; \quad (5.17)$$

$$\theta(X, Y, 0) = 0 \quad (5.18)$$

$$\theta(X, Y, 0) = 1 \quad \text{при} \quad \frac{\Delta + X < x < 2\Delta + X}{X}; \quad \frac{\Delta + X < y < 2\Delta + X}{X}. \quad (5.19)$$

Граничні умови:

на зовнішніх границях

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = Bi\theta_{ст} - Bi\theta_B + \frac{\varepsilon\sigma X(T_{п}-T_B)^3}{\lambda_B} \left\{ \left(\theta_{ст} + \frac{T_B}{T_{п}-T_B} \right)^4 - \left(\frac{T_B}{T_{п}-T_B} \right)^4 \right\}. \quad (5.20)$$

Для області $x=0$; $\Delta < y < \frac{\Delta}{X} + 1$, $\tau(0, 1)$: (5.21)

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = 0. \quad (5.22)$$

Для області $x = 2\Delta/X + 1$; $0 < y < \frac{\Delta}{X} + 1$, $\tau(0, 1)$:

$$\frac{\partial \theta}{\partial y} = 0. \quad (5.23)$$

Для області $y=0$; $0 < x < \frac{\Delta}{X} + 1$, $\tau(0, 1)$.

На внутрішніх границях:

$$\Psi = \frac{\partial \Psi}{\partial x} = 0; \quad \theta_{ст} = \theta_B; \quad \frac{\partial \theta_{ст}}{\partial x} = \bar{\lambda} \frac{\partial \theta_B}{\partial x}. \quad (5.24)$$

Для області: $x = \Delta/X$; $\Delta/X \leq y \leq 1 + \Delta/X$; $0 \leq \tau \leq \tau_{конв}/\tau_c$;

$x = \Delta/X + 1$; $\Delta/X \leq y \leq 1 + \Delta/X$; $0 \leq \tau \leq \tau_{конв}/\tau_c$:

$$\Psi = \frac{\partial \Psi}{\partial y} = 0; \quad \theta_{ст} = \theta_B; \quad \frac{\partial \theta_{ст}}{\partial y} = \bar{\lambda} \frac{\partial \theta_B}{\partial y}. \quad (5.25)$$

Для області: $y = \Delta/X$; $\Delta/X \leq x \leq 1 + \Delta/X$; $0 \leq \tau \leq \tau_{конв}/\tau_c$;

$x = \Delta/X + 1$; $\Delta/X \leq x \leq 1 + \Delta/X$; $0 \leq \tau \leq \tau_{конв}/\tau_c$:

$$\theta = 1; \quad (5.26)$$

Для області $x = \Delta/X$; $\Delta/X \leq y \leq 1 + \Delta/X$; $0 \leq \tau \leq \tau_{\text{конв}}/\tau_c$:

$$\Psi = \frac{\partial \Psi}{\partial y} = 0, \theta = 1. \quad (5.27)$$

Для області $y = \Delta/X$; $\Delta/X \leq x \leq 1 + \Delta/X$; $0 \leq \tau \leq \tau_{\text{конв}}/\tau_c$:

$$\Psi = \frac{\partial \Psi}{\partial x} = 0, \theta = 1. \quad (5.28)$$

Граничні умови задані для функції струму і формально не задані для вихору на границі області.

5.3. Розв'язок рівнянь. Аналіз отриманих результатів

Розглянемо лінійну частину нелінійної системи диференціальних рівнянь в часткових похідних (5.11) – (5.14)

$$\Omega_{\Gamma} = -\Delta \Psi, \quad (5.29)$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \Delta \Psi - \sqrt{\frac{\text{Pr}}{\text{Ra}}} \Delta \Delta \Psi = F_1, \quad (5.30)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} - \frac{1}{\text{Pr} \text{Ra}} \Delta \theta_{\Gamma} = F_2, \quad (5.31)$$

$$\frac{\partial \theta_{\text{ст}}}{\partial \tau} = \Delta \theta_{\text{ст}} = F_3, \quad (5.32)$$

де

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}. \quad (5.33)$$

Двовимірний оператор Лапласа в безрозмірних координатах, що відповідають координатам x, y .

Початкові умови для системи рівнянь (5.30) – (5.32)

$$\begin{cases} \psi(X, Y, 0) = \Omega(X, Y, 0) = 0, \\ \theta(X, Y, 0) = 0. \end{cases} \quad (5.33)$$

Граничні умови на зовнішніх границях області

$$\frac{\partial \theta_{ст}}{\partial X} - Bi \cdot \theta_{ст} = 0. \quad (5.34)$$

При $x = 0$; $\Delta < y < (\Delta + X)/X$, $\tau_{конв}/\tau_c$,

$$\frac{\partial \theta_{ст}}{\partial X} + Bi \cdot \theta_{ст} = 0. \quad (5.35)$$

При $x = (2\Delta + X)/X$; $0 < y < (\Delta + X)/X$, $0 \leq \tau \leq \frac{\tau_{конв}}{\tau_c}$, (5.36)

$$\frac{\partial \theta_{ст}}{\partial Y} = 0. \quad (5.37)$$

При $Y=0$, $0 \leq x \leq \Delta/X+1$, $0 \leq \tau \leq \tau_{конв}/\tau_c$,

при $Y=(2\Delta + X)/X$, $0 \leq x \leq 2\Delta/X+1$, $0 \leq \tau \leq \tau_{конв}/\tau_c$. (5.38)

На внутрішніх границях області

$$\Psi = \frac{\partial \Psi \psi}{\partial x} = 0; \quad \theta_{ст} = \theta_{г}; \quad \frac{\partial \theta_{ст}}{\partial X} = \lambda \frac{\partial \theta_{г}}{\partial X}. \quad (5.39)$$

При $x=\Delta/X$; $\Delta/X \leq y \leq (\Delta + X)/X$, $0 \leq \tau \leq \tau_{конв}/\tau_c$,

$$\Psi = \frac{\partial \Psi \psi}{\partial Y} = 0; \quad \theta_{ст} = \theta_{г}; \quad \frac{\partial \theta_{ст}}{\partial Y} = \lambda \frac{\partial \theta_{г}}{\partial Y}. \quad (5.40)$$

При $y=\frac{\Delta}{X}, \frac{\Delta}{X} \leq x \leq \frac{\Delta + X}{X}$, $0 \leq \tau \leq \frac{\tau_{конв}}{\tau_c}$.

При $y = (\Delta + X)/X$, $\frac{\Delta}{X} \leq x \leq \frac{\Delta + X}{X}$, $0 \leq \tau \leq \frac{\tau_{\text{КОНВ}}}{\tau_c}$.

Враховуючи, що

$$Fo = a\tau/X^2, \quad a = \frac{\lambda_{\text{ст}}}{\rho_{\text{ст}} c_{\text{ст}}} \quad (5.41)$$

Рівняння (5.16) запишемо у вигляді:

$$\frac{X^2 \rho_{\text{ст}} c_{\text{ст}}}{\lambda_{\text{ст}}} \cdot \frac{\partial \theta_{\text{ст}}}{\partial \tau} = \Delta \theta_{\text{ст}} + F_3. \quad (5.42)$$

Розв'язок рівнянь задачі (5.35)-(5.42) для рівнянь (5.31), (5.32):

$$\theta(x, y, \tau) = -\gamma_{\text{nm}} \tau V_{\text{nm}}(x, y), \quad (5.43)$$

де

$$\theta(x, y, \tau) = \begin{cases} \theta_{\text{ст1}}(X, Y, \tau) \\ \theta_{\text{r}}(X, Y, \tau) \\ \theta_{\text{ст2}}(X, Y, \tau) \end{cases} \quad (5.44)$$

$$V_{\text{nm}}(x, y) = \cos \frac{\lambda_{\text{nm}} y}{2h_1 + H} \cdot V_{\text{nm}}(X). \quad (5.45)$$

Для $0 \leq y \leq \frac{2\Delta + X}{X}$

$$V_{\text{nm}}(x) \begin{cases} V_{\text{nm}}^{\text{ст1}}(x) \\ V_{\text{nm}}^{\text{r}}(x) \\ V_{\text{nm}}^{\text{ст2}}(x) \end{cases}; \quad (5.46)$$

$$V_{nm}(x) \begin{cases} A_{nm} \frac{\sin(\omega_{nm}x + \alpha_{nm})}{\sin(\omega_{nm} \frac{\Delta}{X} + \alpha_{nm})}; & 0 \leq x \leq \frac{\Delta}{X}; \\ A_{nm} \frac{\sin \omega_{nm}(\frac{\Delta}{X} + 1 - x)}{\sin \omega_{nm}} + B_{nm} \frac{\sin \omega_{nm}(x - \frac{\Delta}{X})}{\sin \omega_{nm}}; & \frac{\Delta}{X} \leq x \leq \frac{\Delta}{X} + 1; \\ B_{nm} \frac{\sin \left[\omega_{nm} \left(\frac{2\Delta}{X} + 1 - x \right) \right]}{\sin \left[\left(\omega_{nm} \frac{\Delta}{X} + \alpha_{nm} \right) \right]}; & \frac{\Delta}{X} + 1 \leq x \leq \frac{2\Delta}{X} + 1; \end{cases}$$

$$\omega_{nm}^2 = \frac{X^2 \rho_{cr} C_{cr}}{\lambda_{cr}} \gamma_{nm}^2 - \frac{X n^2 \pi^2}{(2\Delta/X)^2}; \quad (5.47)$$

$$\omega_{nm}^2 = \sqrt{Pr \cdot Ra} \cdot \gamma_{nm}^2 - \frac{L^2 n^2 \pi^2}{(2h_1 H)^2}; \quad (5.48)$$

$$\alpha_{nm} = \arctan \frac{\omega_{nm}}{B_i}. \quad (5.49)$$

Підставимо (5.44) в граничні умови (5.39), отримаємо систему трансцендентних рівнянь відносно до γ_{nm} .

$$\begin{cases} A_{nm} \left[\omega_{nm} \operatorname{ctg} \left(\omega_{nm} \frac{l_1}{l} + \alpha_{nm} \right) + \lambda \omega_{nm} \operatorname{ctg} \omega_{nm} \right] - B_{nm} \frac{\lambda \omega_{nm}}{\sin \omega_{nm}} = 0, \\ A_{nm} \frac{\lambda \omega_{nm}}{\sin \omega_{nm}} - B_{nm} \left[\omega_{nm} \operatorname{ctg} \left(\omega_{nm} \frac{l_1}{l} + \alpha_{nm} \right) + \lambda \omega_{nm} \operatorname{ctg} \omega_{nm} \right] = 0. \end{cases} \quad (5.50)$$

Щоб система (5.50) мала розв'язок, необхідно щоб головний визначник цієї системи дорівнював нулю

$$\lambda^2 \frac{\omega_{nm}^2}{\sin^2 \omega_{nm}} = \left[\omega_{nm} \operatorname{ctg} \left(\omega_{nm} \frac{\Delta}{X} + \alpha_{nm} \right) + \lambda \omega_{nm} \operatorname{ctg} \omega_{nm} \right]^2 = 0. \quad (5.51)$$

Замість рівняння (5.51) можна розглядати два варіанти:

$$\begin{aligned} \lambda \frac{\omega_{nm}}{\sin \omega_{nm}} &= \left[\omega_{nm} \operatorname{ctg} \left(\omega_{nm} \frac{\Delta}{X} + \alpha_{nm} \right) + \lambda \omega_{nm} \operatorname{ctg} \omega_{nm} \right], \\ -\lambda \frac{\omega_{nm}}{\sin \omega_{nm}} &= \left[\omega_{nm} \operatorname{ctg} \left(\omega_{nm} \frac{\Delta}{X} + \alpha_{nm} \right) + \lambda \omega_{nm} \operatorname{ctg} \omega_{nm} \right]. \end{aligned} \quad (5.53)$$

Додатні розв'язки γ_{nm} рівнянь (5.52) і (5.53) отримані в порядку зростання і є розв'язком рівняння (5.51).

Константи A_{nm} и B_{nm} можна отримати у вигляді:

$$A_{nm} = \frac{\omega_{nm}}{\sin \omega_{nm}}; \quad (5.54)$$

$$B_{nm} = \omega_{nm} \operatorname{ctg} \left(\omega_{nm} \frac{\Delta}{X} + \alpha_{nm} \right) + \lambda \omega_{nm} \operatorname{ctg} \omega_{nm} \quad (5.55)$$

Визначемо квадрат норми функції V_m на відрізку $\left[0; \frac{\Delta}{X} + 1 \right]$:

$$\begin{aligned} \|V_{mn}^2(x)\|^2 &= \int_0^1 A_{nm} \frac{\sin^2(\omega_{nm} \frac{\Delta}{X} + \alpha_{nm})}{\sin^2(\omega_{nm} \frac{\Delta}{X} + \alpha_{nm})} dx = \frac{\lambda^2 \omega_{nm}^2}{\sin^2 \omega_{nm}^2} \cdot \frac{1}{\sin^2(\omega_{nm} \frac{\Delta}{X} + \alpha_{nm})} \cdot \\ &\cdot \frac{1}{2} \left[\frac{1}{1} - \frac{\sin^2(\omega_{nm} \frac{\Delta}{X} + \alpha_{nm})}{2\omega_{nm}} \cdot \frac{\sin^2 \alpha_{nm}}{2\omega_{nm}} \right]. \end{aligned} \quad (5.56)$$

Отже

$$\begin{aligned} \|V_{mn}^2(x)\|^2 &= \frac{\lambda^2 \omega_{nm}^2}{\sin^2 \omega_{nm}^2} \cdot \frac{\delta_n}{\sin^2(\omega_{nm} \frac{\Delta}{X} + \alpha_{nm})} \cdot \frac{1}{\sin^2(\omega_{nm} \frac{\Delta}{X} + \alpha_{nm})} \cdot \frac{1}{2} \left[\frac{\Delta}{X} - \frac{\sin^2(\omega_{nm} \frac{\Delta}{X} + \alpha_{nm})}{2\omega_{nm}} + \right. \\ &\left. + \frac{\sin^2 \alpha_{nm}}{2\omega_{nm}} \right] \cdot \frac{2\Delta + X}{X}. \end{aligned} \quad (5.57)$$

Аналогічно знаходимо $\delta_n = \begin{cases} 2 & \text{при } n = 0 \\ 1 & \text{при } n \geq 1 \end{cases}$,

$$\|V_{mn}^r(x, y)\|^2 \text{ та } \|V_{mn}^{ct2}(x, y)\|^2.$$

Функції $F_2(x, y, \tau)$, $F_3(x, y, \tau)$ та $F_1(x, y, \tau)$ розкладемо в подвійний ряд Діні

$$F_2(x, y, \tau) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} F_{nm}^2(\tau) \frac{V_{nm}^r(x)}{\|V_{mn}^r(x, y)\|^2} \cdot \cos \frac{X}{2\Delta + X} \frac{n \pi Y}{2\Delta + X} \quad (5.58)$$

$$F_{nm}^{(2)}(\tau) = \int_{\frac{\Delta}{X}}^{\frac{\Delta}{X}+1} F_2(x, y, \tau) y_{nm}^r(x) dx \cdot \int_0^{\frac{2\Delta + X}{X}} \cos \frac{X}{2\Delta + X} \frac{n \pi Y}{2\Delta + X} dy; \quad (5.59)$$

$$F_3(x, y, \tau) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} F_{nm}^3(\tau) \frac{V_{nm}^{ct1}(x)}{\|V_{mn}^{ct1}(x, y)\|^2} \cdot \cos \frac{X}{2\Delta + X} \frac{n \pi Y}{2\Delta + X} \quad (5.60)$$

$$F_{nm}^{(3)}(\tau) = \int_0^{\frac{\Delta}{X}} V_{nm}^{ct1} F_3(x, y, \tau) dx \cdot \int_0^{\frac{2\Delta + X}{X}} \cos \frac{X}{2\Delta + X} \frac{n \pi Y}{2\Delta + X} dy; \quad (5.61)$$

$$F_3^*(x, y, \tau) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} F_{nm}^{3*}(\tau) \frac{V_{nm}^{ct1}(x)}{\|V_{mn}^{ct1}(x, y)\|^2} \cdot \cos \frac{X}{2\Delta + X} \frac{n \pi Y}{2\Delta + X}; \quad (5.62)$$

$$F_{nm}^{*(3)} = \int_{\frac{\Delta}{X}}^{\frac{2\Delta + X}{X}} F_3^*(x, y, \tau) \frac{V_{nm}^{ct1}(x)}{\|V_{mn}^{ct1}(x, y)\|^2} dx \cdot \int_0^{\frac{2\Delta + X}{X}} \cos \frac{X}{2\Delta + X} \frac{n \pi Y}{2\Delta + X} dy. \quad (5.63)$$

Після знаходження рядів (5.58), (5.60), (5.63) визначимо рішення (5.43), прийнявши до уваги диференціальні рівняння (5.31) і (5.42):

$$\theta_{ct1}(x, y, \tau) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \theta_{nm}^{ct1}(\tau) V_{nm}^{ct1}(x) \cos \frac{X}{2\Delta + X} \frac{n \pi Y}{2\Delta + X} dy; \quad (5.64)$$

$$\theta_r(x, y, \tau) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \theta_{nm}^r(\tau) V_{nm}^r(x) \cos \frac{X}{2\Delta + X} \frac{n \pi Y}{2\Delta + X} dy; \quad (5.65)$$

$$\theta_{ct2}(x, y, \tau) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \theta_{nm}^{ct2}(\tau) V_{nm}^{ct2}(x) \cos \frac{X}{2\Delta + X} \frac{n \pi Y}{2\Delta + X} dy. \quad (5.66)$$

Після підстановки (5.64) – (5.66) в рівняння (5.31), (5.42) отримаємо

звичайні лінійні диференціальні рівняння першого порядку, розв'язки яких мають вигляд

$$\theta_{nm}^{ст1}(\tau) = \frac{1}{\|V_{mn}^{ст1}(x,y)\|^2} \int_0^\tau I^{-\gamma_{nm}^2(\tau-\tau_0)} F_{nm}^3(\tau_0) d\tau_0, \quad (5.67)$$

$$\theta_{nm}^r(\tau) = \frac{1}{\|V_{mn}^r(x,y)\|^2} \int_0^\tau I^{-\gamma_{nm}^2(\tau-\tau_0)} F_{nm}^2(\tau_0) d\tau_0, \quad (5.68)$$

$$\theta_{nm}^{ст2}(\tau) = \frac{1}{\|V_{mn}^{ст2}(x,y)\|^2} \int_0^\tau I^{-\gamma_{nm}^2(\tau-\tau_0)} F_{nm}^2(\tau_0) d\tau_0. \quad (5.69)$$

Після підстановки (5.67) – (5.69) в (5.64) – (5.66) отримаємо розв'язок у вигляді подвійних рядів.

Знайдемо розв'язок диференціального рівняння (5.30) з граничними умовами

$$\Psi = \Omega = 0. \quad (5.70)$$

$$\text{При } x = \frac{\Delta}{X} \text{ і } x = \frac{\Delta}{X} + 1, \quad 0 \leq y \leq \frac{2\Delta + X}{X}, \quad 0 \leq \tau \leq \frac{\tau_{\text{конв}}}{\tau_c}.$$

$$\text{При } y = 0 \text{ і } y = \frac{2\Delta + X}{X}, \quad \frac{\Delta}{X} \leq x \leq \frac{\Delta}{X} + 1, \quad 0 \leq \tau \leq \frac{\tau_{\text{конв}}}{\tau_c}.$$

Розкладемо функцію $F_1(x, y, \tau)$ в подвійний ряд

$$F_1(x, y, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} F_{nm}^{(1)}(\tau) \sin m\pi \left(x - \frac{\Delta}{X}\right) \cdot \sin \frac{Xn\pi y}{2\Delta + X} \quad (5.71)$$

$$F_{nm}^{(1)}(\tau) = \frac{4X}{2\Delta + X} \int_{\frac{\Delta}{X}}^{\frac{\Delta}{X} + 1} \int_0^{\frac{2\Delta + X}{X}} F_1(\bar{x}, \bar{y}, \tau) \sin m\pi \left(\bar{x} - \frac{\Delta}{X}\right) \cdot \sin \frac{Xn\pi \bar{y}}{2\Delta + X} d\bar{y}. \quad (5.72)$$

Розв'язок граничної задачі (5.70) для диференціального рівняння (5.30) буде мати вигляд:

$$\Psi(x, y, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \Psi_{nm}(\tau) \sin m\pi\left(x - \frac{\Delta}{X}\right) \cdot \sin \frac{Xn\pi y}{2\Delta+X}, \quad (5.73)$$

$$\Psi_{nm}(\tau) = \frac{-4X}{2\Delta+X} \int_0^{\tau} e^{-\left[m^2 + \frac{X^2 n^2}{(2\Delta+X)^2}\right] \pi^2 (\tau - \tau_0)} \cdot \sqrt{\frac{\text{Pr}}{\text{Ra}}} \frac{F_{nm}^{(1)}(\tau_0)}{\left[m^2 + \frac{X^2 n^2}{(2\Delta+X)^2}\right] \pi^2} d\tau_0. \quad (5.74)$$

Функції Гріна $\gamma(x, y; \bar{x}, \bar{y}, \tau - \tau_0)$ для відповідних граничних задач мають вигляд

$$\begin{aligned} \gamma^{\text{CT1}}(x; \bar{x}, \bar{x}, \tau - \tau_0) &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1e^{-\gamma_{nm}^2(\tau - \tau_0)}}{\|V_{nm}^{\text{CT1}}(x, y)\|^2} \cdot V_{nm}^{\text{CT1}}(x) V_{nm}^{\text{CT1}}(\bar{x}) \cos \frac{Xn\pi y}{2\Delta+H} \cdot \\ &\cdot \cos \frac{Ln\pi Y}{2h_1+H}, \end{aligned} \quad (5.75)$$

$$\gamma^{\text{CT2}}(x; \bar{x}, \bar{x}, \tau - \tau_0) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1e^{-\gamma_{nm}^2(\tau - \tau_0)}}{\|V_{nm}^{\text{CT2}}(x, y)\|^2} \cdot V_{nm}^{\text{CT2}}(x) V_{nm}^{\text{CT2}}(\bar{x}) \cos \frac{Xn\pi y}{2\Delta+H} \cdot \cos \frac{Xn\pi y}{2\Delta+H}, \quad (5.76)$$

$$\gamma^{\Gamma}(x; \bar{x}, \bar{x}, \tau - \tau_0) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1e^{-\gamma_{nm}^2(\tau - \tau_0)}}{\|V_{nm}^{\Gamma}(x, y)\|^2} \cdot V_{nm}^{\Gamma}(x) V_{nm}^{\Gamma}(\bar{x}) \cos \frac{Xn\pi y}{2\Delta+H} \cdot \cos \frac{Xn\pi y}{2\Delta+H}, \quad (5.77)$$

$$\begin{aligned} \gamma^{\Psi}(x; \bar{x}, \bar{x}, \tau - \tau_0) &= -\frac{4X}{2\Delta+X} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} e^{-\sqrt{\frac{\text{Pr}}{\text{Ra}}} \pi^2 \cdot \left[m^2 + \frac{L^2 n^2}{(2h_1+H)^2}\right] (\tau - \tau_0)} \cdot \\ &\frac{\sin m\pi\left(x - \frac{\Delta}{X}\right)}{\pi^2 \left[m^2 + \frac{X^2 n^2}{(2\Delta+X)^2}\right]} \sin m\pi\left(\bar{x} - \frac{\Delta}{X}\right) \cdot \sin \frac{Xn\pi y}{2\Delta+H} \cdot \sin \frac{Xn\pi y}{2\Delta+H}. \end{aligned} \quad (5.78)$$

З урахуванням функції Гріна розв'язок (5.64) – (5.66), (5.73) можна записати

$$\Theta_{CT1}(x, y, \tau) = \int_0^\tau d\tau_0 \int_0^{\Delta/X+1} d\bar{x} \int_0^{\frac{2\Delta+X}{X}} \gamma^{CT1}(x, y; \bar{x}, \bar{y}, \tau - \tau_0) \cdot F_3(\bar{x}, \bar{y}, \tau_0) d\bar{y}; \quad (5.79)$$

$$\Theta_\Gamma(x, y, \tau) = \int_0^\tau d\tau_0 \int_0^{\Delta/X+1} d\bar{x} \int_0^{\frac{2\Delta+X}{X}} \gamma^\Gamma(x, y; \bar{x}, \bar{y}, \tau - \tau_0) \cdot F_2(\bar{x}, \bar{y}, \tau_0) d\bar{y}; \quad (5.80)$$

$$\Theta_{CT2}(x, y, \tau) = \int_0^\tau d\tau_0 \int_0^{\Delta/X+1} d\bar{x} \int_0^{\frac{2\Delta+X}{X}} \gamma^{CT2}(x, y; \bar{x}, \bar{y}, \tau - \tau_0) \cdot F_3^*(\bar{x}, \bar{y}, \tau_0) d\bar{y}; \quad (5.81)$$

$$\Psi(x, y, \tau) = \int_0^\tau d\tau_0 \int_{\Delta/X}^{\Delta/X+1} dx \int_0^{\frac{2\Delta+X}{X}} \gamma^\Psi(x, y; \bar{x}, \bar{y}, \tau - \tau_0) \cdot F_1(\bar{x}, \bar{y}, \tau_0) d\bar{y}. \quad (5.82)$$

При використанні початкової умови

$$\Theta(x, y, 0) = 1 \quad (5.83)$$

$$\frac{\Delta}{X} \leq X \leq \frac{\Delta+X}{X}; \quad \frac{\Delta}{X} \leq Y \leq \frac{\Delta+X}{X}, \quad (5.84)$$

$$\begin{aligned} \Theta_\Gamma^H(x, y, \tau) = & \frac{2\Delta+X}{X} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1e^{-\gamma_{nm}^2(\tau-\tau_0)}}{\|V_{nm}^\Gamma(x, y)\|^2} \cdot \frac{1}{\omega_{nm} \sin \omega_{nm}} \cdot \left\{ A_{nm} \left[\cos \overline{\omega_{nm}} \left(1 - \frac{\Delta}{X} \right) - \right. \right. \\ & \left. \left. - \cos \overline{\omega_{nm}} \right] - B_{nm} \left[\cos \overline{\omega_{nm}} \frac{\Delta+X}{Y} - 1 \right] \right\} X_{nm}^\Gamma(x) \cdot \left[\sin \frac{n\pi(\Delta+X)}{2\Delta+X} \right] \cos \frac{Xn\pi X}{2\Delta+X}. \end{aligned} \quad (5.85)$$

При $X = \frac{\Delta}{X}$ $\Theta_{CT1} = \Theta_\Gamma$.

$$\Theta_{CT1}^H(x, y, \tau) = \frac{2\Delta+X}{X} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} e^{-\gamma_{nm}^2 \tau} \cdot D_{nm} \frac{1}{\|V_{nm}^{CT1}(x, y)\|^2} \cdot V_{nm}^{CT1}(\bar{x}) \cos \frac{Xn\pi x}{2\Delta+X}, \quad (5.86)$$

$$\begin{aligned} D_{nm} = & \frac{\|V_{nm}^{CT1}(x, y)\|^2}{\|V_{nm}^\Gamma(x, y)\|^2} \frac{1}{\omega_{nm} \sin \omega_{nm}} \cdot \left\{ A_{nm} \left[\cos \overline{\omega_{nm}} \frac{l_{ur}}{L} - 1 \right] \right\} \cdot \left[\sin \frac{n\pi(h_1+h_2+h_{ur})}{2h_1+H} - \right. \\ & \left. - \sin \frac{n\pi(h_1+h_2)}{2h_1+H} \right]. \end{aligned} \quad (5.87)$$

При $x = \Delta/X + 1$ $\theta_{ст1} = \theta_{Г}$,

Отже

$$Q_{cm2}(x, y, \tau) = \frac{2\Delta+X}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \Delta^{-\gamma^2} nm^{\tau} D_{nm} \frac{1}{\|V_{cm2}_{nm}(x,y)\|^2} V_{nm}^{cm2}(x) \cos \frac{\alpha_n \pi y}{2\Delta+X}. \quad (5.88)$$

Для D_{nm} в формулі (5.87) необхідно замінити $\|V_{nm}^{cm1}(X,Y)\|^2$ на $\|V_{nm}^{cm2}(X,Y)\|^2$. Врахуємо граничну умову (5.21)

$$\theta_{cm1}(x, y, \tau) = \int_0^{\tau} d\tau_0 \int_0^{\frac{2\Delta+X}{x}} \varphi^{cm1}(x, y; 0, \bar{y}; \tau - \tau_0) f_1(0, \bar{y}, \tau_0) d\bar{y}; \quad (5.89)$$

$$f_1(0, \bar{y}, \tau_0) = Bi\theta_{cm} - Sh_{cm} \left[\left(\theta_{cm} + \frac{T_0}{T_{cm} - T_0} \right)^4 - \left(\frac{T_{cm}}{T_{cm} - T_0} \right)^4 \right]. \quad (5.90)$$

Нелінійне інтегральне рівняння (5.90) розв'язано методом ітерації. За перше наближення приймемо (5.86). Граничні умови (5.20) – (5.31) можна представити

$$\theta_r^y(X, Y, \tau) = 1 \quad (5.91)$$

При $\frac{\Delta}{X} \leq x \leq \frac{\Delta+X}{X}$; $\frac{\Delta}{X} \leq y \leq \frac{\Delta+X}{X}$; $\frac{\Delta}{X} \leq x \leq \frac{\Delta+X}{X}$.

Розкладемо функцію (5.91) в подвійний ряд

$$\theta_r^y(x, y, \tau) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \theta_{nm}^{ry}(\tau) V_{nm}^r(x) \cos \frac{\ln \pi y}{2\Delta+X} \quad (5.92)$$

$$\begin{aligned} \theta_{nm}^{ry}(\tau) &= \int_0^\tau d\tau_0 \int_{\frac{\Delta}{X}}^{\frac{\Delta+X}{X}} \theta_r^y(\bar{x}, \bar{y}, \tau_0) \frac{v_{nm}^r(\bar{x})}{\|v_{nm}^r(x, y)\|^2} \cdot \Delta^{-\gamma_{nm}^2(\tau-\tau_0)} = \\ &= \frac{1 - \Delta^{-\gamma_{nm}^2\tau}}{\gamma_{nm}^2} \frac{2\Delta + X}{X} \frac{1}{\|v_{nm}^r(x, y)\|^2} \frac{1}{\bar{\omega}_{nm} \sin \bar{\omega}_{nm}} \left\{ A_{nm} \left[\cos \bar{\omega}_{nm} \left(1 - \frac{\Delta}{X}\right) - \cos \bar{\omega}_{nm} \right] - B_{nm} \left[\cos \bar{\omega}_{nm} \frac{\Delta}{X} - 1 \right] \right\} \left[\sin \frac{n\pi X}{2\Delta + X} \right]. \end{aligned} \quad (5.93)$$

Якщо в рівняннях (5.30) прийняти $F_1(X, Y, \tau)$ у вигляді

$$F_1 = \frac{\partial \theta_r}{\partial x} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \cdot \frac{\partial \Delta \psi}{\partial y} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \cdot \frac{\partial \Delta \psi}{\partial x} \quad (5.94)$$

$$\begin{aligned} F_2 &= \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \theta_r}{\partial x} - \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial \theta_r}{\partial x} + \frac{16 Sh}{3 \tau \lambda \sqrt{Pr \cdot Ra}} \left\{ 3 \left(\theta_r + \frac{T_0}{T_{cm} - T_0} \right) \left[\left(\frac{\partial \theta_r}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \theta_r}{\partial y} \right)^2 \right] + \right. \\ &\quad \left. + \left(\theta_r + \frac{T_0}{T_{cm} - T_0} \right)^3 \Delta \theta_r \right\}, \end{aligned} \quad (5.95)$$

то враховуючи формули (5.80), (5.82), отримаємо нелінійні інтегродиференціальні рівняння для розв'язку яких застосуємо метод ітерацій. При знаходженні розв'язку (5.82) в якості першого наближення візьмемо

$$\theta_r(X, Y, \tau) = \theta_r^x(X, Y, \tau) + \theta_r^y(X, Y, \tau). \quad (5.96)$$

Отримавши перше наближення $\Psi(x, y, \tau)$ і з огляду на (5.96), підставивши його у (5.80), отримаємо друге наближення θ_r .

Застосовуючи, запропоновану методику, отримуємо функції $\Psi(X, Y, \tau)$ і $\theta_r(X, Y, \tau)$ (рис.5.2, 5.3).

З аналізу отриманих результатів впливають важливі наслідки, які свідчать про сутність та механізм процесу перенесення енергії у замкненому просторі з урахуванням стрибка теплопровідності (рис.1.24):

- графіки розподілу температури подібні для пор з однаковими розмірами не залежно від температури стінки;

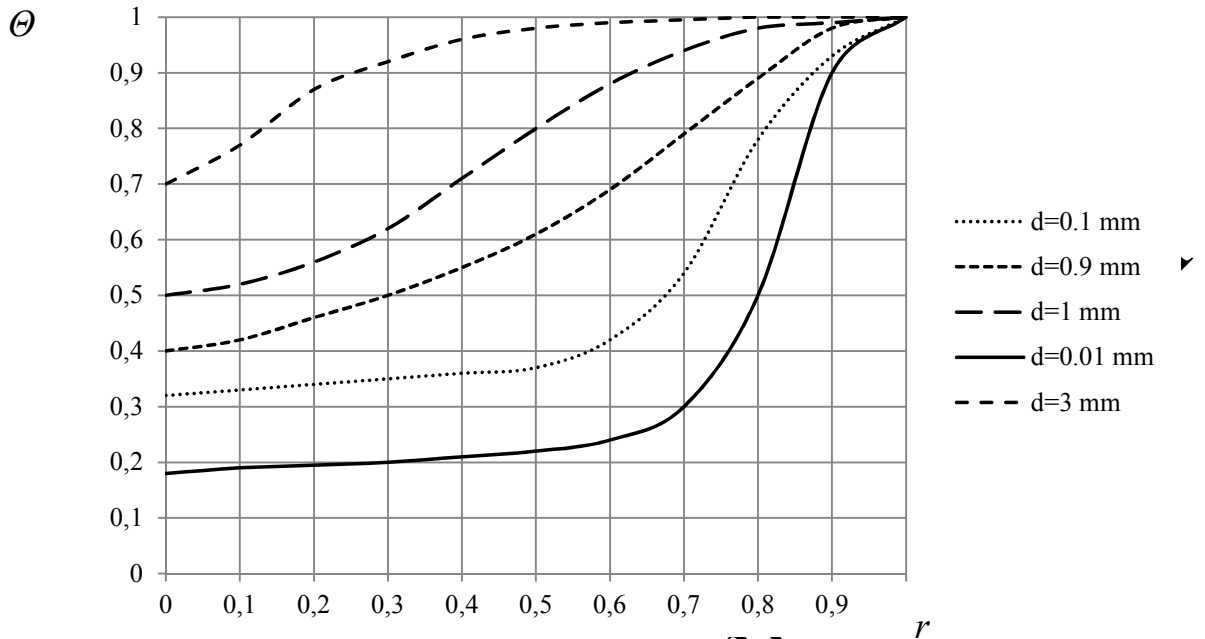


Рис. 5.2. Поле температури в безрозмірних координатах радіусу та температури (різниця температур між протилежними стінками $\Delta T = 50^\circ\text{C}$)

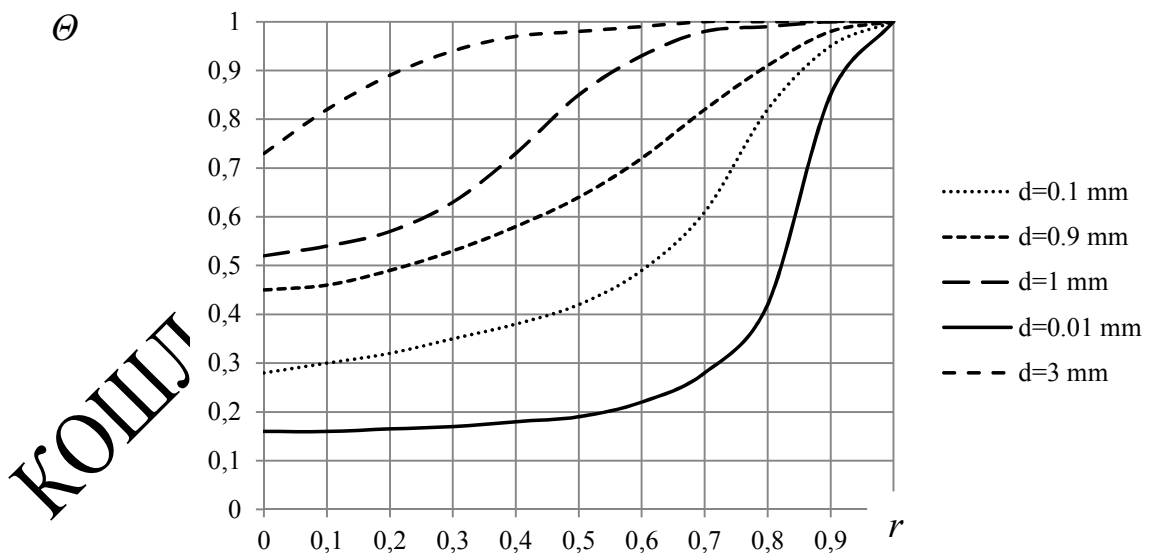


Рис. 5.3. Поле температури в безрозмірних координатах радіусу та температури (різниця температур між протилежними стінками $\Delta T = 20^\circ\text{C}$)

- в порі не можуть бути досягнуті значні градієнти температур,

збільшення градієнта можливе переважно завдяки фізичним властивостям матеріалу; саме додавання Буритинської золи в сировинну суміш дозволило нам створити ПТМ з максимальним термічним опором (градієнтом температури);

- площа під кривими графіків надає інформацію про міру впливу методу передачі енергії (конвекція або теплопровідність). Різке зростання графіків відповідає стрибку теплопровідності на рис. 1.24. Отже, ми підтверджуємо попередню гіпотезу про можливість суттєвого зменшення теплового потоку в ПТМ при певних геометричних параметрах.

Використання техногенної сировини БуТЕС у нашій технології виробництва пористих матеріалів дає можливість не тільки утилізувати значну кількість золи та отримати ефективний ПТМ, а також покращити екологічну ситуацію у Галицькому районі.

5.4. Перевірка розроблених моделей

5.4.1. Експериментальна установка і методика досліджень.

Експериментальна установка складалася з багатоточкового електронного реєструвальний термометр AVT5330 (рис. 5.4). До комплекту реєстратора входило програмне забезпечення для роботи в середовищі Windows. Воно дозволяє встановити автоматичне виконання вимірювань в інтервалі від 2 секунд до 24 годин.

До реєстратора може бути підключено до 8 датчиків температури DS18B20 (рис. 5.5). Кожен датчик з'єднувався з реєстратором кабелем довжиною близько 2 м, який ізольований термоусадковою оболонкою. Перед розміщенням у точці вимірювань датчики пройшли калібрування в спеціалізованій лабораторії.

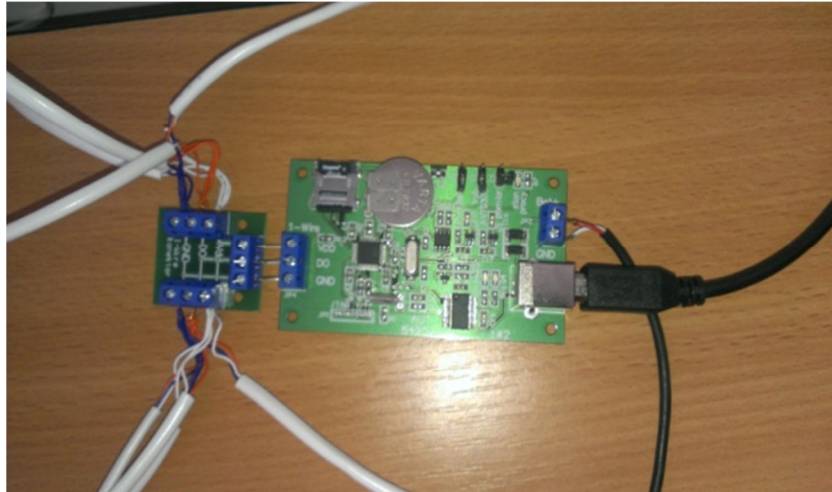


Рис. 5.4. Багатоточковий реєстратор температури AVT5330

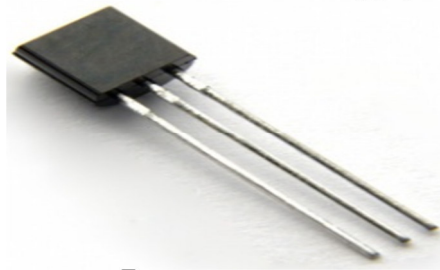


Рис. 5.5. Датчик температури DS18B20

Датчики № 2, 4 і 5 розміщувалися всередині ПТМ в каналах діаметром 8 мм на різній глибині (рис. 5.6). Датчики № 3 та 6 – на поверхні ПТМ, № 1 у нагрівальному елементі. Щоб уникнути впливу на результати вимірювань, датчики встановлювалися з вертикальним і горизонтальним відступом один від одного. Датчики №№ 3 і 6 укріплювалися безпосередньо на внутрішній і зовнішній поверхні стіни, датчик № 1 реєстрував температуру гарячої поверхні.

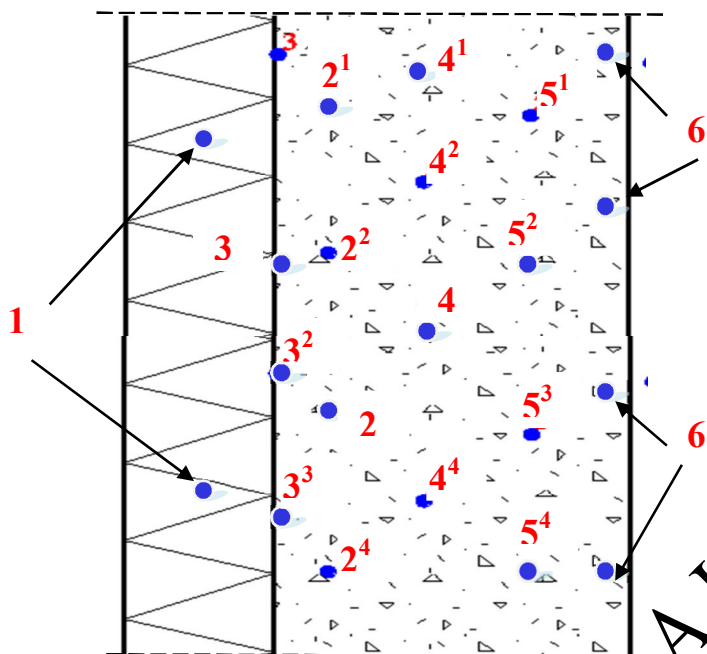


Рис. 5.6. Розташування датчиків температури в вертикальній конструкції із ПТМ

Конструкцію встановлювали в термічну камеру (рис.5.7).

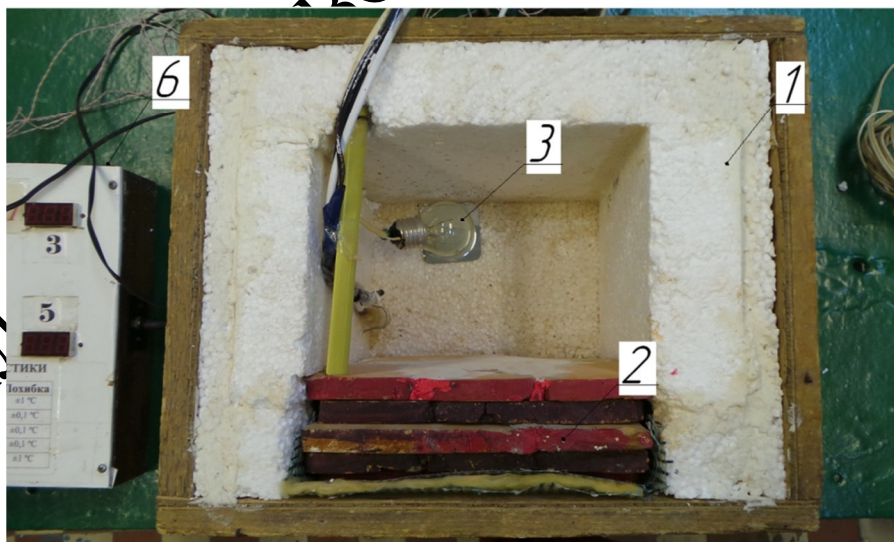


Рис. 5.7. Експериментальна установка

Експериментальна установка складалась з корпусу (1) з теплоізолюваними стінками. Всередині знаходився ПТМ (2) з датчиками, нагрівальний елемент (3). Результати досліджень температури виводились на цифровий екран датчиків температури (6). Контрольні виміри вологості і температури проводилися аспіраційним психрометром Ассмана.

У якості регулятора температури для експериментальної установки використовувався терморегулятор плавно затухаючого типу ТРТ-1000.

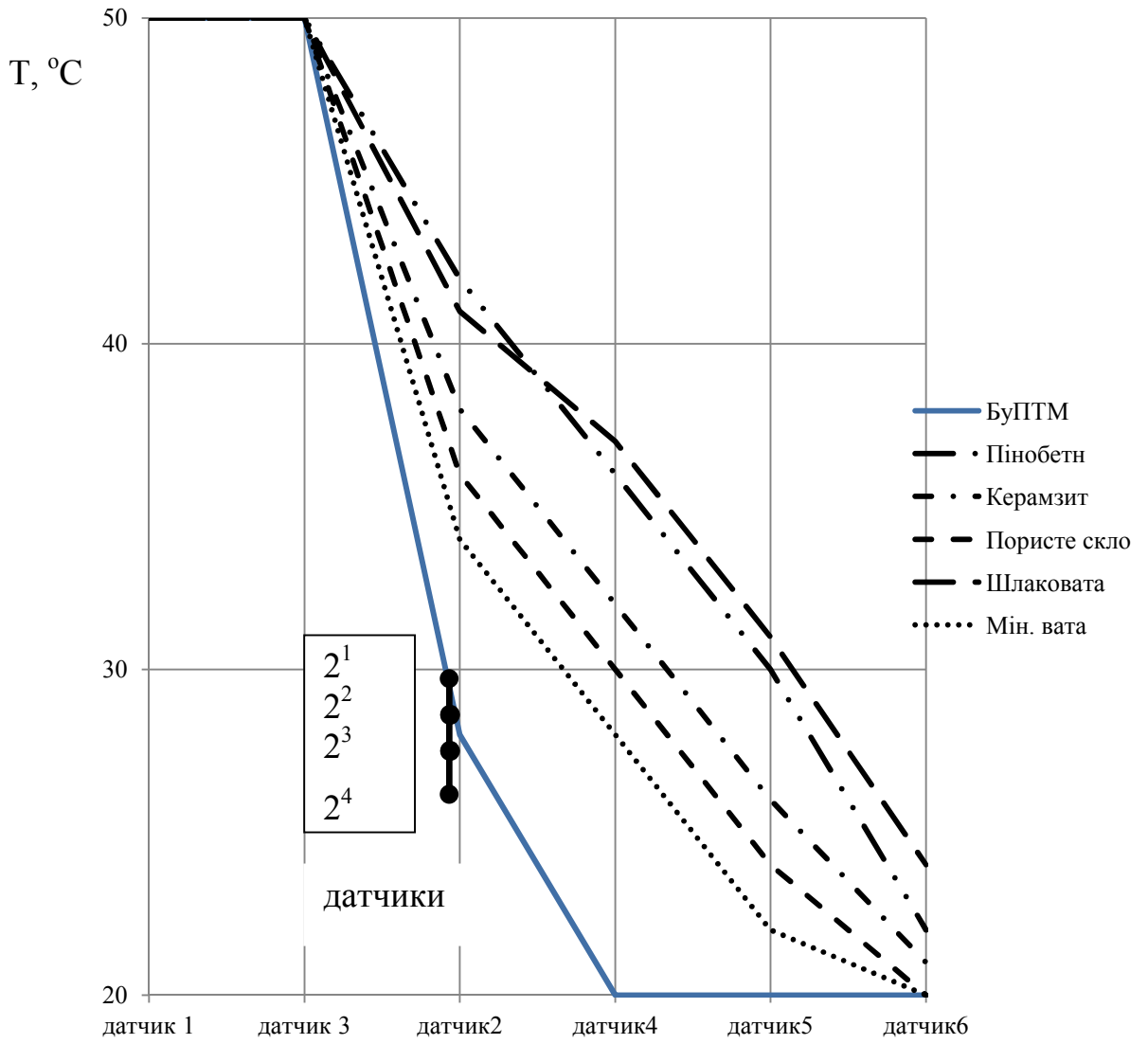
5.4.2. Результати досліджень. На зазначеному вище лабораторному комплексі виконувалися дослідження температурного стану різних пористих матеріалів, у тому числі нових ПТМ на основі Бурштинської золи.

На рисунках 5.8 представлено графіки розподілу температури, що характеризують весь цикл вимірювань.

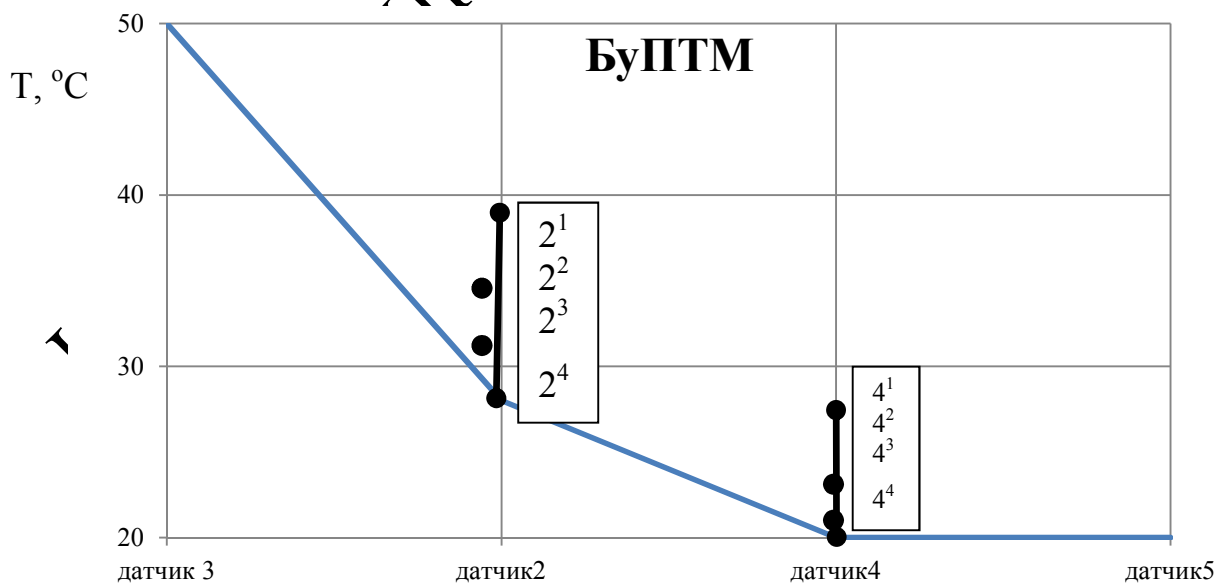
У дослідженнях ми порівнювали величину термічного опору найбільш поширених ПТМ з нашим пористим матеріалом. Практичні вимірювання підтверджують ефективність нового матеріалу.

На графіках представлено діапазон показників датчиків температури в зазначених границях ΔT . Зі збільшенням температури теплопідводу датчик фіксує зростання локальної температури.

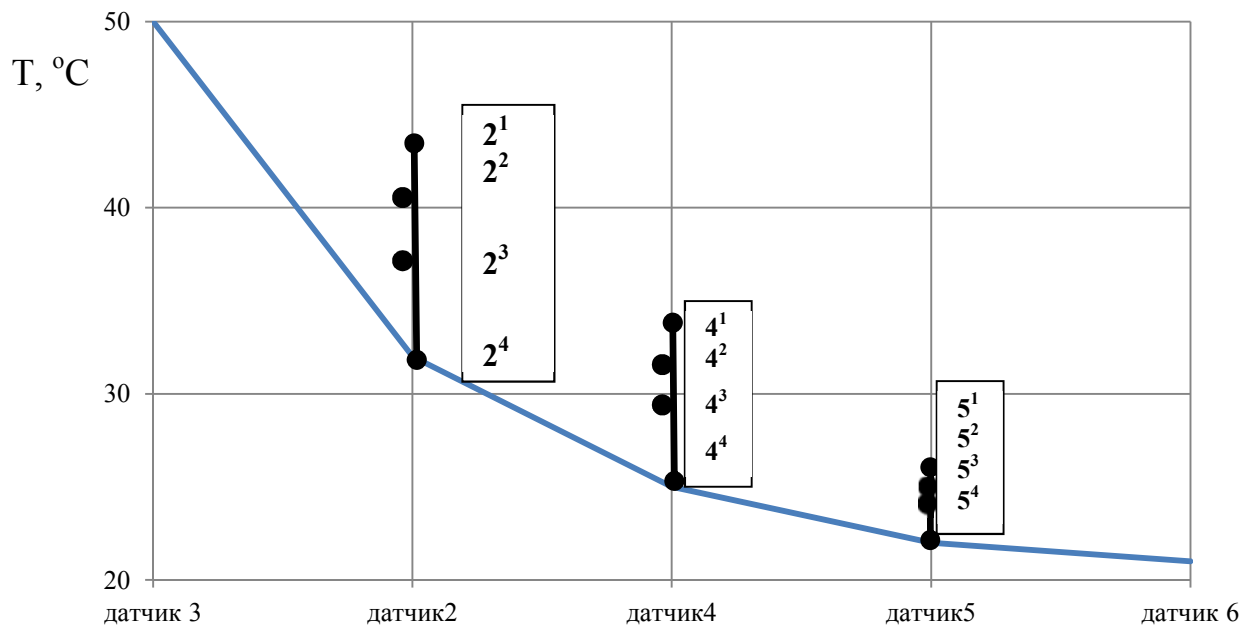
Запропонована методика оцінки інтенсивності теплопередачі підтверджується експериментально.



а)



б)



в)

Рис. 5.8. Розподіл температури для обраних інтервалів вимірювань:

- а) $\Delta T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$;
- б) $\Delta T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$;
- в) $\Delta T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$

Висновки до розділу 5

1. Встановлено, що розподіл температури в порі має якісно подібні характеристики: вони не залежать від співвідношення її розмірів; температури газу в порі.

2. Враховуючи реальні фізичні процеси теплопереносу, в порі складно забезпечити значні градієнти температур, але це цілком можливо при формуванні фізичних властивостей матеріалу. В нашому випадку ця проблема вирішується шляхом додавання в сировинну суміш Бурштинської золи, підбору та оптимізації складу сировинної суміші (другий та третій розділи дисертації).

3. Використання золи в технології виробництва пористих матеріалів

дозволяє не тільки утилізувати значну кількість золи Бурштинської ТЕС і завдяки цьому покращити екологічну обстановку у зонах впливу ТЕС, але і отримати ефективний ПТМ.

4. Результати, отримані в п'ятому розділі дисертаційної роботи опубліковано автором у наукових працях [80, 112, 113, 124,125, 126].

КОШЛАК ГАННА ВОЛОДИМИРІВНА ІФНТУНГ

РОЗДІЛ 6

КЕРОВАНЕ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ПТМ НА ОСНОВІ
БУРШТИНСЬКОЇ ЗОЛИ

У попередніх розділах дисертаційної роботи визначено головні задачі дослідження – утилізація відходу (золи) Бурштинської теплової електричної станції в технологіях виробництва ПТМ; отримання матеріалів з заданими структурними і теплофізичними параметрами. Процес формування структури відбувається в результаті фізико-хімічних перетворень складових компонентів золи. Якщо основний процес структуроутворення – процес термічного спучення, то його початковий етап – утворення порових зародків виникає завдяки хімічним реакціям в суміші.

Золовідходи БуТЕС можна поділити на два типи: зола сухого відбору (зола-виносу) та мокрої (зола гідрочищення, рис.1.4). Одним із недоліків золи є її непостійний склад, який залежить від морфологічних особливостей палива, що спалюється, тонини помелу в процесі його підготовки, зольності палива, хімічного складу мінеральної частини палива, температури в зоні горіння, часу перебування частинок у цій зоні та ін. До того ж в золі, яка зберігається у золовідвалах, постійно відбуваються хімічні перетворення, тому вона поступово змінює хімічний склад. Отже запропоновану нами технологію слід коригувати в частині оптимізації складу сировинної суміші за методикою, що викладена в розділах 2 та 3 дисертаційної роботи.

Зола мокрої відбору характеризується початковими стадіями хімічних перетворень. Тому вона найбільш активна з точки зору хімічних реакцій.

Отже першочергове завдання полягає в використанні (утилізації) саме золи з золовідвалів, оскільки проблеми складування золи і екологічні наслідки від її зберігання потребують негайного вирішення і усунення. З іншого боку, необхідно оцінити і вірогідність протікання реакцій, що представлені в другому

розділі дисертації.

6.1. Оцінка ймовірності реалізації реакцій газоутворення в золі БуТЕС

Механізми впливу мінеральних наповнювачів та хімічних реагентів на процеси спучування можна визначити на основі аналізу об'єднаного рівняння першого та другого законів термодинаміки:

$$\Delta G = P \cdot \Delta V + \sigma \cdot \Delta F + \mu \cdot \Delta n + \varphi \cdot \Delta q - T \cdot \Delta S = \Delta H - T \Delta S \quad (6.1)$$

де ΔG – вільна енергія Гіббса, за допомогою якої можна прогнозувати інтенсивність та направленість зміни енергетичного стану системи;

ΔH – ентальпійний фактор системи;

σ – поверхневий натяг на границі пори;

F – площа поверхні пори;

n – швидкість зміни об'єму;

φ – хімічний потенціал пороутворюючого газу;

$T \Delta S$ – ентропійний фактор.

Ентропійний фактор змінюється з утворенням пористої структури при виконанні наступної роботи системи (сировинної суміші):

- зміна об'єму системи;

- утворення нової поверхні та збільшення поверхневого натягу при твердінні каркасу;

- зміна хімічного потенціалу, фазового та компонентного складу.

Ентропійний фактор збільшується при формуванні пористої структури завдяки технологічним прийомам наведеним у попередніх розділах.

Енергію Гіббса представимо рівнянням

$$G^{(1)} = \varphi M^{(1)} + \sigma\Omega, \quad (6.2)$$

де $M^{(1)}$ – маса пороутворювача, що дорівнює $4\pi r^3/\nu'$;

Ω – зовнішня поверхня зародка пори, $4\pi r^2$;

φ – хімічний потенціал пороутворюючого газу.

Енергія Гіббса системи, що складається з енергії утворення зародка пори і пористої структури матеріалу

$$G = G^{(1)} + G^{(2)}, \quad (6.3)$$

де $G^{(2)}$ – енергія Гіббса матеріалу.

Розглянемо стан рівноваги цієї системи. Якщо зовнішній тиск p' , який дорівнює тиску газу в порі та температура T' , при яких знаходиться система, постійні, то умову рівноваги $dG = 0$ представимо

$$dU^{(1)} + dU^{(2)} - T'(ds^{(1)} + ds^{(2)}) + p'(dV^{(1)} + dV^{(2)}) + \varphi^{(1)}dM^{(1)} + \varphi^{(2)}dM^{(2)} = 0, \quad (6.4)$$

де U – внутрішня енергія;

де p' – зовнішній тиск (у даному випадку тиск у суміші).

Приймаючи до уваги, що

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p, \quad (6.5)$$

для газової бульбашки відповідно до формули Лапласа [141]

$p^{(1)} = \left(p' + \frac{2\sigma}{r}\right)$, тоді

$$dU^{(1)} + dU^{(2)} = T^{(1)}dS^{(1)} + T^{(2)}dS^{(2)} - \left(p' - \frac{2\sigma}{r}\right)dV^{(1)} - p'dV^{(2)} \quad (6.6)$$

Враховуючи, що загальна маса системи незмінна

$$\frac{2\sigma}{r}dV^{(1)} + \left(\varphi_{\infty}^{(1)} - \varphi^{(2)}\right)dM^{(1)} = 0. \quad (6.7)$$

Для сферичної пори

$$dV^{(1)} = 4\pi r^2 dr; \quad (6.8)$$

$$dM^{(1)} = \frac{4\pi r^2}{v^{(1)}} dr. \quad (6.9)$$

Останнє співвідношення може бути записано

$$\left(\varphi_{\infty}^{(1)} - \varphi^{(2)} + \frac{2\sigma v^{(1)}}{r}\right)dr = 0 \quad (6.10)$$

або при умові $dr \neq 0$,

$$\varphi_{\infty}^{(1)} - \varphi^{(2)} = \frac{2\sigma v^{(1)}}{r}. \quad (6.11)$$

Прийmemo замість $\varphi_{\infty}^{(1)}$ і $\varphi^{(2)}$ дійсні значення хімічних потенціалів агента-пороутворювача і матеріалу при даній температурі й відповідних тисках, що дорівнюють $\varphi^{(1)}(p^{(1)}, T)$, $\varphi^{(2)}(p^{(2)}, T)$. За аналогією з бульбашкою газу в нескінченному об'ємі рідини розкладаючи $\varphi^{(1)}(p^{(1)}, T)$ в ряд за ступенями $p^{(1)} - p^{(2)}$, а $\varphi^{(2)}(p^{(2)}, T)$ – в ряд за ступенями $p^{(2)} - p^{(1)}$ [142]. Отримаємо

$$\varphi^{(1)}(p^{(1)}, T) = \varphi^{(2)}(p^{(2)}, T). \quad (6.12)$$

З рівняння (6.12) випливає, що хімічні потенціали агента-пороутворювача і матеріалу мають рівні значення. Таким чином, умови рівноваги тиску газу в матеріалі при формуванні пористої структури, з урахуванням поверхневого натягу:

$$\begin{cases} T^{(1)} = T^{(2)}, \\ p^{(1)} - p^{(2)} = \frac{2\sigma}{r}, \\ \varphi^{(1)}(p^{(1)}, T) = \varphi^{(2)}(p^{(2)}, T). \end{cases} \quad (6.13)$$

Після диференціювання рівняння (6.1) за тиском p при $T = \text{const}$ і враховуючи, що $(\partial\varphi/\partial p)_T = v$, отримаємо

$$\frac{1}{\rho^{(2)}} - v^{(1)} = -\frac{2v^{(1)}\sigma}{r^2} \left(\frac{\partial r}{\partial p}\right)_T + \frac{2\sigma}{r} \left(\frac{\partial v^{(1)}}{\partial p}\right)_T. \quad (6.14)$$

Оскільки $\frac{1}{\rho^{(2)}}$ значно менша за $v^{(1)}$, а $v^{(1)}$ при порівняно малих тисках газу можна вважати дорівнює RT/p , то

$$\frac{RT}{p^{(1)}} = \frac{2v^{(1)}\sigma}{r^2} \left(\frac{\partial r}{\partial p}\right)_T - \frac{2\sigma}{r} \left(\frac{\partial v^{(1)}}{\partial p}\right)_T. \quad (6.15)$$

Після інтегрування цього рівняння по $p \geq 0$ отримаємо

$$\int \frac{RT}{p^{(1)}} dp = \int \frac{2v^{(1)}\sigma}{r^2} \left(\frac{\partial r}{\partial p}\right)_T dp - \int \frac{2\sigma}{r} \left(\frac{\partial v^{(1)}}{\partial p}\right)_T dp, \quad (6.16)$$

$$RT \cdot [\ln(p^{(1)}) + c] = -2\sigma \frac{v^{(1)}}{r}, \quad (6.17)$$

де c – константа інтегрування.

$$p^{(1)} = e^{-c} \cdot e^{-\frac{2\sigma v^{(1)}}{RT r}}$$

Константу e^{-c} знаходимо із умови рівноваги, враховуючи, що при $r \rightarrow \infty$, $p = p_0$:

$$p^{(1)} = p_0 \cdot e^{-\frac{2\sigma v^{(1)}}{RT r}}. \quad (6.18)$$

Після диференціювання рівняння рівності потенціалів (6.13) по T і враховуючи, що $(\partial\varphi/\partial p)_T = v$, $(\partial\varphi/\partial T)_p = -s$, отримаємо

$$\left(\frac{\partial\varphi^{(1)}}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} + \left(\frac{\partial\varphi^{(1)}}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial\varphi^{(2)}}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} + \left(\frac{\partial\varphi^{(2)}}{\partial T}\right)_p, \quad (6.19)$$

$$dT = \frac{1}{s^{(2)} - s^{(1)}} \left(\frac{1}{\rho^{(2)}} \cdot dp^{(2)} - v^{(1)} \cdot dp^{(1)} \right). \quad (6.20)$$

З огляду на те, що щільність матеріалу практично не залежить від тиску при невеликих тисках газу $v = RT/p$, отримаємо

$$T = \frac{1}{s^{(2)} - s^{(1)}} \left(\frac{p^{(2)}}{\rho^{(2)}} - RT \ln|p^{(1)}| \right) + const. \quad (6.21)$$

З урахуванням $P = const$, $(\partial\varphi/\partial T)_p = -s$, остаточно запишемо

$$s^{(1)} - s^{(2)} = \frac{2\sigma v^{(1)}}{r^2} \left(\frac{\partial r}{\partial T} \right)_p + \frac{2\sigma}{r} \left(\frac{\partial v^{(1)}}{\partial T} \right)_p, \quad (6.22)$$

$$s^{(2)} - s^{(1)} = -\frac{2\sigma v}{rT}.$$

З урахуванням (6.20):

$$T = \frac{1}{R \ln |p^{(1)}|} \cdot \left(\frac{2\sigma v^{(1)}}{r} + \frac{p^{(2)}}{\rho^{(2)}} \right). \quad (6.23)$$

При $r \rightarrow \infty$ отримаємо

$$\Delta T = \frac{1}{R \ln |p^{(1)}|} \cdot \left(\frac{2\sigma v^{(1)}}{r} + \frac{p^{(2)}}{\rho^{(2)}} \right) - T_0, \quad (6.24)$$

де T_0 – температура газопорошкового зварювача, яку ми визначили у розділі 2 за допомогою ДТА (наприклад температура першого ендотермічного мінімуму).

Таким чином, отримано всі параметри для рівняння (6.1), за яким можна визначити вірогідність протікання хімічних реакцій (розділ 2) та формування газових пухирців (пор) в сировинному масиві.

6.2. Методика формування структури ПТМ з керованими теплофізичними властивостями

Для теоретичного аналізу динаміки росту газової фази (пор) у сировинній суміші при її нагріванні застосовуємо рівняння Релея-Плессета [142–144]. Для визначення тиску всередині парової бульбашки часто застосовують рівняння

Клапейрона-Клаузіуса [145,146], або вважають процес адіабатним [147]. На думку інших вчених, процеси всередині осцилюючої бульбашки не обмежуються лише фазовим переходом чи відсутністю теплообміну на поверхні бульбашки. В роботі [148] математична постановка задачі має доповнення. Крім рівняння Релея-Плессета вона містить рівняння Ван-дер-Ваальса для визначення тиску всередині газопарової бульбашки та дозволяє розрахувати температуру газів всередині бульбашки на основі першого закону термодинаміки. Також математична модель доповнена переносом теплоти та маси через границю бульбашки, проте ця модель не враховує процесів дифузії газу у воді з одночасним фазовим переходом.

Створюючи модель утворення газової фази, необхідно враховувати інтенсивність розчинення газів бульбашки в рідині одночасним фазовим її переходом (рідини), яка визначається швидкістю проходження тепло- і масообмінних процесів біля поверхні бульбашки. Основними факторами, які впливають на хід зазначених процесів є температура та тиск газопарової суміші в середині бульбашки. Адже швидкість зміни розміру пори в окремі моменти часу може сягати декількох сотень метрів за секунду, що суттєво впливає на перебіг тепло- та масообмінних процесів на її границі. Внаслідок цих процесів теплофізичні характеристики рідини на границі з бульбашкою також можуть суттєво змінюватися. Отже, для коректної постановки задачі необхідно врахувати комплекс взаємопов'язаних між собою механічних та термодинамічних процесів, які проходять в обмеженому об'ємі за високої швидкості.

Метою даного розділу є створення математичної моделі динаміки парової пори, що дозволить отримувати достовірну інформацію про її термодинамічні характеристики під час росту чи стискання. У загальному вигляді математична модель має містити такі складові:

- модель кінетики газової бульбашки у в'язкій рідині;
- модель термодинамічних процесів у середині газопарової бульбашки;
- модель тепло- і масообмінних процесів на границі бульбашки;

- моделювання фазового переходу в рідині;
- моделювання теплообмінних процесів у рідині, що оточує бульбашку.

Для спрощення математичної моделі прийнято такі припущення:

- газопарова бульбашка має сферичну форму;
- рідина є в'язкою та нестисливою;
- всередині газопарової бульбашки міститься суміш газу та пари рідини, маса яких може змінюватися в результаті масообмінних процесів на границі бульбашки;
- газ та пари рідини в середині бульбашки розглядаються як реальний газ (з урахуванням Ван-дер-Ваальсових сил).

Швидкість руху рідини (\dot{R}) на границі бульбашки можна визначити шляхом інтегрування відомого рівняння Релея-Плессета [142]

$$\frac{d\dot{R}}{d\tau} = \frac{P_{B(\tau)} - P_{\infty}}{\rho_r R} - \frac{1.5}{R} \dot{R}^2 - \frac{4\mu_r}{\rho_r \cdot R^2} \dot{R} - \frac{2\sigma_r}{\rho_r \cdot R^2} \quad (6.25)$$

де τ – час, с; $P_{B(\tau)}$ – тиск парогазової суміші всередині бульбашки, Па; P_{∞} – тиск рідини, Па; ρ_r – густина рідини, кг/м³; μ_r – динамічна в'язкість рідини, Па·с; σ_r – коефіцієнт поверхневого натягу на границі рідина-газ, Н/м.

Якщо на поверхні бульбашки відбувається випаровування чи конденсація рідини то її радіус (R) змінюватиметься не лише внаслідок радіального руху але і через фазовий перехід

$$\frac{dR}{d\tau} = \dot{R} + \frac{I_p}{\rho_r}, \quad (6.26)$$

де I_p – маса парів рідини, яка переноситься через одиницю поверхні бульбашки за одиницю часу, кг/(м²·с). Зазвичай поправка на вплив фазового переходу невелика.

Припустимо, що в початковий момент часу бульбашка з радіусом R_0 та тиском всередині P_{B0} з'являється у рідині з тиском P_∞ . Якщо бульбашка перебуває в стані рівноваги з рідиною, то

$$P_{B0} = P_\infty + \frac{2\sigma_r}{R_0}. \quad (6.27)$$

Якщо початковий тиск в бульбашці більший за P_{B0} – вона починає рости, якщо менший – стискатися. Розглянемо рівняння, що описує поведінку газопарової бульбашки при її переході до нового стану термодинамічної рівноваги.

Внаслідок зміни розміру пори, температури та складу парогазової суміші, тиск всередині бульбашки змінюється. Згідно до закону Дальтона загальний тиск суміші в бульбашці буде дорівнювати сумі парціальних тисків газу та водяної пари

$$P_B = P_g + P_p. \quad (6.28)$$

В окремі моменти часу тиск всередині бульбашки може різко зростати і описуючи її термодинамічний стан необхідно враховувати відмінність її параметрів від стану ідеального газу. Для визначення парціальних тисків компонентів парогазової суміші, доцільно застосувати рівняння Ван-дер-Ваальса [142]

$$P_g = \frac{R_\mu T}{\frac{\mu_g}{\rho_g} - b_g} - \rho_g^2 \frac{a_g}{\mu_g^2}, \quad P_p = \frac{R_\mu T}{\frac{\mu_p}{\rho_p} - b_p} - \rho_p^2 \frac{a_p}{\mu_p^2}, \quad (6.29)$$

де P_g – парціальний тиск газу, Па; ρ_g – густина газу, кг/м³;

R_μ – універсальна газова постійна ($R_\mu = 8314$), Дж/(кмоль·К);
 μ_g – молекулярна маса газу, кг/кмоль; μ_p – молекулярна маса парів рідини, кг/кмоль; T – температура суміші газів в бульбашці, К; a_g, a_p [(Н·м⁴)/моль²],
 b_g, b_p [м³/моль] – сталі Ван-дер-Ваальса відповідно для газу та пари. В умовах сильно стиснених газів рівняння Ван-дер-Ваальса може бути замінене на іншої його модифікації (напр. Редліха-Квонга) [144]. В рівнянні (6.29) невідомими величинами є температура парогазової суміші та густина окремих її компонентів.

Густина газів суміші визначається впливом масообмінних процесів та зміною радіусу бульбашки. Густина кожного компонента газової суміші може бути знайдена шляхом інтегрування рівнянь

$$\frac{d\rho_g}{d\tau} = \frac{3}{R} \left(I_g - \rho_g \frac{dR}{d\tau} \right), \quad \frac{d\rho_p}{d\tau} = \frac{3}{R} \left(I_p - \rho_p \frac{dR}{d\tau} \right), \quad (6.30)$$

де I_g – маса парів газу, що переноситься через одиницю поверхні бульбашки за одиницю часу, кг/(м²с).

Для визначення температури всередині бульбашки як правило застосовують перший закон термодинаміки, який для парогазової суміші матиме вигляд

$$\frac{dU_g}{d\tau} + \frac{dU_p}{d\tau} = F \cdot q - P_B \frac{dV}{d\tau}. \quad (6.31)$$

Для суміші газів його можна записати так

$$\frac{d(m_g c_g + m_p c_p) T}{d\tau} = 4\pi R^2 q - P_B \frac{d(4/3\pi R^3)}{d\tau}, \quad (6.32)$$

де m_g, m_p – маса парів відповідно газу та пари, кг; c_g, c_p – масова теплоємність парів газу та пари, Дж/(кг $^{\circ}$ С); q – питомий тепловий потік біля поверхні бульбашки, Вт/м 2 .

Вважаючи масові теплоємності газу та пари постійними, після диференціювання рівняння (6.32) отримаємо

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{3}{R(c_g \rho_g + c_p \rho_p)} \left[q - T(c_g I_g + c_p I_p) - P_B \frac{dR}{d\tau} \right]. \quad (6.33)$$

Рівняння (6.33) містить три невідомі величини: питомий тепловий потік, масовий потік газу та пари. Передумовою виникнення теплового потоку є різниця температур між стінкою парової бульбашки та газопаровою сумішшю всередині бульбашки. Рушійною силою масообмінних потоків є різниця парціальних тисків біля стінки парової бульбашки та її внутрішнього середовища.

Питомий тепловий потік складається з трьох частин:

- тепловий потік від парогазової суміші до стінки бульбашки;
- тепловий потік на нагрівання пари, що надходить у бульбашку з її поверхні;
- тепловий потік на нагрівання газу, що надходить у середину бульбашки шляхом десорбції з її поверхні. Загалом ці теплові потоки можна визначити за формулою

$$q = (\alpha + c_g I_g + c_p I_p)(T_{(R,\tau)} - T) \quad , \quad (6.34)$$

де α – коефіцієнт теплообміну біля поверхні бульбашки, Вт/(м 2 С); $T_{(R,\tau)}$ – температура поверхні бульбашки, $^{\circ}$ С.

Коефіцієнт теплообміну біля поверхні бульбашки можна знайти за формулою

$$\alpha = \frac{q_1 + q_2 - q_3 - q_4}{(T_{(R,\tau)} - T)}, \quad (6.35)$$

де q_1, q_2, q_3, q_4 – питомі теплові потоки, що переносяться шляхом пружного співударяння молекул газу та пари зі стінкою бульбашки. Формули (6.34) та (6.35) можна поєднати

$$q = q_1 + q_2 - q_3 - q_4 + (c_g I_g + c_p I_p)(T_{(R,\tau)} - T), \quad (6.36)$$

Тепловий потік, що передається молекулами газової фази під час співударяння зі стінкою пори визначається швидкістю їх теплового руху, їх кількістю та теплофізичними властивостями газу. Середньоарифметичні швидкості теплового руху молекул пари та газу сягають декількох сотень метрів за секунду і розраховуються за формулами, м/с

$$u_{p(T)} = \sqrt{8R_\mu T / \mu_p \pi} \quad \text{та} \quad u_{g(T)} = \sqrt{8R_\mu T / \mu_g \pi}. \quad (6.37)$$

Відповідно до положень молекулярно-кінетичної теорії, маса молекул пари які співударяються з нерухомою одиничною поверхнею за одиницю часу $0.25\rho_p u_{p(T)}$. Частина цих молекул з масою $0.25\alpha_p \rho_p u_{p(T)}$ конденсується, а інша частина повертається всередину бульбашки $0.25(1 - \alpha_p)\rho_p u_{p(T)}$. Таке ж відбувається і у газовій частини суміші.

Варто зазначити, що стінка бульбашки теж рухається і в окремі моменти часу її швидкість може набувати досить великих значень (декілька десятків метрів за секунду). При розширенні бульбашки напрямок її швидкості співпадає з напрямком руху пари та газу і їх взаємна швидкість зменшується. З урахуванням швидкості руху стінки тепловий потік, який надходить з

молекулами пари в середину бульбашки

$$q_1 = 0.25(1 - \alpha_p) \rho_p (u_{p(T)} - \dot{R}) c_p T_{(R,\tau)}. \quad (6.38)$$

Тепловий потік, який надходить з молекулами газу в середину бульбашки

$$q_2 = 0.25(1 - \alpha_g) \rho_g (u_{g(T)} - \dot{R}) c_g T_{(R,\tau)}. \quad (6.39)$$

В формулах (6.38) та (6.39) α_p, α_g – коефіцієнти акомодції відповідно пари та газу.

Тепловий потік, який переноситься з молекулами пари до поверхні бульбашки

$$q_3 = 0.25 \rho_p (u_{p(T)} - \dot{R}) c_p T. \quad (6.40)$$

Тепловий потік, який переноситься з молекулами газу до поверхні бульбашки

$$q_4 = 0.25 \rho_g (u_{g(T)} - \dot{R}) c_g T. \quad (6.41)$$

Потік маси на границі парової бульбашки можна визначити за рівнянням Герца-Кнудсена

$$I_g = \alpha_g \frac{P_{g(T)}^* - P_g}{\sqrt{\frac{2\pi R_\mu T_{(R,\tau)}}{\mu_g}}}, \quad I_p = \alpha_p \frac{P_{p(T)}^* - P_p}{\sqrt{\frac{2\pi R_\mu T_{(R,\tau)}}{\mu_p}}}, \quad (6.42)$$

де $P_{g(T)}^*, P_{p(T)}^*$ – парціальні тиски насиченого газу та парів рідини біля

поверхні бульбашки, Па. Для процесу випаровування з поверхні бульбашки потік маси вважаємо позитивним.

Для визначення тиску насичених парів біля поверхні бульбашки можна застосувати рівняння Клапейрона-Клаузіуса

$$P_{g(T)}^* = P_{Sg} \exp \left[\frac{r_g \mu_g}{R_\mu} \left(\frac{1}{T_{Sg}} - \frac{1}{T_{(R,\tau)}} \right) \right], \quad P_{p(T)}^* = P_{Sp} \exp \left[\frac{r_p \mu_p}{R_\mu} \left(\frac{1}{T_{Sp}} - \frac{1}{T_{(R,\tau)}} \right) \right] \quad (6.43)$$

де r_g – теплота фазового переходу для газу, Дж/кг; r_p – теплота фазового переходу для пари, Дж/кг; P_{Sg}, T_{Sg} – тиск та температура опорної точки для газу, Па, К; P_{Sp}, T_{Sp} – тиск та температура опорної точки для пари, Па, К.

Для підвищення точності розрахунку опорну точку з відомими параметрами тиску та температури бажано обирати поблизу їх розрахункових значень. При незначних змінах температури теплоту фазового переходу можна вважати постійною, в іншому випадку її необхідно апроксимувати.

Для визначення невідомої температури на поверхні бульбашки можна застосувати рівняння теплопровідності Фур'є. Позначимо через «х» координату за якою змінюється радіус бульбашки. З урахуванням переміщення маси при зміні радіусу бульбашки

$$\frac{\partial T_{(x,\tau)}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\lambda_r}{\rho_r c_r} x^2 \frac{\partial T_{(x,\tau)}}{\partial x} - \dot{R} R^2 T_{(x,\tau)} \right), \quad (6.44)$$

де λ_r – теплопровідність рідини, Вт/(м°C); c_r – теплоємність рідини, Дж/(кг°C). Внаслідок тепло- та масообмінних процесів на границі бульбашки рідина може змінювати свої теплофізичні характеристики (λ_r, ρ_r, c_r) .

Враховуючи, що масообмінні процеси відбуваються на границі парової бульбашки, граничні умови записано з урахуванням теплоти фазового переходу для газу та пари

$$-\lambda_r \frac{\partial T}{\partial x}(x=R, \tau) = \alpha(T - T_{(R, \tau)}) - I_g r_g - I_p r_p. \quad (6.45)$$

Систему рівнянь (6.25)–(6.45) можна розв'язувати за допомогою цифрових методів, наприклад методу Рунге-Кутта 4-го порядку [149].

6.3. Варіативні складові математичної моделі

Окремі теплофізичні параметри речовин, що застосовуються в даній математичній моделі можуть змінюватися в залежності від їх термодинамічних параметрів (переважно від температури).

Густина води в інтервалі температур $0 \div 40$ °С апроксимується формулою, кг/м³

$$\rho_r = \frac{1000}{1 + 6,5 \cdot 10^{-6}(t-4)^2}. \quad (6.46)$$

Динамічна в'язкість води, Па·с,

$$\mu_r = \nu_r \cdot \rho_r = \frac{0,00179}{1 + 0,0368 t + 0.000221 t^2}. \quad (6.47)$$

Проте, під час формування пористої структури відбувається часткова кристалізація каркасу і в'язкість буде змінюватися. Для урахування впливу цього процесу вводимо поправки у формулу (6.47)

$$\mu_r = v_r \cdot \rho_r = \frac{0,00179}{1 + 0,0368 t + 0,000221 t^2} \cdot \frac{1}{(1 - k)^{4,7}}, \quad (6.48)$$

де k – масова частка кристалічної фази.

Коефіцієнт поверхневого натягу на межі сировинна суміш-газ, Н/м,

$$\sigma_r = 0,131 \left(1 - \frac{273 + t}{T_{cr}} \right), \quad (6.49)$$

де $T_{cr} = 647,2K$ – температура критичної точки води.

Сталі Ван-дер-Ваальса можна визначити за відомими термодинамічними параметрами в критичній точці відповідного газу (T_K, P_K).

$$b = \frac{RT_K}{8P_K} = \frac{8,314 \cdot (273,15 + 374,1)}{8 \cdot 218,5 \cdot 101325} = 0,304 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль},$$

$$a = 27P_K b^2 = 27 \cdot 218,5 \cdot 101325 \cdot (0,304 \cdot 10^{-4})^2 = 0,5523 \text{ (Н} \cdot \text{м}^4)/\text{моль}^2.$$

Коефіцієнти акомодатії (α_g, α_p) залежать від природи газу та температури поверхні і визначаються експериментальним шляхом. Наприклад, за експериментальними даними, наведеними в роботі [141], коефіцієнт акомодатії водяних парів при температурі рідини 40°C становить $0,13 \cdot 10^{-3}$. З підвищенням температури він зростає.

6.4. Комп'ютерна програма

6.4.1. Загальний алгоритм (додаток А.1)

6.4.2. Програма на мові BASIC. Комп'ютерна програма для розрахунку параметрів газового пухирця (пори) в залежності від теплових, фізичних, геометричних та часових параметрів представлена в додатку А.2 даної дисертаційної роботи.

Програма розроблена на мові BASIC та включає наступні розрахункові модулі:

- формування масивів даних;
- розрахунку радіусу бульбашки (reley);
- розрахунку термодинамічних параметрів (mendel);
- розрахунку масообмінних процесів (паза);
- розрахунку теплопровідності води (woda).

6.5. Результати математичного моделювання

Результати розрахунку зберігаються програмою у вигляді файла, який читається програмою Excel і має вигляд таблиці (табл.6.1).

Для зручності аналізу отриманих результатів їх зображено в графічній формі. Розрахунок термодинамічного стану бульбашки з газом та водяною парою при відсутності тепло- та масообмінних процесів біля поверхні показано на рис. 6.1. та 6.2. Розрахунок термодинамічного стану бульбашки при відсутності масообмінних процесів біля її поверхні показано на рис.6.3 , 6.4, 6.5 та 5.6.

Приклад таблиці результатів розрахунку в Excel

Час, наносекунди	Радіус бульбашки, мкм	Швидкість, м/с	Тиск, Па	Температура бульбашки, °С
0	1	-0.12	15324	5.01
1	0.9999	-0.239	15329	5.02
2	0.9997	-0.358	15336	5.03
2	0.9995	-0.476	15346	5.05
3	0.9993	-0.595	15360	5.07
3	0.9989	-0.713	15376	5.09
3	0.9985	-0.831	15394	5.1
4	0.9981	-0.949	15416	5.12
5	0.9976	-1.066	15440	5.14
5	0.997	-1.184	15467	5.16
6	0.9964	-1.302	15497	5.18
6	0.9957	-1.419	15530	5.2
7	0.995	-1.537	15565	5.21
7	0.9942	-1.654	15604	5.23
8	0.9933	-1.772	15645	5.25
9	0.9924	-1.889	15689	5.27
10	0.9914	-2.007	15737	5.29

Порівняння зміни радіусу бульбашки на рис.6.2 та рис. 6.4 вказує на порівняно швидшу втрату енергії бульбашкою в процесі теплообміну з її стінкою. Разом з тим максимальне значення тиску зростає від 10 МПа до 20 МПа.

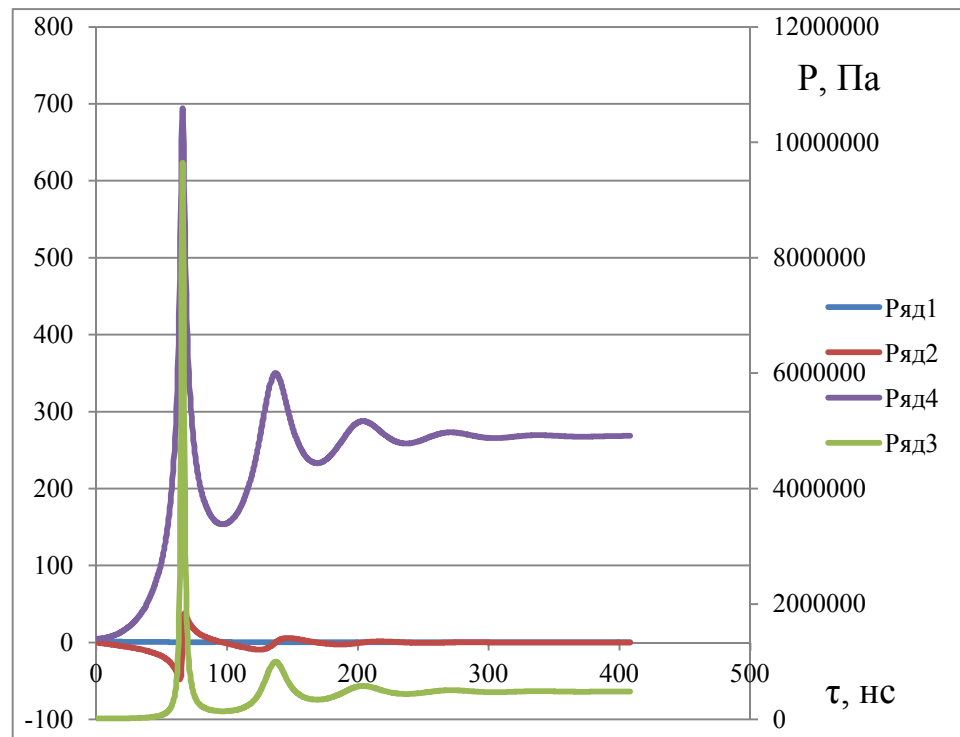


Рис.6.1. Процеси теплообміну та масообміну біля стінки бульбашки відсутні (час в наносекундах):

Ряд 1 – радіус бульбашки, мкм;

Ряд 2 – швидкість руху стінки бульбашки, м/с;

Ряд 3 – тиск всередині бульбашки, Па (права шкала);

Ряд 4 – температура °С

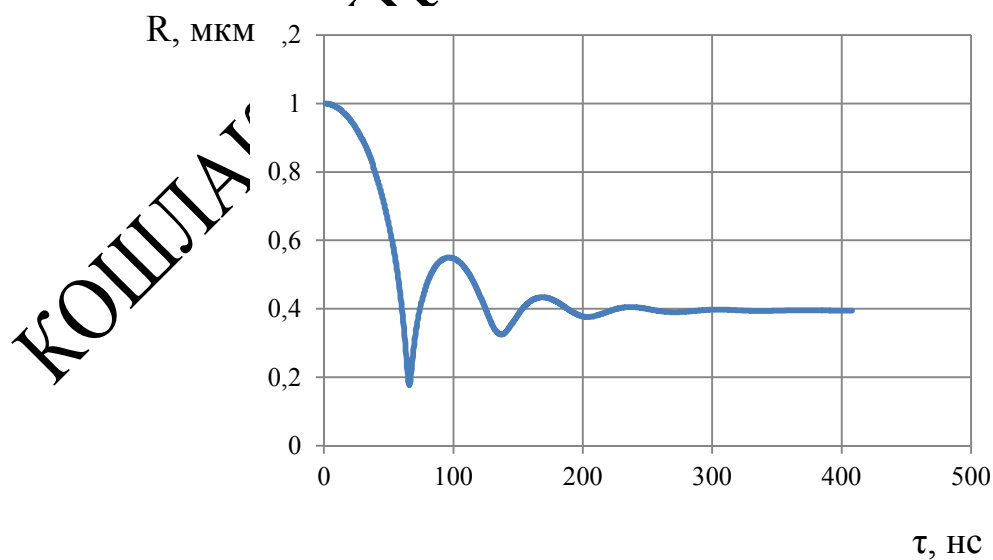


Рис.6.2. Радіус бульбашки, мкм (процеси теплообміну та масообміну біля стінки бульбашки відсутні)

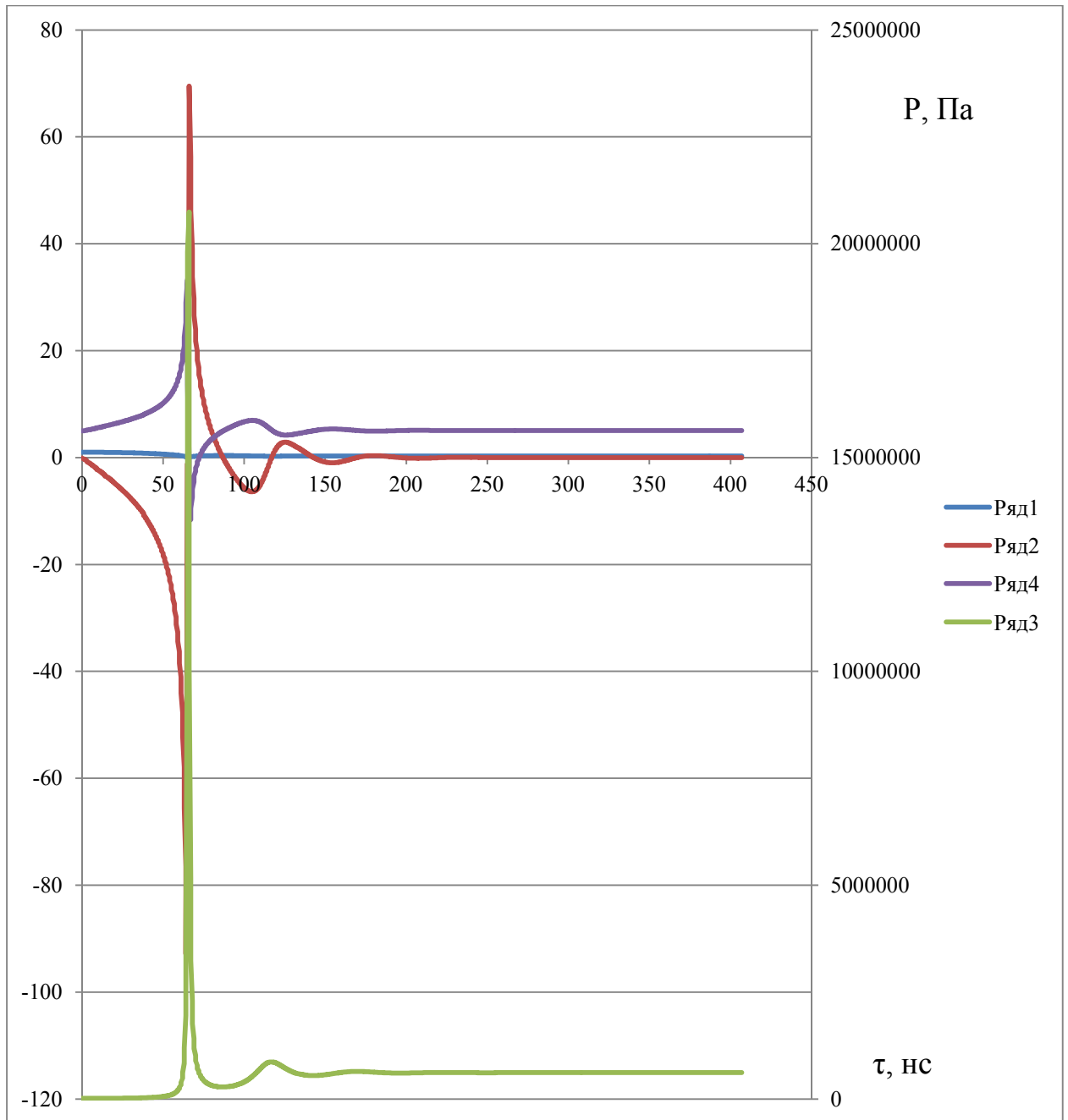


Рис. 6.3 Процеси масообміну біля стінки бульбашки відсутні (час в наносекундах):

Ряд 1 – радіус бульбашки, мкм;

Ряд 2 – швидкість руху стінки бульбашки, м/с;

Ряд 3 – тиск всередині бульбашки, Па (права шкала);

Ряд 4 – температура, °С

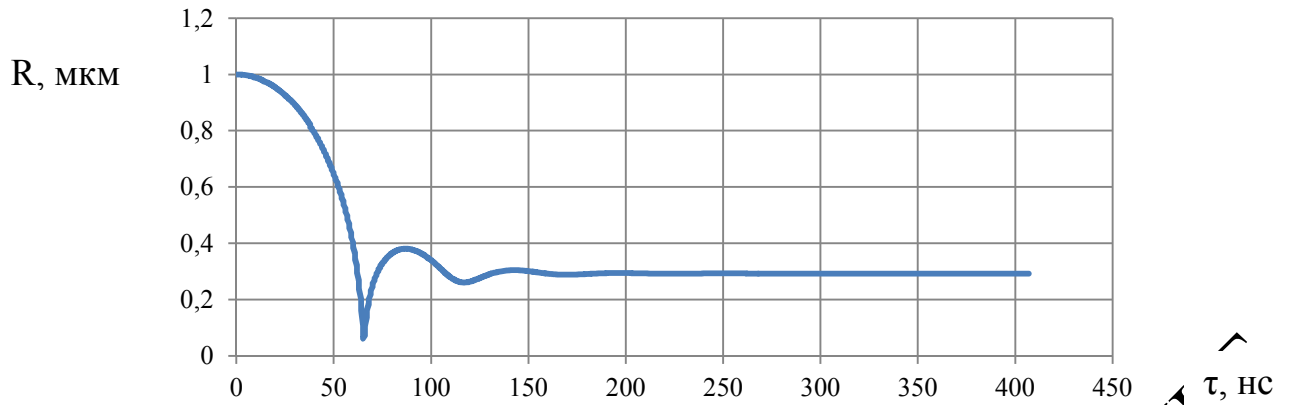


Рис.6.4. Радіус бульбашки, мкм (процеси масообміну біля стінки бульбашки відсутні)

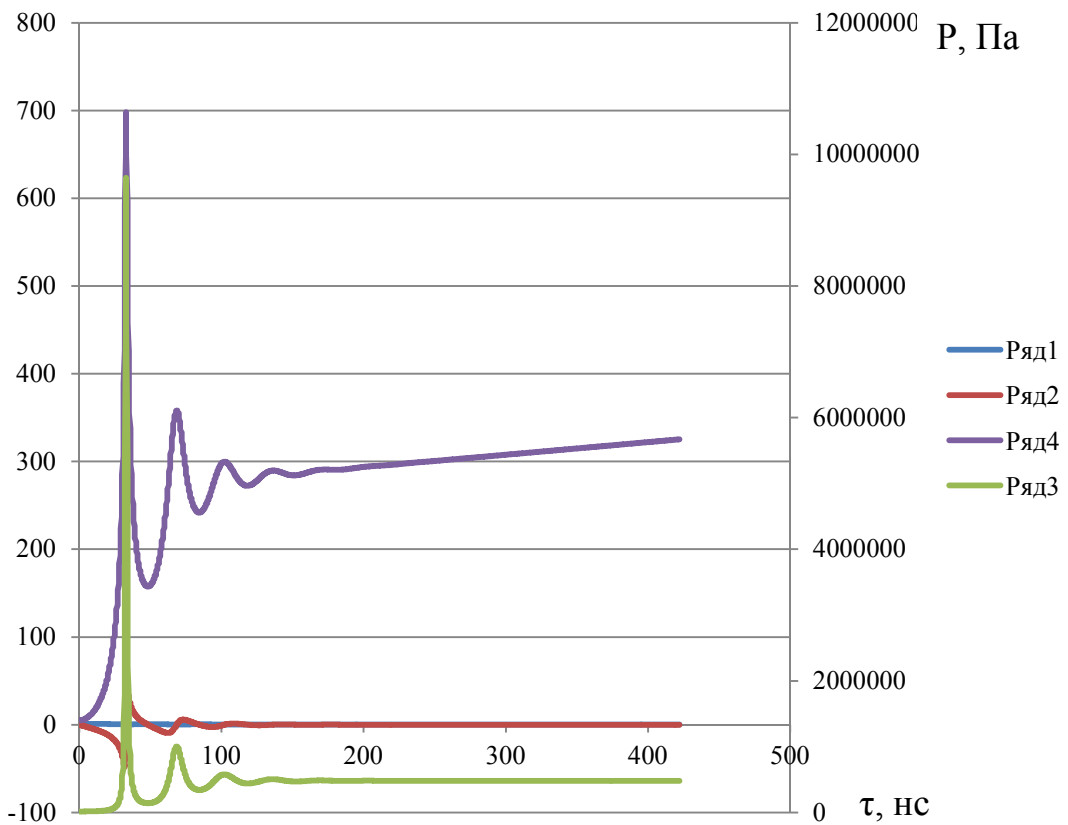


Рис.6.5. Процеси теплообміну біля стінки бульбашки відсутні (час в наносекундах):

Ряд 1 – радіус бульбашки, мкм;

Ряд 2 – швидкість руху стінки бульбашки, м/с;

Ряд 3 – тиск всередині бульбашки, Па (права шкала);

Ряд 4 – температура, °С

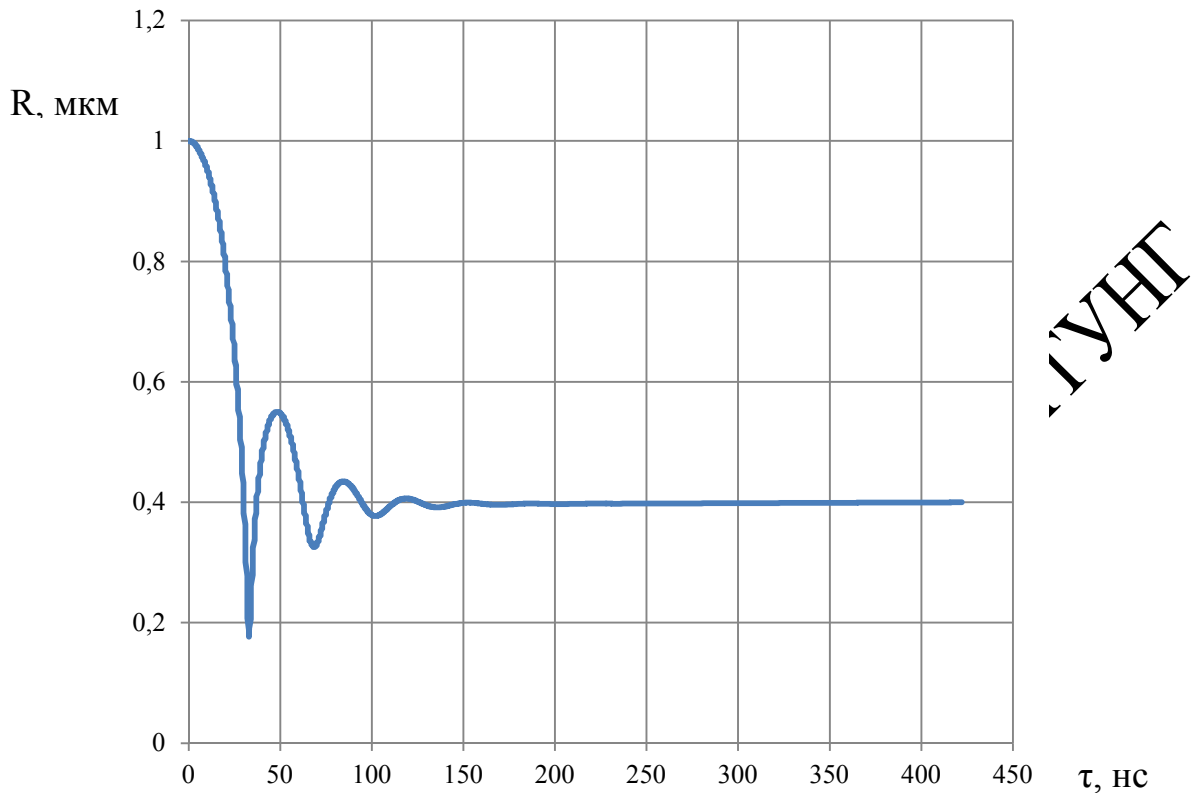


Рис.6.6. Радіус бульбашки, мкм (процеси теплообміну біля стінки бульбашки відсутні)

З рис.6.5. – 6.6. видно, що масообмін між газом та сировинною сумішшю незначний, а невелика кількість водяних парів у складі газу не призводить до суттєвих змін термодинамічного стану бульбашки.

У другому та третьому розділах дисертаційної роботи визначено основні співвідношення енергетичних, кінематичних та рецептурних складових запропонованої нами технологій. Методика даного розділу дає можливість регулювати зазначені параметри для отримання заданого розміру пор (середнього), які і будуть визначати необхідні теплофізичні характеристики ПТМ на основі Бурштинської золи.

Висновки до розділу 6

1. Розроблено математичну модель для комплексного врахування впливу різних факторів на термодинамічний стан газопарової бульбашки під час її осциляції у сировинній суміші. На основі цієї моделі створено методіку керованого структуроутворення ПТМ з прогнозованими теплофізичними характеристиками.

2. Запропоновану математичну модель покладено в основу комп'ютерної програми за допомогою якої виконано ряд попередніх чисельних досліджень зміни теплофізичних параметрів середовища бульбашки (пори).

3. Матеріали розділу опубліковані автором в роботах [79, 81, 98, 101, 126, 127, 132 – 134, 150 – 162].

КОШЛАК ГАННА ВОЛОДИМИРІВНА

РОЗДІЛ 7

ОЦІНЮВАННЯ ТА ПРОГНОЗНІ ЗМІНИ ТЕХНОГЕННОГО
НАВАНТАЖЕННЯ НА СТАН ДОВКІЛЛЯ ГАЛИЦЬКОГО РАЙОНУ

Скорочення обсягів розміщення великотоннажних відходів, що утворюються внаслідок виробничої діяльності підприємства БуТЕС є одним з важливих завдань у вирішенні проблем охорони довкілля у Галицькому районі. На Бурштинській ТЕС в результаті спалювання вугілля утворюються тверді відходи (зола і шлак) в середній кількості 100,7 тис. т в рік. Золошлаки складаються на відвали загальною площею 304,6 га. Вільний об'єм золосховища з урахуванням нарощування дамб восьмого ярусу складає близько 3,5 млн т [44,163,164]. Щоб уникнути виділення нових земель для розміщення відходів на станції реалізовано проект з нарощування дамб золовідвалу №3 (ярус 9,10) із використанням золошлакових матеріалів [165], а також на деяких енергоблоках введено в експлуатацію нові електрофільтри, які забезпечують концентрацію золи в димових газах після очищення до 50 мг/м^3 . Але цих заходів, на нашу думку, не достатньо для забезпечення відповідності ТЕС нормам екологічної безпеки та вимогам міжнародних зобов'язань України в рамках договору про приєднання до Енергетичного Співтовариства. Екологізація теплової енергетики має полягати не тільки в модернізації існуючих енергоблоків відповідно до основного рамкового документа (Директиви 2001/80/ЕС «Про обмеження викидів деяких забруднювальних речовин в атмосферу з великих установок спалювання»), а також в реалізації програм зі збільшення використання золи у будівельній індустрії.

Для Бурштинської ТЕС в якості основного палива використовується вугілля Львівсько-Волинського вугільного басейну. Згідно проекту ТЕС була розрахована на спалювання кам'яного вугілля Львівсько-Волинського басейну з калорійністю від 5200 до 5600 ккал/кг, вмістом золи до 26 % та вмістом сірки

до 2 %. Однак, з часом, електростанція почала спалювати вугілля інших вітчизняних паливних басейнів з калорійністю від 3500 до 4500 ккал/кг, вмістом золи до 40 % та вмістом сірки до 6 %. Найчастіше як паливо використовується вугільна суміш Львівсько-Волинського та Донецького родовищ, елементарний склад якої, %: С – 43,8; Н₂ – 3,0; N – 0,8 й S – 2,4 [29]. На електростанції діє гідравлічна система видалення шлаку, а також повітряна і гідравлічна система видалення відповідно сухої і мокрої золи. Шлак транспортується на золошлаковідвал в секцію № 3 (130,0 тис. т/р) площею 43,8 га, де нагромаджено близько 800 тис. тонн золи.

Забір води для виробничого і господарсько-питного водопостачання на ТЕС здійснюється з р. Гнила Липа (ліва притока р. Дністра) зі спорудженим на ній водосховищем-охолоджувачем. Система технічного водопостачання - оборотна, напірна з повторним використанням стічних вод. Система гідрозоловидалення оборотна без скиду, а система гідрошлаковидалення - оборотна зі скидом надлишкових нормативно-чистих стічних вод в р. Гнила Липа [44, 163, 165].

На основі виконаних досліджень пропонується вирішувати проблему забруднення довкілля шляхом реалізації технології виробництва нового ПТМ. Таким чином, існуючі накопичення золи мокрого відбору (гідровидалення), що надходить у золовідстійники, і суху золу можна використовувати у виробництві ПТМ і бетонних конструкцій.

Утилізація золи і скорочення обсягів її складування дозволить вирішити проблеми нерационального використання земельних угідь, вітрового запилення великих територій та уникнути ймовірної загрози прориву захисних дамб. Запропоновані рішення дозволять поступово зменшити об'єми золовідвалів, а залишкова частина золосховищ повинна підлягати рекультивациі [30, 166 – 181]. Однак реалізація запропонованих заходів потребує додаткових досліджень, результати яких наведено нижче.

7.1. Використання золи БуТЕС для виготовлення будівельних матеріалів

Оскільки спучування і набір структурної міцності газобетонним масивом істотно залежать від водотвердого співвідношення (ВТС), то на першому етапі здійснювали пошук потрібної кількості води яка забезпечить необхідні реологічні властивості розчинної суміші золоцементних пористих бетонних композицій.

Для дослідження впливу водотвердого співвідношення на процес спучування газобетону були виготовлені газобетонні суміші з ВТС в діапазоні від 0,2 до 0,6, який визначено в другому розділі дисертаційної роботи. В цьому випадку газобетонні суміші виготовляли на основі цементу і піску, або на основі цементу і золи Бурштинської ТЕС із введенням хімічних добавок.

Спосіб приготування суміші здійснювався за схемою: проби золи і піску змішували з водою, при температурі $20 - 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, додавали цемент і перемішували протягом 2 хвилини. Далі в кожен пробу вводили однакову кількість алюмінієвої суспензії з розрахунку отримання середньої щільності газобетону 700 кг/м^3 , перемішували ще протягом 1 хвилини і заливали в мірну ємність, де відбувалося спучування цієї суміші при температурі навколишнього середовища $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Після повного спучування суміші контролювали її висоту у відсотках від висоти заливки. Потім виявляли оптимальну кількість води і хімічної добавки за максимальною висотою спучування. Для приготування алюмінієвої суспензії використовували алюмінієву пудру марки АСД-1 (ефективний розмір часточок $91,5\text{ мкм}$). Приготування суспензії здійснювали шляхом додавання алюмінієвої пудри при постійному перемішуванні протягом 1 хвилини у водний розчин з поверхнево активною речовиною ПАВ.

Отримані результати представлені у таблиці 7.1.

Вплив ВТС на відсоток спучення бетону (%)

Суміш	ВТС				
	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
Цемент+пісок	120	195	220	225	225
Цемент+зола	200	280	350	370	360
Цемент+зола+Na ₂ SO ₄ , 1%	200	290	350	376	370
Цемент+зола+Na ₂ SO ₄ , 2%	205	290	355	380	380
Цемент+зола+NaCl, 1%	210	295	370	385	380
Цемент+зола+NaCl, 2%	205	295	370	390	370

Дослідження показали, що у визначеному діапазоні зі збільшенням ВТС висота спученого цементно-піщаного газобетону зростає. Для зола-цементного газобетону є оптимум ВТС, що становить 0,3. Із введенням хімічних добавок NaCl і Na₂SO₄ кількість води не змінюється за винятком рецептур сумішей, в яких зазначені добавки використовуються в малих кількостях (0,5 %). Зменшення ВТС у цьому випадку можливо відбувається внаслідок «розрідження» суміші через ефект пептизації тонкодисперсних частинок, що дозволяє отримати газобетон з рівномірною пористістю із меншою кількістю води. Але також, як і в попередніх дослідях (розділи 2 та 3), добавки практично не впливають на процес спучування, оскільки склад золи (табл. 2.2, 2.3) дозволяє отримувати реологічні властивості суміші необхідні для технологічних режимів. Як впливає з таблиці 7.1, результати зазначеного процесу кількісно не змінюються. Використання Бурштинської золи замість піску дозволяє збільшити висоту спучування на 70 %, а з введенням хімічних добавок – додатково ще від 3 до 7 % (інтенсифікація процесів газовиділення в результаті поступового утворення NaOH в обмінних реакціях (розділ 2), який активізує процеси газовиділення і є додатковим газоутворювачем).

Введення хімічних добавок дозволяє скоротити терміни твердіння бетонної маси, оскільки вони забезпечують швидке зв'язування води і

накопичення твердої фази з максимальною щільністю заповнення простору каркаса. На нашу думку, це відбувається внаслідок додаткового інтенсивного синтезу AFt і AFm фаз, які зв'язують велику кількість H_2O , мають високу швидкість росту й забезпечують інтенсивний набір структурної міцності.

При значеннях показника ВТС $> 0,5$ спостерігається розшарування вихідної суміші з утворенням великих каверн діаметром до 2 см. Це відбувається як правило завдяки асинхронним процесам спучування і схоплювання газомаси. Крім того, при збільшеному ВТС продовжуються терміни спучування і схоплення газомаси, через зменшення граничної напруги зсуву і відповідно пластичної міцності пористого бетону. При введенні додаткової кількості води міцність бетону знижується, спостерігається збільшення власних деформацій і кінцевої вологості матеріалу.

Основні властивості газобетонної суміші прямо залежать від реології золо-цементного і цементно-піщаного газобетону. Під впливом фізико-хімічних процесів, що проходять при взаємодії цементу, золи БуТЕС і води, реологічні властивості таких сумішей змінюються (змінюється в'язкість і максимальне напруження зсуву, зростає пластична міцність системи). Ступінь зміни реологічних характеристик залежить від виду сировинної суміші газобетону, водотвердого співвідношення і добавок. Від швидкості структуроутворення газобетонних сумішей залежить час перебування масиву в формі. Тому дослідження реологічних характеристик таких систем є актуальним завданням. Для визначення міцності газобетону було обрано склад сумішей з найбільшим відсотком спучування (табл. 7.1). Методика вимірювань наведена в розділі 2 дисертаційної роботи.

Отримані результати представлені на рис 7.1.

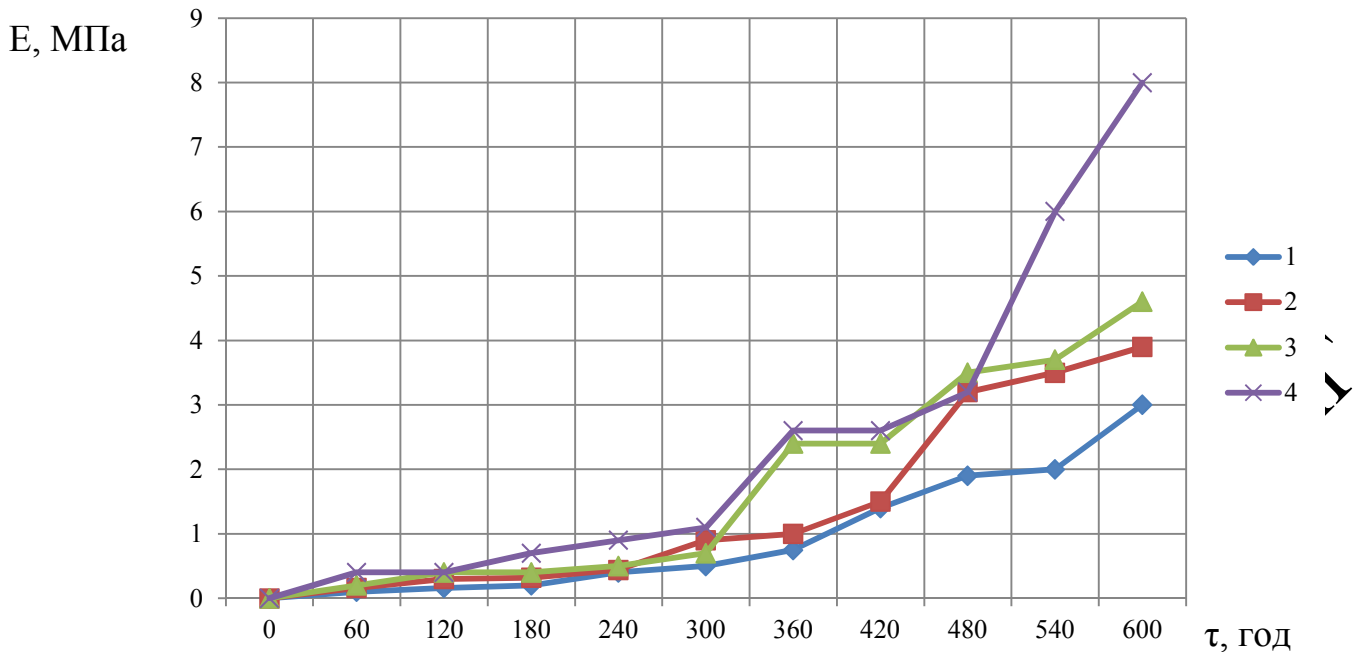


Рис. 7.1. Міцність газобетонного масиву в залежності від виду сировинної суміші:

- 1 – цементно-піщаний газобетон;
- 2 – цементно-зольний газобетон;
- 3 – цементно-зольний газобетон з добавкою Na_2SO_4 (1 %);
- 4 – цементно-зольний газобетон з добавкою NaCl (1 %)

Уповільненим структуруванням володіє класичний цементно-піщаний газобетон рис. 7.1 (графік 1). Про це свідчать такі характеристики як уповільнений набір конструкційної міцності, порівняно з іншими зразками, і підвищена усадка. Для даного зразка зростання міцності становить до кінця схоплювання цементу (4 години) 0,8 Па, а через 10 годин – всього 1,8 Па, в той час як для подальших технологічних процесів масив газобетону має бути 2,50 – 3,0 Па.

Для золо-цементного газобетону рис. 7.1 (графік 2) характерними є уповільнені темпи набору міцності, хоча через 10 годин можна здійснювати різні операції, які передбачає технологія виготовлення газобетонних конструкцій. При цьому слід зауважити, що через 1 добу міцність золо-цементного газобетону стає вище в середньому на 50 – 70%.

Як зазначалося в другому розділі дисертації, при введенні добавок NaCl і Na₂SO₄ в суміш можна впливати на її реологічні властивості, процеси структуроутворення і міцність матеріалу. Інтенсифікація процесів гідратації і структуроутворення в золо-цементних композиціях з добавками до складу яких входить іон Na⁺ виражається в прискореному формуванні структури з порівняно ранніми термінами схоплювання масиву. Необхідно зазначити, що після перемішування всіх компонентів температура суміші становила близько 30 °С, а після закінчення спучування температура підвищилася до 60 °С. Надалі в суміші температура зростала до 70 – 80 °С і спостерігалось прискорення набору ранньої міцності.

Застосування золи Бурштинської теплової станції і хімічних добавок дозволяє регулювати властивості газобетону як на стадії дозрівання масиву, так і кінцевого матеріалу.

7.2. Оцінка рівня забруднення ґрунту і підґрунтових вод

Основною проблемою щодо охорони й раціонального використання водних і земельних ресурсів області залишається забруднення ґрунтів, поверхневих та підґрунтових вод через роботу вугільної теплоелектростанції. Золовідвали ТЕС збудовані як допоміжні споруди, майже без гідроізоляції та засобів усунення їх пиління, тому вони є об'єктами підвищеної небезпеки. Забруднення ґрунту навколо вугільних ТЕС відбувається шляхом рознесення пилової золи вітром, а також при інфільтрації її компонентів через ґрунт у ґрунтові води. Зола володіє характеристиками, які сприяють цим процесам [167].

В науковій літературі значна кількість публікацій присвячена питанням забруднення ґрунтового покриву важкими металами територій, які знаходяться в безпосередній близькості від ТЕС. В дослідженнях [182–184] розглянуто методичні аспекти забруднення важкими металами, аналіз рівнів забруднення

населених пунктів, а також земельних ділянок навколо промислових об'єктів [185–187].

Вміст важких металів (табл. 7.2) у золошлакових відходах визначався атомно-абсорбційним методом.

Таблиця 7.2

Забруднення важкими металами золошлакових відходів

Хімічний елемент	Вміст, мг/кг	
	діючого золошлаковідвалу	закритого золошлаковідвалу
Цинк	35,0	24,3
Купрум	20,1	17,8
Кадмій	1,0	1,0
Плюмбум	23,0	14,9
Кобальт	6,5	5,0
Нікол	27,3	22,0
Манган	27,3	27,8

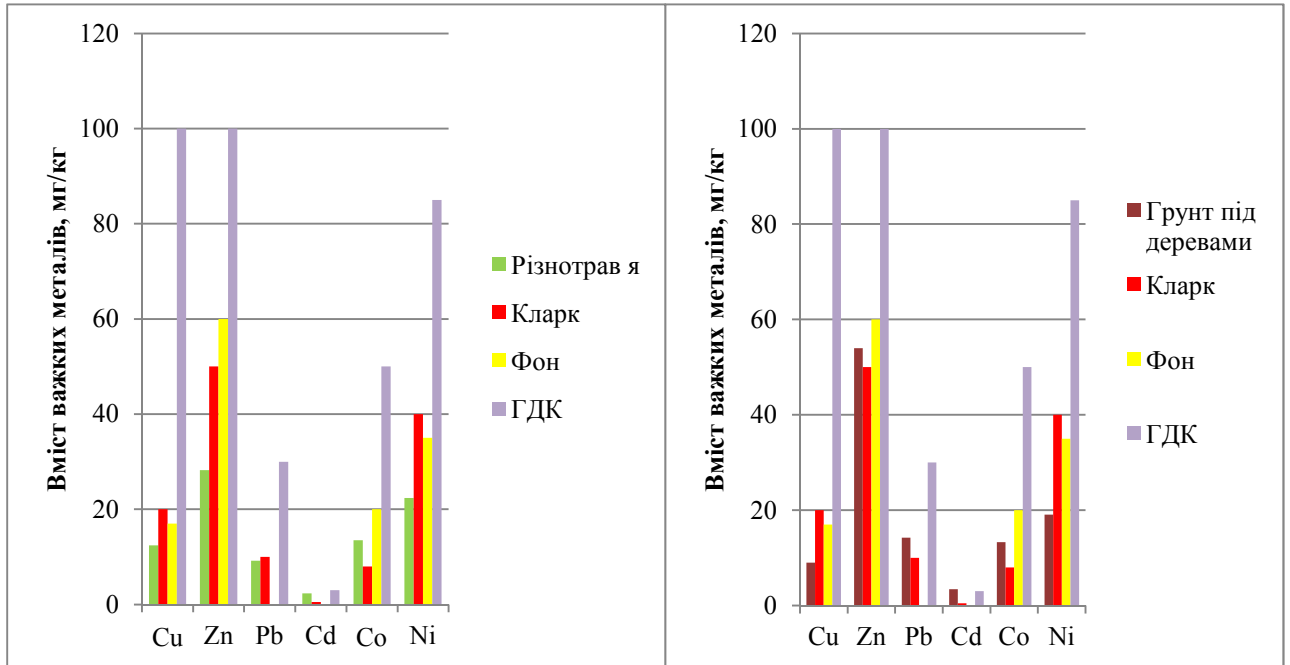
Узагальнення експериментальних даних та опублікованих матеріалів [30] щодо вмісту важких металів у золовідвалах показало: в золі містяться значні концентрації цинку, кадмію, кобальту, плюмбуму та купруму.

З урахуванням показників забрудненості (табл. 7.2), золошлаки можна характеризувати як небезпечні відходи (IV класу, малонебезпечні), які при складуванні на відкритих золосховищах створюють підвищену запиленість атмосферного повітря внаслідок свого фізичного складу (переважно дрібні фракції). Завдяки цьому хімічні сполуки, що містить зола, легко переносяться повітрям навколо золовідвалів і таким чином, забруднюють прилеглі території.

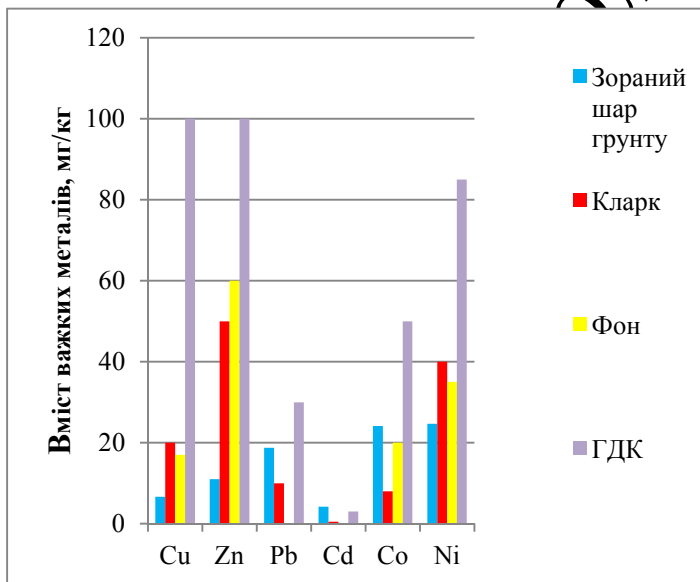
Дослідження вмісту валових і рухомих форм важких металів у ґрунтах та підґрунтових водах відповідно в зонах впливу БуТЕС проводилися методом атомно-абсорбційного аналізу (розділ 2). Отримані дані в дисертаційній роботі

підтверджують результати досліджень [25, 188].

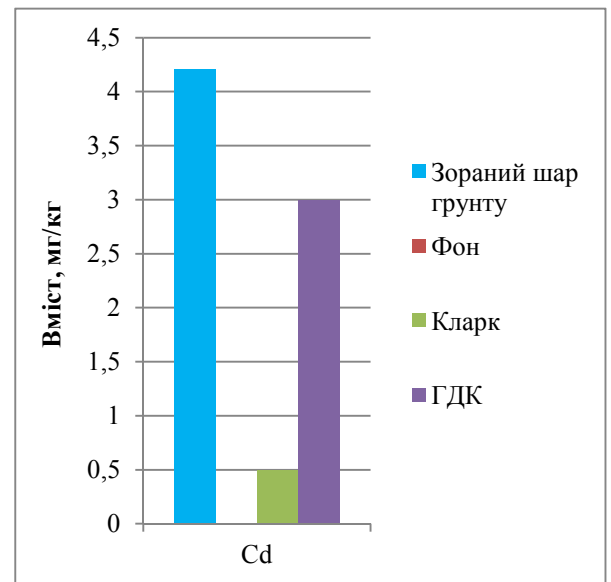
На рис. 7.2 наведено узагальнені, з урахуванням наших досліджень, результати валового вмісту важких металів у ґрунті територій, які знаходяться поблизу БуТЕС.



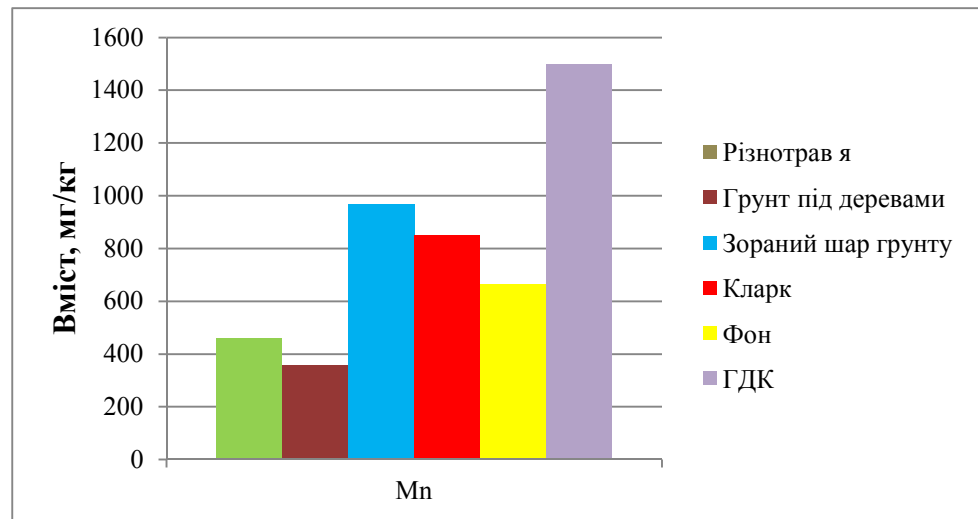
а)



в)



г)



д)

Рис. 7.2. Порівняльний аналіз забруднень ґрунтів важкими металами:

- а) різнотрав'я;
- б) ґрунт під деревами;
- в), г) зораний шар ґрунту;
- д) забруднення ґрунтів Mn

Дані рис. 7.2 свідчать про перевищення валових концентрацій кадмію (Cd) в зораних шарах ґрунту та під деревною рослинністю відповідно 1,4 і 1,14 ГДК. На зораних шарах ґрунту вміст плумбуму (Pb), кадмію (Cd), кобальту (Co) і мангану (Mn) перевищує значення кларків і фону [183, 189].

Дослідження вмісту рухливих форм важких металів у ґрунтах на територіях впливу БуТЕС (рис.7.3) дозволили зробити висновок про перевищення концентрацій плумбума (Pb) відносно ГДК у чотири рази.

Вміст рухомих важких металів у підґрунтових водах територій навколо БуТЕС наведено на рис. 7.4. Узагальнення опублікованих матеріалів [25], даних наших експериментальних досліджень показало, що вміст Pb в селітебній, аграрній і промисловій зонах перевищує ГДК відповідно у 1,1, 1,9, 2,1 рази. Як відомо, він є отруйною речовиною, яка здатна накопичуватися і негативно впливати на здоров'я людини і спровокувати незворотні процеси в організмі, навіть призвести до летальних випадків. В аграрній зоні спостерігається

перевищення концентрацій Cd (канцероген, що є причиною ниркової недостатності, раку та безпліддя) відносно ГДК у 1,1 раза.

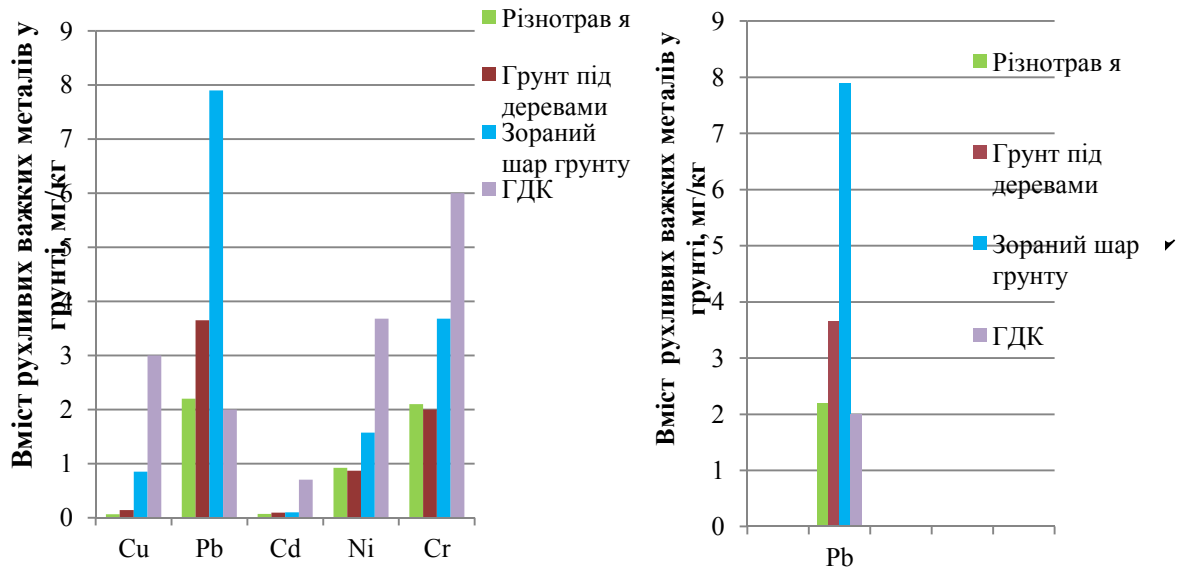


Рис. 7.3. Вміст рухливих форм важких металів у ґрунтах

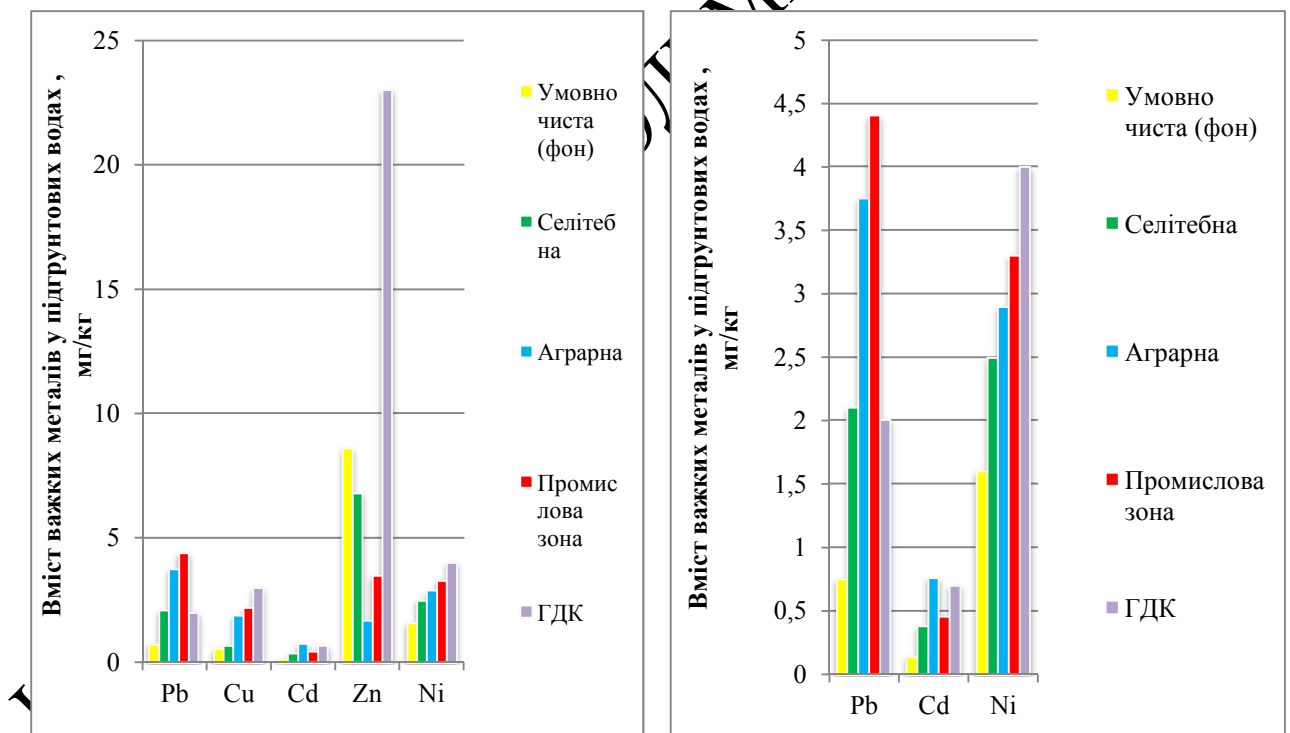


Рис. 7.4. Порівняльний аналіз забруднення підґрунтових вод важкими металами

Як видно з рис. 7.4 концентрації важких металів (Pb, Cu, Ni) у підґрунтових водах поступово збільшується у напрямку від умовно чистої до

промислової зони, в якій виявлені максимальні концентрації зазначених елементів.

Проведено аналіз освітленої води з золовідвалу, яка повертається на ТЕС для повторного використання. Дослідження інфільтраційних вод ТЕС показало, що величина рН змінюється від 7,4 до 8,7. Результати аналізу техногенних вод (табл. 7.2) свідчать, що вони забруднені важкими металами та іншими забруднювальними речовинами.

Отже, джерелами забруднення ґрунтів і підґрунтових вод є викиди димових газів, які містять високодисперсні тверді частинки золи, що здатні розсіюватися на значні відстані й з часом покривати поверхню ґрунту; золовідвали в яких відбувається вертикальна міграція забрудненого фільтрату і його розповсюдження в підземні водні горизонти.

Таблиця 7.2

Результати аналізів інфільтраційних вод з золовідвалу №3

Речовина, мг/дм ³	Золовідвал (інфільтраційна вода)	Речовина, мг/дм ³	Золовідвал (інфільтраційна вода)
Кобальт	0,01	Манган	0,0525
Ферум	0,133	Цинк	0,05
Ванадій	0,115	Купрум	0,05
Арсен	0,110	Нікол	0,01
Хром	0,015	Плюмбум	0,005

Зола та золошлаки, що містять у своєму складі важкі метали, володіють високим коефіцієнтом фільтрації й з градієнтом показників від «високого» до «слабкого» розповсюджується на відстань до 1500 м від золовідвалів. В результаті відбувається забруднення підґрунтових вод та ґрунтових поверхонь з утворенням локальних геохімічних аномалій підвищеного вмісту техногенних

мас металів відносно фонових концентрацій. На екологічних картах (рис.1.7, 1.8 розділу 1) можна спостерігати забруднені території на відстані до 2 км.

Значної уваги потребують проблеми пов'язані із радіоактивністю золи та можливістю її використання для виробництва будівельних матеріалів і виробів. Оскільки, як відомо, вугілля містить природні радіоактивні речовини і при його спалюванні радіонукліди конденсуються на поверхні золи, тому вона має порівняно підвищені показники радіоактивності. В роботах [190, 195] відзначається, що на радіоактивність золи впливають такі фактори, як вид твердого палива та його геологічне походження. Для визначення цих показників у золі БуТЕС проводилися її дослідження на предмет присутності радіоактивних елементів за методиками [89, 91] Вміст радіонуклідів в зразках проб з золовідвалів наведено в розділі 2.

Таблиця 7.3

Результати спектрометричного аналізу золошлакових відходів

Елемент	Активність, Бк/г	Активність, Бк/г	Припустима радіоактивність будівельних матеріалів, Бк/г
Th ²²⁸	0,37	0,582	0,370740 за ГОСТ 30108-94
Ra ²²⁵	0,0666		
K ⁴⁶	0,3589		

Результати аналізу показали, що вміст радіоактивних елементів у золі значно нижче від норм для будівельних матеріалів, тому можливе застосування цих відходів у виробництві ПТМ.

7.3. Наслідки вітрової ерозії золовідвалів

Вітрова ерозія поширена на ґрунтах легкого механічного складу - піщаних і супіщаних, а також на сильно висушених пилоподібних ґрунтах із зруйнованою структурою. Оскільки зола Бурштинської теплової електричної станції пилувата, неоднорідна, від слабовологої до водонасиченої, тиксотропна, сірого кольору з вмістом частинок більше ніж 0,25 мм до 25 %, то з урахуванням кліматичних умов та інтенсивності руху вітру в досліджуваному районі, переміщуватися з повітряними масами будуть майже 60 % часток. Тому без рекультивації золосховищ проблему забруднення ґрунту вирішити не можливо.

Зола володіє коефіцієнтом фільтрації – 0,34 ... 0,8 м/добу. В зв'язку з цим існує висока ймовірність, що на такій глибині буде накопичуватися значна кількість шкідливих забруднювачів, які утворюються шляхом хімічних перетворень складових компонентів золи. Теж саме відноситься до золошлаків і шлаків, оскільки вони мають схожі характеристики:

- золошлаки неоднорідні, від слабовологих до водонасичених, сірі; вміст частинок більше ніж 0,25 мм (25...50%);

- шлаки неоднорідні, від слабовологих до водонасичених, сірі; вміст частинок розміром більше ніж 0,25 мм (більше 50%); коефіцієнт фільтрації – 0,64...0,8 м/добу.

В основному на золовідвалах переважають пилуваті фракції з великим коефіцієнтом фільтрації, тому значна частина зольних вод фільтрується через дно золовідстійника в напрямку природного стоку, що сприяє міграції рухомих елементів.

Пиління золовідвалів може відбуватися через недосконалість проектних рішень та технологій складування золошлаків, а також порушення умов їх експлуатації. Оцінку пиління золовідвалів виконують застосовуючи експериментальні, аналогові та розрахункові методи. Найбільш універсальною методикою, на нашу думку, є розрахунковий метод в основу якого покладена

фізична модель процесу вітрової ерозії [196].

Прогноз втрат зольного ґрунту здійснювався з урахуванням конструктивних, планувальних та природно-кліматичних факторів. Розрахунок виконувався за даними наведеними в таблиці (табл. 7.3).

Таблиця 7.3

Вихідні дані для розрахунку

Параметр	Величина
1	2
Вміст СаО в золошлаках, %	4,57
Гранулометричний склад золошлаків на поверхні зони сухого пляжу, %	1-0,5мм – 0,2; 0,5-0,25мм – 8; 0,25-0,125мм – 18; 0,125-0,063мм – 18; 0,063-0,04мм – 30; <0,04мм – 25,8
Агрегатна щільність пилоподібних часточок ρ_p , кг/м ³	2670 [197]
Характеристика вітрового режиму:	
– повторюваність протягом року швидкості вітру по градациям P_{ui} , %	0-1м/с – 44,4; 2-3м/с – 24,2; 4-5м/с – 14; 6-7м/с – 7,9; 8-9м/с – 4,2; 10-11м/с – 1,9; 12-13м/с – 1,6; 14-15м/с – 0,7; 16-17м/с – 0,9; 18-20м/с – 0,2

1	2
– максимальна швидкість вітру, яка повторюється 5 %, м/с	8–9
– повторюваність різних напрямків вітру протягом року (за восьмирумбовою розою вітрів) P_i , %	Пн – 6; ПнСх – 2; Сх – 5; ПдСх – 2; Пд – 15; ПдЗ – 45; З – 20; ПнЗ – 4
Відносна тривалість періодів обмеження пиління за станом поверхні, % річного фонду часу, у тому числі:	79,34
– стійкий сніговий покрив $\tau_{сн}$,	30
– зволоження талими водами τ_T	13,9
– опади $\tau_{оп}$	35,34
Відносна тривалість штилю $\tau_{шт}$, % річного фонду часу	32
Площа золового поля $S_{зол}$, м ²	S1=630000 S2=655000 S3=768700
Площа ділянок, які пилять (площа карти) $S_{дн}$	S ₁ =126000 S ₂ =131000 S ₃ =53809

Процеси вітрової ерозії на золошлаковідвалах відбуваються не всією його поверхнею. Три основні можливі зони пиління:

- сухі пляжі на золошлакових полях;
- дамби, складені з золошлаків;

- відкладення пилу в аеродинамічній тіні дамби (вторинне пиління).

Найбільш важливі параметри поверхні що піддається ерозійному впливу:

- гранулометричний склад матеріалу;
- вологість золи;
- сніговий покрив;
- рослинний покрив.

Ерозія визначалася з урахуванням наступних факторів:

- захищеності золовідвалу від вітрового впливу рельєфом прилеглої місцевості;
- конструкції золовідвалу – наявності і висоті огорожувальних конструкцій (дамби, захисні стінки, лісопосадки по периметру золовідвалу);
- експлуатаційних характеристик – рівня поверхні дамби, площі сухих пляжів в гідрозоловідвалах.

При оцінці пилових викидів золовідвалів БуТЕС враховано:

- винесення усіх еродуємих частинок повітряним потоком за межі золовідвалу;
- сальтуючі частки повністю екрануються відстійним ставком.

Оцінка пиління проводилася з огляду на характерні для даного регіону метеорологічні умови. До того ж можливість аномальних атмосферних явищ, які можуть призвести до нерозрахованого здування дрібнозернистого і пилоподібного матеріалу не враховувалася.

Результати розрахунків місцевого кліматичного фактора представлено в табл. 7.4.

Таблиця 7.4

Кліматичний фактор м. Бурштин

Місяць											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
-	-	3,47	4,2	10,1	22	21	12	8,9	5,74	1,5	-

Конструктивні, планувальні і природно-кліматичні фактори використовували для визначення поправочних коефіцієнтів $K_1 \div K_4$:

K_1 – знепилювання пилового потоку за рахунок осадження золених частинок при обтіканні дамби.

K_2 – стан поверхневого шару (кіркоутворення, агрегування золених частинок в шарі в результаті хімічної взаємодії) в залежності від вмісту окису кальцію в золі:

$$K_2 = 1,0 \text{ при } \text{CaO} < 10 \%;$$

$$K_2 = 1 - 1,6129 \cdot 10^{-3}(\text{CaO}) \text{ при } \text{CaO} = 10 \div 25 \%;$$

$$K_2 = 0 \text{ при } \text{CaO} > 25 \%;$$

K_3 – захищеність об'єкта від вітрового впливу (вплив висотних елементів рельєфу, спеціальних вітрозахисних споруд, лісопосадок) і закріплення поверхні зольного пляжу. Вибір значення коефіцієнта K_3 виконано за таблицею 7.5 При одночасному впливі декількох факторів захищеності величина коефіцієнту K_3 – це добуток відповідних коефіцієнтів.

Таблиця 7.5

Фактори захищеності золовідвалу

Фактори	Захищеність об'єкта від вітрового впливу, K_3
1	2
Закриття відвалу висотними елементами рельєфу:	
- з одного боку	0,6
- з двох боків	0,3
- з трьох сторін	0,15
Спорудження суцільних бар'єрів по периметру дамб золовідвалу	0,7

1	2
Відносне збільшення висоти дамби, розташованої з підвітряного боку по відношенню до переважаючих вітрів	0,85
Зміцнення поверхні в'язучими речовинами (кіркоутворення)	0,1
Закріплення поверхні шлаком	0,05
Закріплення поверхні захисним шаром ґрунту (суглинок, глина)	0,02

K_4 – застосування оперативних методів усунення пиління (зрошення поверхні водою та ін.). Вибір значення коефіцієнта K_4 виконано за таблицею 7.6.

Таблиця 7.6

Методи усунення пиління

Методи	Застосування оперативних методів усунення пиління, K_4
Підняття рівня води в ставку-освітлювачі вище рівня пляжу	0÷0,2
Періодичне зрошення сухих поверхонь стаціонарними зрошувальними системами або поливальними машинами	0,1÷0,5
Зволоження сухих пляжів освітленої водою	0,2÷0,3

Гранулометричний склад золи визначено експериментальним шляхом для даного матеріалу з характерною вологістю.

Оцінка вітрової ерозії (т/рік) і середньорічного поточного виносу частинок (г/с) з поверхні золовідвалу визначена за окремими характеристиками

матеріалу і вітрового режиму в такий спосіб:

- з урахуванням середньої швидкості вітру в зоні розміщення золовідвалу як усереднене значення у діапазоні швидкості вітру $U_{кр}$ (початок здуву золових частинок) до максимального U_{MAX} та повторюваності градацій швидкостей;

- з урахуванням середнього розміру частинок d_{CP} як середня величина в діапазоні від d_{MAX} до 0:

$$d_{CP} = \frac{\sum (d \cdot a)_i}{\sum d_i} \quad (7.1)$$

де d_i – середній розмір часток i -ї фракції;

a – кількість частинок i -ї фракції;

i – число фракцій частинок.

Максимальний розмір частинок d_{MAX} які будуть переміщуватися (здуватися), визначений за середньою швидкістю вітру U'_{CP} , початкове значення якої $5 \div 7$ м/с.

Розрахунок тривалості періоду можливої вітрової ерозії поверхні золовідвалу $\tau_{п}$ визначено виходячи з двох основних тимчасових характеристик:

- відносної тривалості вітрового режиму $\tau'U_{кр}$ (при швидкості вітру більше швидкості початку пиління $U_{кр}$;

- відносної тривалості періоду можливого пиління $\tau'_{пов}$:

$$\tau'_{пов} = 1 - (\tau'_{CH} + \tau'_{OC} + \tau'_T + \tau'_{ШТ}), \quad (7.2)$$

де τ'_{CH} – відносна тривалість стійкого снігового покриву;

τ'_{OC} – відносна тривалість опадів у вигляді дощу і мокрого снігу;

τ'_T – відносна тривалість зволоження поверхні золовідвалу талими водами;

$\tau'_{ШТ}$ – відносна тривалість штилю.

В цілому визначення тривалості періоду (годин) можливої вітрової ерозії поверхні золовідвалу:

$$\tau_{\text{ПІЛ}} = \tau \cdot [1 - (\tau'_{\text{СН}} + \tau'_{\text{ОС}} + \tau'_{\text{Т}} + \tau'_{\text{ШТ}})] \cdot \tau'_{\text{Укр}}, \quad (7.3)$$

де τ – тривалість періоду, год.

Поточний винос золових частинок з поверхні золовідвалу, (г/с).

$$M_{\text{ВИН}} = m_0 \cdot (n_{\text{ВИТ}} \cdot S + n_{\text{САЛЬТ}} \cdot S_{\text{ЕФ}} \cdot K_1) \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4, \quad (7.4)$$

де m_0 – питома здатність переміщатися (здуватися) матеріалу при даному значенні швидкості повітря, г/м²с;

$n_{\text{ВИТ}}$, $n_{\text{САЛЬТ}}$ – частка зважених та сальтуючих часток золи;

$S_{\text{ЕФ}}$ – ефективна площа поверхні (м²):

$$S_{\text{ЕФ}} = S - S_{\text{ЕК}}, \quad (7.5)$$

де S – повна площа поверхні золовідвалу, м²;

$S_{\text{ЕК}}$ – частина ділянки золовідвалу, що екранується відстійним ставком, м².

Перехід від величини втрат ґрунту з поля з нескінченними розмірами до втрат з золовідвалу, який має конкретну довжину, виконують тільки для рівнини, що має довжину менше 300 метрів. Золовідвали БуТЕС мають порівняно більшу довжину (рис.7.5).

Річний винос золових частинок (т/рік) визначаємо для кожного напрямку вітру

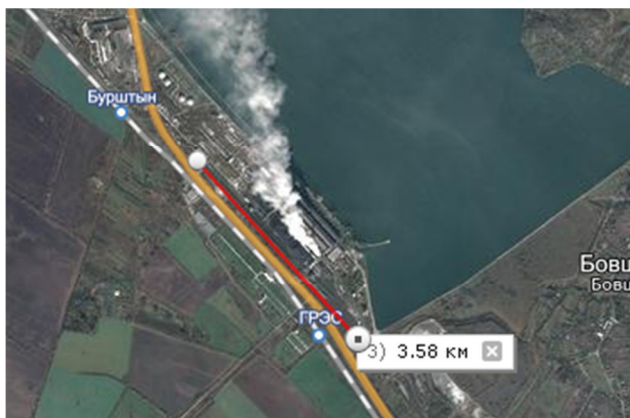
$$M_{\text{ЕР}} = \sum M_{\text{ЕР}i}, \quad (7.6)$$

де $M_{\text{ЕР}i}$ – річний винос золових частинок по кожному напрямку вітру,

т/рік.

а)

б)



в)



Рис. 7.5. Фотографії золовідвалів БуТЕС:

а) № 1;

б) № 2;

в) № 3

$$M_{EPI} = m_0^{CP} \cdot (n_{ВИН} \cdot S + n_{САЛЬТ} \cdot S_{ЕФ} \cdot K_1) \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot \tau_{ШИЛ} \cdot 3,6 \cdot 10^{-6}, \quad (7.7)$$

де m_0^{CP} – питоме значення виносу (г/ м²с), при середній швидкості вітру $U_{ср}$;

$\tau_{\text{пил}}$ - тривалість періоду пиління.

Результати розрахунку наведені в табл. 7.7.

Таблиця 7.7

Втрати зольного ґрунту

№ золовідвалу	Втрати, г/с	Втрати, /рік
1	27,4	98,6
2	29,0	104,49
3	2,69	9,7

Необхідно уточнити, що при розрахунку маси пилуватих частинок золи, що виносяться в атмосферу з поверхні золовідвалу, не враховувалося зволоження золошлаків. Крім того, велика частина пилу знову осідає на поверхню секції, оскільки золовідвал займає велику площу.

Отже, фактична маса пилуватих частинок, що виносяться з золовідвалу, нижче маси золи, що розрахована вище.

На рис. 7.8 представлена схема матеріального балансу золовідвалу до консервації.

Виходячи з отриманих даних можна надати наступну оцінку впливу золовідвалів на навколишнє середовище: золовідвали є джерелом екологічної загрози, оскільки створюють підвищену запиленість повітря і забруднюють водний басейн інфільтраційними й освітленими водами, які містять небезпечні хімічні елементи та їх сполуки. Тому виникає необхідність локалізувати джерело забруднення навколишнього середовища з метою забезпечення екологічної безпеки. Тобто золовідвали повинні бути ізольовані.

Консервація золовідвалів може проводитися з використанням:

- природного рослинного ґрунту [199 – 202];
- мулу з водовідстійних споруд, систем освітлення води й каналізації [203 – 205].

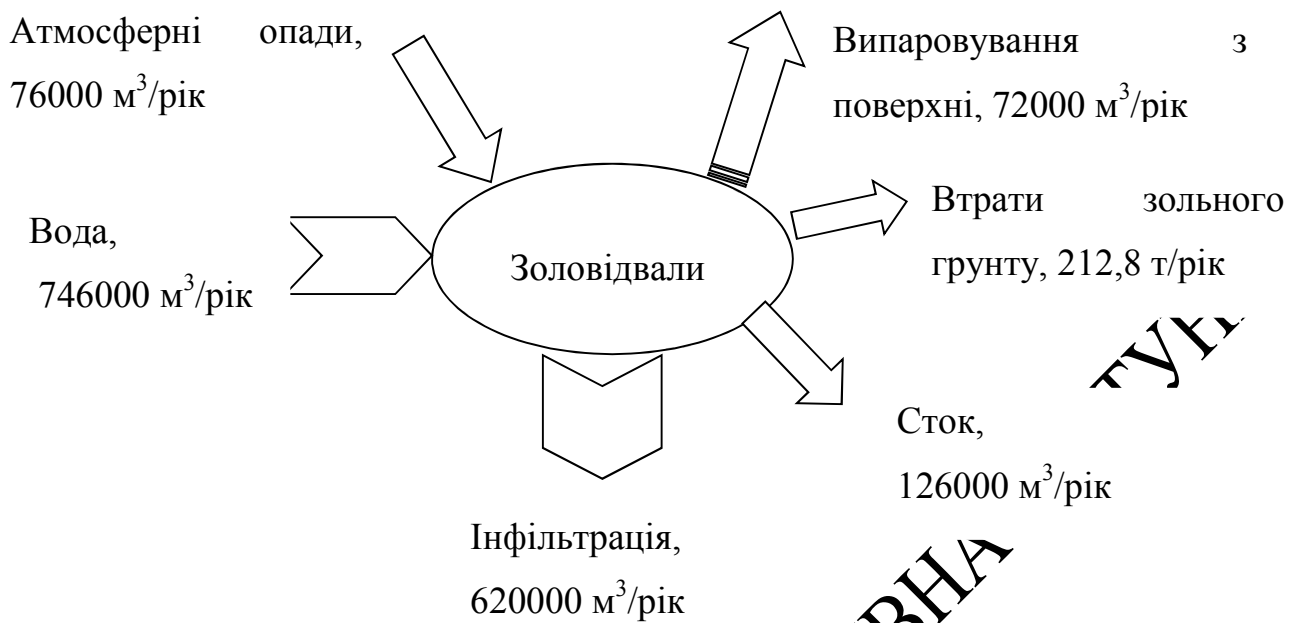


Рис. 7.7. Схема матеріального балансу золовідвалів до природоохоронних заходів (в реальних умовах)

Відомий спосіб рекультивації золовідвалів, що включає вирівнювання поверхні золовідвалу, покриття її ґрунтом суцільним шаром або смугами, внесення мінеральних й органічних добрив, посів багаторічних трав і посадки дерев і чагарників [206], але закупівля та транспортування ґрунту з окремих районів пов'язана зі значними витратами, для БуТЕС такий варіант консервації неприйнятний.

Для створення на поверхні золовідвалу родючого горизонту можна застосовувати мул відходів станції водоочистки ТЕС. Застосування місцевого відходу дозволить відмовитися від гідросівби (мул сприятиме бурхливому розвитку густої дернини при змішуванні з золою), ліквідувати пиління золовідвалів, зменшити інфільтрацію освітленої води, а також вирішити проблему утилізації мулу.

Після нанесення ґрунту на сплановану поверхню слід висаджувати рослини, які здатні формувати дернину, перешкоджати вітровій ерозії: пирій, тонконіг лучний, стоколос, еспарцет, буркун жовтий і білий і ін. [207–209].

7.4. Технічні рішення для зменшення викидів газів та пилу (золи)

Покращення екологічної ситуації у Галицькому районі та збереження довкілля для майбутніх поколінь можливе при умові дотримання і виконання національного плану скорочення викидів основних забруднювальних речовин в Україні від великих установок спалювання відповідно до рішення Енергетичного співтовариства D/2013/05/MC-EnC від 24 жовтня 2013 року, директив 2001/80/ЄС та 2010/75/EU. Для виконання вимог Директив 2001/80/ЄС та 2010/75/ЄС з метою забезпечення допустимих нормативами викидів твердих частинок в атмосферу рекомендовано на потужних ТЕС провести реконструкцію усіх енергоблоків для того, щоб забезпечити залишкову запиленість відхідних газів на рівні не більше 50 мг/м^3 . На даний момент на БуТЕС така реконструкція проведена частково. Встановлення сучасних електрофільтрів з ефективністю $99,875\%$ дасть можливість зменшити емісію твердих часточок золи від $121,5$ до $15,2$ г та валові викиди золи від $1041,3$ до $130,3$ т/рік відповідно до ступеня очистки ($99 - 99,875\%$) [210–217].

Для зменшення викидів SO_x до нормативних значень [8] на ТЕС застосовують десульфуризаційні установки [218]. Як відомо на українських ТЕС практично не існує газоочисних споруд для видалення SO_2 з димових газів [219], тому його викиди перевищують нормативні показники. Тим не менш відповідно до директиви 2001/80/ЄС в технології виробництва БуТЕС слід передбачити газоочисні установки димових газів від SO_2 . Технологічний цикл установок для десульфуризації димових газів багатьох пилувугільних ТЕС передбачає використання сорбентів [218, 220], які під час видалення SO_2 утворюють субпродукти, наприклад, гіпс. В світі переважно використовують технології «микрої» очистки – промивка димових газів у скрубєрі суспензією водного розчину вапна [221]. Такі технології ефективні для енергоблоків БуТЕС потужністю 200 МВт і очищують димові гази від SO_x до $95 - 99\%$. Для енергоблоків з надкритичними параметрами водяної пари можна запропонувати

десульфурізаційні установки з «мокро-сухими» системами розпилення, які забезпечують вихід додаткових продуктів – відходів (гіпсу) [218]. Застосування таких установок дозволить збільшити ступінь очистки до 80 – 90 %. Продукти, що утворилися в результаті очистки використовують у будівництві, сільському господарстві в якості добрива.

Інший варіант більш дорогий, але ефективний це установка на БуТЕС обладнання і технологій одночасного очищення від оксидів сірки та оксидів азоту шляхом подачі озону в скруббер. Установка забезпечує очищення димових газів від SO_2 до 90 %, NO_x до 65 % [222–224].

Концентрація NO_x у викидах залежить від температури в зоні горіння і вмісту в ній вільного кисню, тому зменшення викидів можливе не лише за рахунок встановлення очисного обладнання, а й за рахунок використання режимно-технологічних заходів при модернізації та реконструкції енергоблоків. Режимно-технологічні заходи передбачають створення умов горіння палива з низьким рівнем утворення NO_x . Одним з простих і легкоздійсненних шляхів зменшення утворення NO_x є зниження надлишкового вмісту кисню в активній зоні котла до мінімально необхідного для повного згорання палива.

7.4.1. Шляхи скорочення викидів оксидів азоту БуТЕС. Різноманіття можливих рішень зниження викидів NO_x визначає необхідність зваженого підходу до використання одного з них або поєднань декількох відомих технологічних заходів, достатніх для виходу на рівень ГДК [223, 225]. Практичне розв'язання даної проблеми ускладнюється відсутністю необхідних методик розрахунку, проектування, вибору технологічних схем для конкретних умов, необхідністю значних інвестицій в реконструкцію існуючого обладнання. Метою досліджень у цьому напрямку є розробка рекомендацій щодо вибору оптимальних технічних рішень і умов їх реалізації на діючих котлах БуТЕС.

Сформовані уявлення про механізм утворення оксидів азоту у топкових пристроях визначають основні підходи до розробки та вибору технологічних

методів скорочення викидів.

1) Диференційований вибір методів впливу на топковий процес.

Вихідним моментом в екологічній раціоналізації топкового процесу є виявлення тих окремих його параметрів, спрямований вплив на які є доцільним в конкретних умовах. Технологічні заходи, що забезпечують зниження виходу NO_x при спалюванні твердого палива, орієнтовані на обмеження утворення паливних оксидів. Найбільш істотним параметром топкового процесу є надлишок повітря в початковій ділянці факела – зоні термічного руйнування азотовмісних з'єднань палива, що визначає ступінь переходу пов'язаного азоту палива в оксиди азоту в факелі.

2) Комбінація різних технологічних методів. Значний ефект зниження викидів оксидів азоту досягається у тому випадку, якщо в котлі одночасно впроваджуються кілька технологічних методів, які впливають на різні механізми утворення NO_x . Це забезпечить незалежність впливу кожного заходу і складання ефектів зниження викидів зазначених забруднювачів.

3) Оптимізація технічного стану і режиму експлуатації котла.

Ефективність методів зменшення кількості NO_x залежить певною мірою від стану котельного агрегату, режиму його експлуатації:

- при зниженні загального надлишку повітря в топці збільшується ефект застосування ступеневої технології спалювання, рециркуляції димових газів;
- при підвищенні щільності топки і газового тракту найбільш ефективною стає рециркуляція димових газів [226].

7.4.2. Негативні наслідки реалізації технологічних методів регулювання утворенням оксидів азоту. Існуючий досвід експлуатації котлоагрегатів та методів зменшення виділення оксидів азоту дозволяє визначити їх основні негативні наслідки:

- підвищення температури димових газів на виході з топки і відповідне збільшення температури газів за котлом, втрат тепла з газами;
- пов'язана з цим зміна температури промперегріву, порушення роботи

регуляторів вприскування;

- зміна температурного стану поверхонь нагріву, підвищення температури металу вище за допустимий рівень;
- порушення стабільності факела, пульсація факела;
- сепарація недогорілих часток вугілля;
- зміна умов сходу рідкого шлаку в топках з рідким шлаковидаленням;
- збільшення хімічного недопалу і відповідне зниження ККД котла;
- збільшення концентрації в димових газах токсичних речовин СО (карбон II оксиду), бензо(а)пірену;
- інтенсифікація високотемпературної корозії поверхонь нагріву;
- шлакування поверхонь нагріву в зв'язку з ростом температури на виході з топки, а також зменшенням температури плавлення золи в відновлювальній атмосфері;
- погіршення товарних якостей золошлаків за рахунок збільшення вмісту горючих у сухій золі;
- порушення умов роботи сигналізатора факела у зв'язку зі зміщенням факела по висоті топки.

Всі ці негативні наслідки регулювання процесу пригнічення оксидів азоту при спалюванні вугілля слід враховувати в запланованих технічних рішеннях.

7.4.3. Технологічний вплив на процес утворення оксидів азоту.

Утворення NO_x у пиловугільному факелі відбувається в основному при вигорянні летючих компонентів [227 – 229], тому можна зробити висновок, що найменш сприятливі умови для окислення азоту, який виділяється в результаті термічного руйнування азотовмісних сполук палива, створюються у випадку, коли дегазація частинок вугільного пилу з виділенням летючих речовин горючих і продуктів розпаду азотовмісних сполук буде завершена до досягнення нижньої межі займання паливно-повітряної суміші.

У цьому випадку займання летючих палива відбувається при нестачі

вільного кисню в умовах паралельного розвитку конкуруючих реакцій окислення горючих летких вугілля і азоту. Оскільки енергія активації окислення горючих складових істотно нижче, то утворення NO_x гальмується. Найважливішою характеристикою дифузійних пальникових пристроїв для факельного спалювання твердого і газоподібного палива є інтенсивність сумішоутворення.

В основі всіх реалізованих на практиці технологічних способів зменшення оксидів азоту в пилувугільних котлах лежить попереднє термічне руйнування азотовмісних сполук палива з переходом виділеного при цьому атомарного азоту в молекулярний азот. Цей процес розвивається безпосередньо в котельній камері при уповільненому змішуванні аеросуміші з повітрям. Просторове розділення процесів термообробки і спалювання вугілля дозволяє здійснити процес «придушення» оксидів азоту більш керованим і ефективним. Ефект зменшення NO_x шляхом попереднього підігріву пилу досягається також за рахунок специфічних властивостей термообробленого вугілля – наявністю пористих частинок з розвиненою поверхнею, високою реакційною здатністю [230–238], що дозволяє організувати спалювання основної маси палива в короткому факелі з низьким локальним надлишком повітря (до завершення змішування його з основним потоком повітря). Попередній підігрів вугільного пилу безпосередньо перед введенням в топку розглядався раніше як ефективний спосіб інтенсифікації займання і горіння низькорекційного палива. Зараз він також привертає увагу фахівців як спосіб зменшення викидів оксидів азоту шляхом запобігання окислення зв'язаного азоту палива. Термічна підготовка вугілля до спалювання полягає в нагріванні вугілля в безкисневому середовищі до температури в діапазоні 620 – 700 °С (як було показано у попередньому підрозділі), відповідній організації процесу піролізу вугільних частинок з руйнуванням термічно нестійких з'єднань і переходу їх у газоподібні горючі та інертні сполуки. В порівнянні із беззалишковою газифікацією вугілля тут мають місце процеси середньотемпературного коксування з отриманням напівкоксу і парогазоподібних продуктів. Термообробка палива змінює

характер процесів в пиловугільному факелі: у топку надходять розділені кінцеві продукти термообробки – леткі горючі і коксовий залишок, який містить залишкову кількість летких з'єднань. Умови горіння термооброблених частинок визначаються їх підвищеною реакційною здатністю, набутою в процесі термообробки. Завдяки розвиненій пористій поверхні напівкоксу горіння протікає практично у кінетичному режимі на зовнішній і внутрішній поверхнях часток. В даних умовах виділяються дві основні стадії процесу – займання і вигоряння пилоподібного напівкоксу. Відсутність підготовчих стадій розвитку пиловугільного факелу при спалюванні термообробленого палива підвищує стійкість і стабільність процесу горіння. Таким чином, принципова особливість технології енергетичного використання вугілля з попередньою термообробкою полягає в комплексному вирішенні технологічних і екологічних проблем.

В результаті термообробки азот (N_2 , нітроген), що міститься в паливі, перерозподіляється між коксовим залишком і летючими, в яких він міститься у вигляді вільного азоту (N_2) та аміаку (Azane, NH_3). Цей розподіл значно залежить від якості і природи вугілля. В дослідженому вугіллі зі значним вмістом летких компонентів у коксовому залишку виявляється 12–20 % початкової кількості азоту. Аналіз відомих досліджень [227–229, 234, 239–241] дозволяє виділити основні закономірності трансформації зв'язаного азоту палива при нагріванні:

1. Основна частина азоту при нагріванні вугілля виділяється у вільному стані (до 60 % зв'язаного азоту вугілля), а також з утворенням аміаку (до 20% загальної кількості паливного азоту).

2. Найбільш інтенсивно вільний азот виділяється у двох температурних зонах: до 500 °C та у інтервалі 700 – 800 °C.

3. З прискоренням нагріву збільшується вихід вільного азоту у інтервалі температур до 500 °C, одночасно зменшується вихід азоту при $t > 700$ °C.

Для вугілля, що використовується на Бурштинській ТЕС тепловий режим підготовки необхідно уточнити.

7.4.4. Термічна обробка палива. У даному підрозділі представлені результати термохімічних досліджень зразків вугілля, які використовуються на БуТЕС. За результатами диференційно - термічного аналізу встановлено два температурних максимуми, які відповідають виділенню легких продуктів – близько 470 і 590 °С. Термічна деструкція включає дві основні групи хімічних реакцій: термічний розклад речовин палива з утворенням продуктів з меншою молекулярною масою і термосинтез – процес, при якому протікають реакції між вихідними речовинами або продуктами їх розкладання. Наприкінці реакцій, в результаті термічної деструкції, утворюються тверді, рідкі та газоподібні продукти.

Як відомо [228, 232], при нагріванні вугілля до 200 – 500 °С спостерігається виділення H_2O , CO_2 , CO , CH_4 . Ця стадія термічної деструкції є ендотермічним процесом, в якому тепло витрачається на випаровування води, виділення газів, активацію макромолекул органічних речовин і термічне розщеплення найменш міцних зв'язків. Вихід летких компонентів в області температур до 250 °С незначний і не перевищує 5 %. При температурах близьких до 400 °С переважають реакції термічного розкладання і збільшується швидкість утворення легких речовин. Ця група реакцій відбувається з поглинанням тепла. При подальшому нагріванні вугілля починається утворення рідкофазних продуктів і спостерігається перехід вугілля в пластичний стан (гетерофазну систему), що складається з твердих частинок і рідких складових, які утворюють у сукупності пластичну масу. У ній розподілені леткі продукти термодеструкції, що віддаляються при подальшому нагріванні.

В зоні температур 400 – 450 °С зростає інтенсивність реакцій термосинтезу через значну реакційну здатність речовин органічної маси. Як правило, для багатьох марок вугілля максимум швидкості утворення летких продуктів відповідає стадії розвитку процесу, при якій виділилося 0,2 – 0,4 частин від загальної маси летких продуктів. При температурах вище ніж 550 °С формуються переважно високомолекулярні поліциклічні системи. При температурах близьких до 300 ...500 °С відбувається незворотний перехід з

пластичного стану в твердофазний, і при 600 ° С утворюється твердий вуглецевий продукт – напівкокс.

У результаті термічної обробки низькосортного вугілля БуТЕС утворюється велика кількість низькомолекулярних легких продуктів у виді пари смол і газів, а також твердий вуглецевий залишок, в якому вміст карбону збільшується відповідно до підвищення температури термічної обробки. Важкі рідкофазні продукти практично не утворюються, тобто стадія переходу в пластичний стан відсутня.

Дослідження вугільного палива БуТЕС, проводили на дериватографі до кінцевої температури 1000 °С. Маса зразка становила 0,4 г. В табл. 7.8 представлена характеристика зразків вугілля, обраних для термохімічних досліджень (дані підприємства БуТЕС), а на рис.7.8 показані криві термічного аналізу відповідних зразків.

Нагрівання зразків вугілля до 120 – 160 °С призводить до видалення вологи з ендотермічним ефектом (крива ДТА) та одночасною фіксацією втрати маси на кривих ТГ і ДТГ. Наступним етапом є процес термічного розкладання органічної речовини, який протікає з екзотермічним ефектом з екстремумом при 280 °С.

Таблиця 7.8

Характеристика вугілля - палива БуТЕС

Вугілля	Вологість, %	Зольність, %	Летючі компоненти, %	Теплота згорання, МДж/кг
Львівсько-Волинський	8	28	47,2	18,82
Павлоградвугілля	8,6	25	45	17,2
Добропільська	10	22	63,4	21.15
Білозерська «Піонер»	12	22	58	22,45

На початковій стадії деструкції відбуваються також процеси дегідратації

і декарбонізації з утворенням води і CO_2 (карбонIV оксиду). Процес найбільш інтенсивного термічного розкладання починається після $270\text{ }^\circ\text{C}$ і досягає максимальних значень в області $420\text{--}430\text{ }^\circ\text{C}$. При цьому фіксується другий екзотермічний ефект на ДТА.

З підвищенням температури цей екзоефект переходить в ендотермічний пік з максимумом при $550\text{--}580\text{ }^\circ\text{C}$. У даній області температур відбуваються процеси термічного розкладання найбільш термостабільних органічних сполук. Основна кількість летючих сполук таких, як пари смоли, води і газів виділяється до $610\text{ }^\circ\text{C}$. В інтервалі $610\text{--}920\text{ }^\circ\text{C}$ термічне розкладання проходить у твердій фазі з виділенням горючих газів: CO , H_2 , CH_4 . Основна маса смоли і газоподібних вуглеводнів виділяються в інтервалі $270\text{--}560\text{ }^\circ\text{C}$. Склад газів змінюється в залежності від температури.

Вміст гідрогену та CO (карбон(II) оксид) у складі піролізного газу з підвищенням температури зростає, вміст CO_2 сягає максимуму при $550\text{ }^\circ\text{C}$, потім частка його зменшується до температури $920\text{ }^\circ\text{C}$ через збільшення вмісту у парогазовій суміші інших компонентів.

КОШЛАКТА

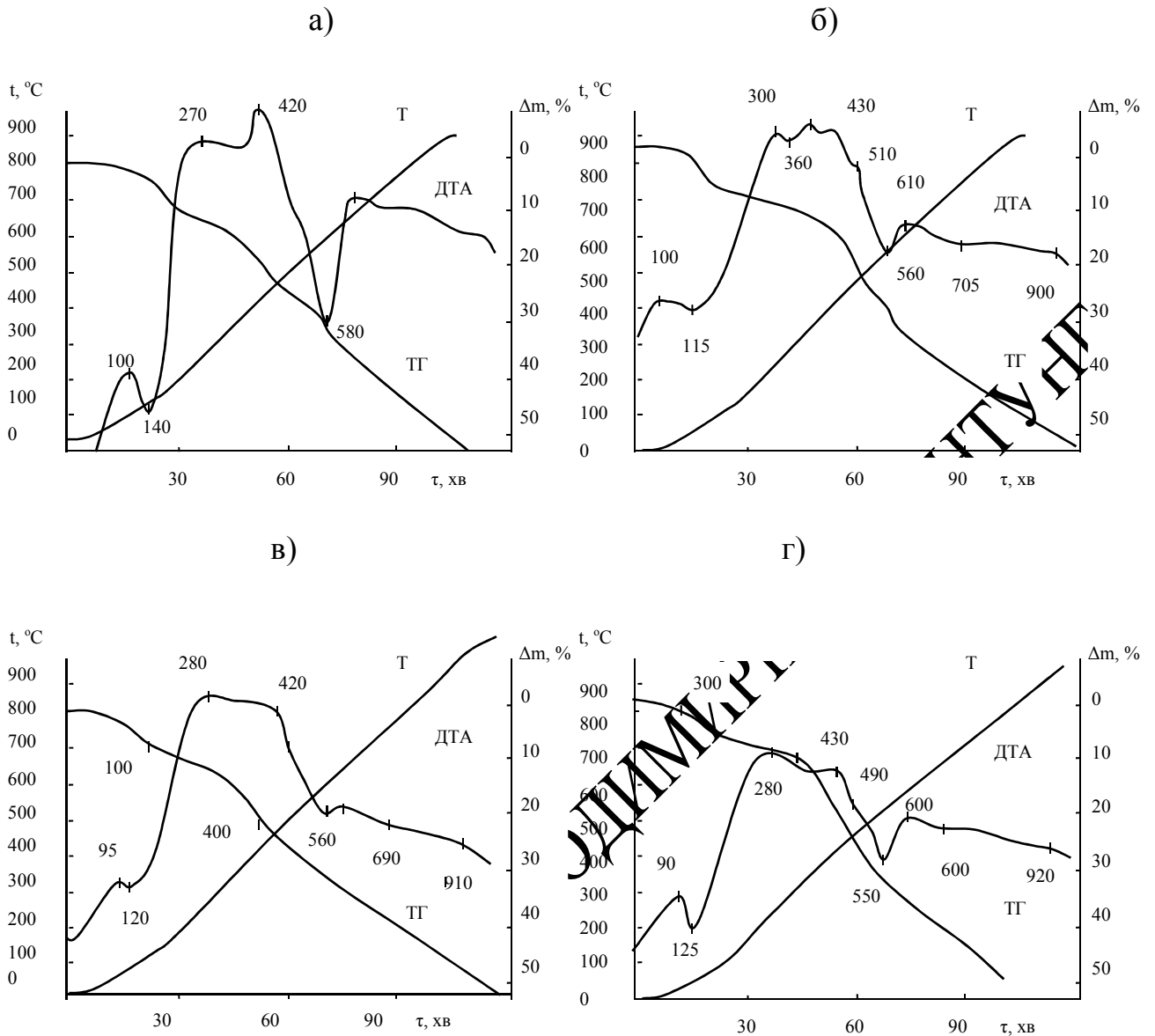


Рис. 7.8. Результати термічного аналізу вугілля (табл. 7.8):

- а) №1;
- б) №2;
- в) №3;
- г) №4

Максимальний вміст граничних і ненасичених вуглеводнів припадає на діапазон 420- 550 $^{\circ}\text{C}$.

7.4.5. Технологія попередньої термічної обробки вугільного пилу. В результаті досліджень встановлено:

1. Ступінь дегазації вугільних частинок становить в середньому 60 – 70%, вміст летючих на горючу масу у напівкоксівих частинках: 6 – 9 % при значенні цього показника у вихідному вугіллі 22 %.

2. Вміст надлишкового кисню у паливній суміші: 1,0 – 1,2 % ($a = 1,05 - 1,06$) за умови проведення термообробки вугільного пилу в безкисневому середовищі.

Послідовна реалізація технологічних заходів на котлах ТП-100 БуТЕС дозволить зменшити концентрацію оксидів азоту у димових газах до рівня 780 ...840 мг /м³, близького до режиму спалювання природного газу – 550 ... 640 мг/м³ при $a = 1,12 - 1,20$.

Таким чином:

- вихідне значення концентрації NO_x у димових газах до реконструкції котла $C_{NOx} = 2100 - 1800$ мг/м³;

- вміст NO_x в димових газах в режимі роботи котла зі спалюванням термічно обробленої пиловугільної суміші (550 °С) ($a = 1,25 - 1,28$), $C_{NOx} = 780 - 840$ мг/м³.

Аналіз загальних закономірностей формування і розвитку пиловугільного факела дозволяє виявити деякі специфічні умови спалювання пиловугільного потоку (ПП). Встановлено [228, 232, 238], що в умовах протікання реальних топкових процесів має місце чітка послідовність виходу летючих компонентів і горіння коксового залишку: прогрів частки палива; виділення й займання летючих; їх вигорання; прогрів коксового залишку до його займання; вигорання коксового залишку. При спалюванні ПП, що вводиться у топку без попереднього змішування з повітрям, прогрів паливних частинок і їх дегазація відбуваються при дефіциті кисню в зоні безпосередньо прилеглої до розрізу пальника, в умовах поступового збільшенні його концентрації по потоку.

В результаті попередньої термообробки палива виділяються леткі

компоненти, які в основному концентруються навколо паливних частинок. Уповільнене підмішування повітря сприяє збереженню цих структур у потоці. Прогрів часток вугілля здійснюється переважно внаслідок променистого теплообміну. Вплив конвективного теплопідводу обмежується через формування навколо частки ізолюючого прошарку водяної пари і продуктів первинного розкладання, які виділяються на початковій стадії прогріву і перешкоджають конвективному підводу тепла. За даними [227,231, 237, 241] оболонка летючих є осередком займання частки, вигорання летючих сприяє прогріванню частки і прискоренню її термічного розкладання. В процесі вигорання летючих горіння коксового залишку гальмується витратою окислювача на горіння легких компонентів палива. Окисген дифундує через поверхню пористих частинок, сприяючи розвитку гетерогенного горіння.

У результаті збільшується інтенсивність тепловиділення в момент займання летючих та потужність початкового джерела займання у навколишньому сферичному просторі, інтенсифікується прогрів коксового залишку з підвищенням локальних температур. Прискорення вигорання коксового залишку дозволяє компенсувати затримку сумішоутворення й початкового займання суміші на наступних етапах процесу горіння. У реальних топкових пристроях дана схема розвитку горіння у пиловугільному факелі істотно деформується. В результаті турбулентного масообміну в період, що передує займанню виділених летючих компонентів, має місце інтенсивне руйнування та розмивання газоподібних сферичних індивідуальних структур. Умови стабільності факела при подачі в пальник ПП теоретично розглянуті в роботах [232-239].

7.4.6. Підвищення світимості пиловугільного факела. Підсвічування факелів в котлоагрегатах БуТЕС здійснюється шляхом спалювання мазуту. При спалюванні мазуту утворюється значна кількість відпрацьованих газів, які викидаються в атмосферу і в складі яких неминуче присутні різні сполуки, що негативно впливають на довкілля та здоров'я людей.

Теплофізичні особливості фронту горіння.

При розпилуванні рідкого мазуту тепло, яке надходить до дисперсного потоку від топкових газів, підвищує температуру палива, в результаті формується газоподібна фаза вуглеводнів і відбуваються газофазні окислювальні реакції з киснем повітря. Для ефективного спалювання мазуту [242–245] необхідно його тонке подрібнення, швидке змішування з повітрям. Чим дрібніше дисперговане паливо, тим більше його вільна поверхня. При розпилуванні об'єму рідини 1см^3 сумарна поверхню розпилу, що містить фракції від 0,5 мкм до 500 мкм, складає близько 1200 см^2 , тобто збільшується в порівнянні з початковою поверхнею приблизно у 250 разів. Тонке розпилування і велика вільна поверхня палива скорочує час, необхідний для тепломасообмінних процесів, зменшує передполум'яну зону факела. Одночасно прискорюються термохімічні процеси газифікації твердих коксових залишків крапель. Ці ефекти досліджували багато авторів [238, 246–249]. У наших дослідженнях також відзначалася інтенсифікація горіння при найбільш дрібному розпилуванні мазуту, яке досягалося шляхом застосування механічних подрібнювачів (рис. 7.9), зниженням в'язкості мазуту при введенні різних присадок і нагріванні, підвищеннях тиску у нагнітальній мережі.

Емульгування мазуту водою дозволяє домогтися більш значного диспергування мазуту і інтенсифікації окислювальних процесів в топці. Помічено також, що відбувається найбільш повне окислення вуглеводнів, знижується вміст оксидів азоту в продуктах згорання і практично повністю усуваються процеси відкладання сажі на нагрівальних поверхнях котлоагрегату.

Процес окислення реалізується в кілька етапів, тривалість протікання яких різна. На певному етапі починається гетерогенна реакція горіння коксу. Відпрацьовані гази ускладнюють доступ кисню (O_2) до поверхні частинок. Така динаміка горіння наводиться у класичній літературі з теорії горіння [228, 242, 243].

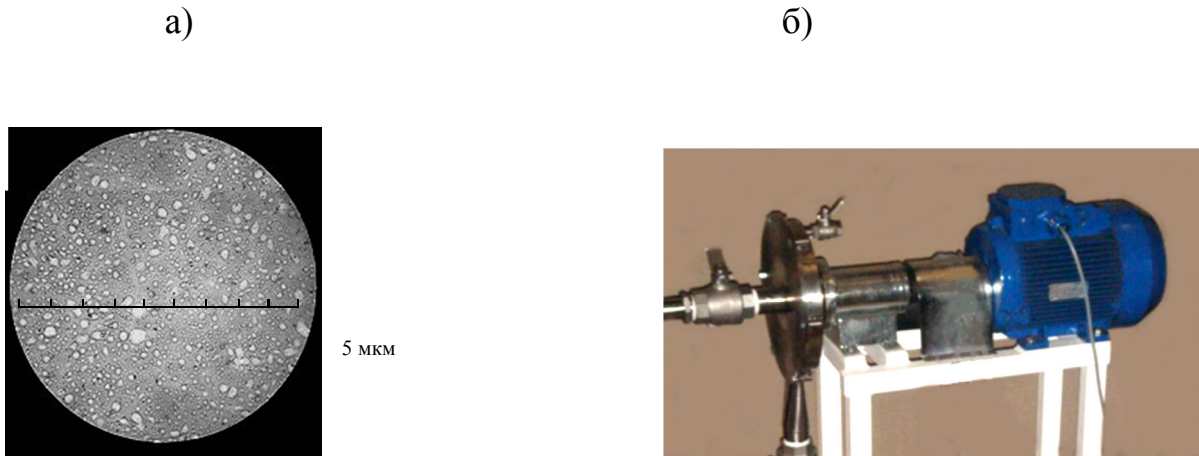


Рис. 7.9. Роторний емульгатор:

- а – фотографія краплі водо-мазутної (М100) емульсії;
 б – роторний емульгатор

Якісне змішування палива з повітрям потрібно також і в тій частині факела, де відбувається догорання твердого каркаса краплі. Відзначимо також, що теплота, що виділяється при окисленні летких компонентів, витрачається ще й на горіння коксу.

Для того, щоб оптимізувати окислювальні процеси в камері згорання, необхідно виділити їх основні етапи, які визначають якісні характеристики даних процесів. У цілому горіння вуглеводнів проходить через ряд послідовних повторюваних проміжних стадій в активних центрах, якими є проміжні продукти реакції – частини молекул у виді вихідних атомів або радикалів. Процеси горіння за участю таких нестійких проміжних сполук мають відбуватися набагато активніше простих, оскільки вимагають значно менших енергій активації. Очевидно, що і температура горіння у цьому випадку буде вищою. На наш погляд, саме нестійкі сполуки і визначають рівень температур у камері згорання. Швидкість ланцюгових реакцій у порівнянні зі швидкістю прямих реакцій між вихідними речовинами виявляється на порядок більшою. Тому однією з основних практичних завдань, які належить вирішити

в даному розділі, є формування умов зародження максимально можливої кількості центрів реакції шляхом застосування певних технологічних прийомів. Головну роль у процесах горіння відіграють такі типи проміжних сполук: вуглеводневі радикали (молекули вуглеводню, у яких вилучено один або кілька атомів гідрогену і валентний зв'язок не замкнута); пероксиди – сполуки, що утворюються в результаті приєднання до вуглеводневого радикалу кисню; альдегіди – сполуки RCOH. Зазначені сполуки є активними центрами.

На наш погляд, емульгування мазуту сприятиме інтенсифікації енергообміну на всій його довжині через утворення наведених вище активних сполук.

Представлені ефекти інтенсифікації процесу горіння спостерігалися нами на Кам'янській котельній ДТЗ. На рис.7.10 а) показана фотографія горіння мазуту М100, на рис. 7.10 б) – горіння 7 % водомазутної емульсії (ВМЕ) на основі М100; на рис.7.6в – 15 % ВМЕ.

Візуально можна спостерігати підвищення світності (температури) факела і його розширення, що свідчить про найбільш інтенсивне і повне згоряння палива і горіння з вищими температурами.

В результаті таких мікровибухів в топці виникають турбулентні пульсації і зростає число елементарних крапель палива, завдяки чому факел збільшується в об'ємі й найбільш рівномірно заповнює топкову камеру. В результаті відбувається вирівнювання температурного поля топки зі зменшенням локальних максимальних температур і збільшенням середньої температури в топці; підвищення **світності факела** завдяки збільшенню поверхні випромінювання (рис.7.11); значного зниження недопалу палива.

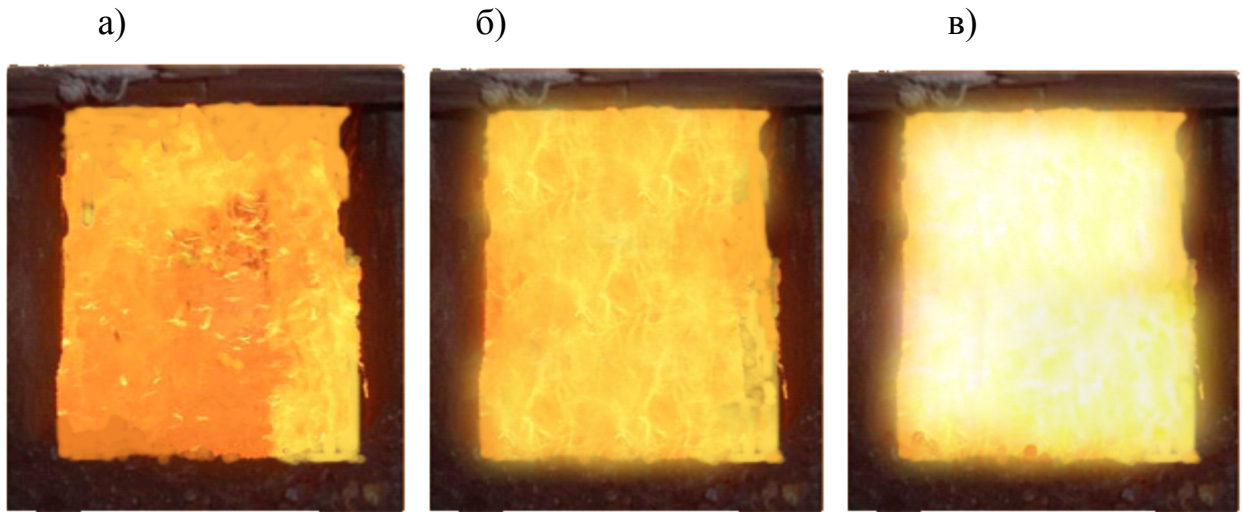


Рис.7.10. Горіння мазуту в котлі ДКВР – 25 котельні № 6 ДТС (м. Кам'янське):

- а) мазут М100;
- б) 7 % ВМЕ;
- в) 15 % ВМЕ

З переведенням роботи котлоагрегатів на емульговане паливо (для підсвітки), зміни в динаміці горіння можна спостерігати візуально (рис. 7.11).



Рис. 7.11. Горіння мазуту М100 (а) і ВМЕ (12 %) (б):

- а) - температура горіння 1550 °С;
- б) температура горіння 1690 °С

Утворення сажі. Внаслідок спалювання мазуту найбільші труднощі виникають при експлуатації та налагодженні установок, які пов'язані з обмеженням викидів **сажі**, SO_x та NO_x . Підвищений вміст частинок сажі легко

виявляється за кольором газів на виході димової труби. Абсолютно прозорий вихлоп вказує на відсутність або порівняно низький вміст сажистих викидів, які за величиною можуть бути еквівалентні недопалу палива в 0 – 0,2 %. Такий результат можливо досягнути при спалюванні паливної емульсії з вологістю 12 – 15 % і дисперсністю до 40 мкм. При досить прозорому сірому кольору викидів сажі недопал палива становив 0,2 – 0,5 %, а щільний чорний дим свідчив про те, що недопал палива становитиме 0,5 – 1 % і більше. Слід зазначити, що у всіх вищезазначених випадках загальний механічний недопал може перевищувати.

Викиди оксидів сірки. Сірка входить до складу мазуту переважно у формі органічних сполук і у меншій мірі – гідроген сульфід (H_2S) і сірки (S) елементарної.

У топковому процесі в окислювальній атмосфері сірка згорає і переходить у SO_2 (сульфур(IV) оксид). В залежності від температури і концентрації кисню частина SO_2 може переходити в SO_3 . При нестачі повітря у факелі може утворитися також і гідроген сульфід H_2S . Всі ці сполуки є сильнодіючими токсичними речовинами.

На утворення сполук сірки значно впливає режим горіння. Так, наприклад, при спалюванні мазуту з надлишком повітря $\alpha = 1,1 - 1,2$ і підводі всього повітря до кореня факела в ядрі факела розвивається порівняно висока температура при значному температурному градієнті між ядром і периферійною зоною факела. Крекінг в ядрі факела супроводжується утворенням простих сполук з малим видаленням сажі. При цьому на першій стадії сірка, що міститься в паливі, окислюється до SO_2 .

Вивчення процесів утворення SO_3 в топкових пристроях вказує, що окислення SO_2 до SO_3 здійснюється головним чином атомарним киснем. Тому на концентрацію SO_3 , крім термодинамічних факторів – концентрації і температури реагуючих речовин, впливає сукупність умов вигорання й охолодження факела.

В залежності від температурних умов і концентрації атомарного кисню у

реальних умовах зі збільшенням температури може спостерігатися як зростання, так і зниження концентрації SO_3 у вихідних топкових газах. Однак, у всіх випадках при спалюванні сірчистого палива з надлишком повітря $\alpha > 1,1$ у вихідних газах визначено високий вміст SO_3 , який коливається в межах 0,005 – 0,01 %.

Спалювання палива з низьким надлишком повітря розширює зону горіння, що супроводжується зниженням максимальної температури у ядрі і зниженням температурного градієнта в об'ємі факела. Зниження температури в ядрі факела і наявність незначного надлишку повітря сприяє зменшенню концентрації атомарного кисню і запобігає окисленню SO_2 . Крім того, в газифікаційній зоні факела відбуваються відновні реакції перетворення SO_3 у SO_2 . Збіднення ядра факела киснем перешкоджає такому переходу V_2O_4 у V_2O_5 .

Деяка частка сірки, що міститься у паливі, може зв'язуватися з мінеральною частиною вугілля. Здатність мінерального палива вступати в хімічні сполуки з сіркою визначається вмістом в ньому різних активних компонентів. Такими компонентами головним чином є CaO і MgO .

Викиди оксидів азоту. При оптимальній організації процесу спалювання можна отримати зменшення викидів NO_x до 50 % при роботі обладнання з малим надлишком повітря при подачі газів рециркуляції у корінь факела до 40 – 50 %, при двоступеневій подачі окислювача до 30 – 40 %, при збільшенні тепловідведення до 30 – 40 % та до 20 – 30% при введенні пари або уприскуванні води в зону горіння. Слід зазначити, що ефект «придушення» NO_x за рахунок одночасного застосування різних способів не відповідає сумарному ефекту від кожного способу окремо. Як показує досвід одночасне застосування, наприклад, малого надлишку повітря і рециркуляції дозволяє зменшити викиди NO_x тільки на 50 – 70 %.

Дієвим фактором, який впливає на утворення NO_x , є час перебування компонентів в зоні реагування. В топкових пристроях розміри цієї зони залежать від багатьох умов: потужності топкового пристрою й окремих пальників, компонування пальників, інтенсивності сумішоутворення,

дисперсності розпилювання та ін. Час перебування газової суміші в зоні реагування не еквівалентний часу перебування в об'ємі топки і є параметром, що досить важко піддається розрахунку. Для визначення часу необхідно знати аеродинамічні і температурні поля в котельній камері. З аналізу характеристик топкового процесу можна припустити, що час реагування скорочується при знижених потужностях топкової камери і окремих пальників, підвищенні теплової напруги топкового об'єму. При скороченні часу згорання можливе істотне зниження утворення NO_x тільки в тому випадку, якщо одночасно буде передбачене інтенсивне відведення теплоти від ядра факела, а також від продуктів реакції після завершення процесу горіння. Такого комплексного впливу на процес «придушення» утворення NO_x можливо досягнути подачею в топку ВМЕ.

7.4.7. Зниження виходу окислів азоту при згоранні мазуту. Розглянемо дві задачі, які необхідно розв'язати у даному дослідженні: підвищення рівня світимості (температури) факела; зниження вмісту NO_x в продуктах згорання. Обробку отриманих даних за вмістом NO_x у продуктах згорання водо-мазутної емульсії з добавками дизельного палива виконували з використанням методів планування експериментів. Приймаємо, що NO_x емульсії визначається кількістю води, вмістом дизельного палива, температурою ВМЕ і коефіцієнтом надлишку повітря. Перераховані фактори були обрані в якості варійованих змінних. Вміст води X_1 змінювали в діапазоні 10 – 50 %. Кількість дизельного палива X_2 в межах 0 – 30%. Температура ВМЕ регулювалася в межах 28 – 116 °С. Коефіцієнт надлишку повітря X_4 в експериментах становив 1 – 1.5. Умови експериментів представлені в таблиці 7.9.

Умови експериментів

Фактор	Код	Рівні варіювання					
		-1,414	-1	0	1	+1,414	Інтервал варіювання, Δ
Кількість води, %	X_1	4	10	15	40	46	15
Кількість емульгатора, %	X_2	0	5	15	25	30	10
Температура ВМЕ, °C	X_3	28	40	70	100	116	10
Коефіцієнт надлишку повітря	X_4	1	1.1	1.25	1.4	1.5	0.15

В якості залежної змінної Y_{NO_x} розглядали вміст NO_x в продуктах згоряння. Для виключення систематичної помилки встановлювали випадковий порядок постановки дослідів в час. Матриця планування експериментів і результати дослідів з визначення вмісту NO_x в продуктах згоряння водомазутної емульсії надані в таблиці 7.10. Для опису багатофакторної залежності обраний ортогональний багатокомпозиційний план 2^4 і квадратична модель.

Таблиця 7.10

Матриця планування дослідів

№ дослідів	Фактор				Y_{NO_x}
	X_1	X_2	X_3	X_4	
1	2	3	3	5	6
1	+	+	+	+	1000
2	-	+	+	+	700
3	+	-	+	+	850
4	-	-	+	+	800

Продовження таблиці 7.10

1	2	3	4	5	6
5	+	+	-	+	900
6	-	+	-	+	650
7	+	-	-	+	800
8	-	-	-	+	750
9	+	+	+	-	1700
10	-	+	+	-	800
11	+	-	+	-	1500
12	-	-	+	-	700
13	+	+	-	-	1600
14	-	+	-	-	700
15	+	-	-	-	1400
16	-	-	-	-	600
17	-1.414	0	0	0	1900
18	+1.414	0	0	0	600
19	0	-1.414	0	0	1200
20	0	+1.414	0	0	900
21	0	0	-1.414	0	1100
22	0	0	+1.414	0	1000
23	0	0	0	-1.414	700
24	0	0	0	+1.414	1300
25	0	0	0	0	800
26	0	0	0	0	750

Статистичну обробку експериментів виконували за прийнятою методикою [121, 122]. Перевірку відтворюваності дослідів проводили за критерієм Кохрена. Значимість отриманих коефіцієнтів рівняння регресії визначали критерієм Стюдента. Адекватність отриманої математичної моделі

оцінювали за допомогою F-критерію Фішера. Після обробки результатів експериментів отримано рівняння регресії для обчислення параметра оптимізації з точністю до 0,7 %.

$$Y_{\text{nox}} = 331,771 + 13,5833 \cdot X_1 - 2,89583 \cdot X_2 + 7,792 \cdot X_4 + 4,4375 \cdot X_1^2 - 6,2917 \cdot X_1 \cdot X_4 + 2,04 \cdot X_2^2 + 2,05 \cdot X_3^2 \quad (7.8)$$

Вплив досліджуваних факторів показано на діаграмі (рис. 7.12)

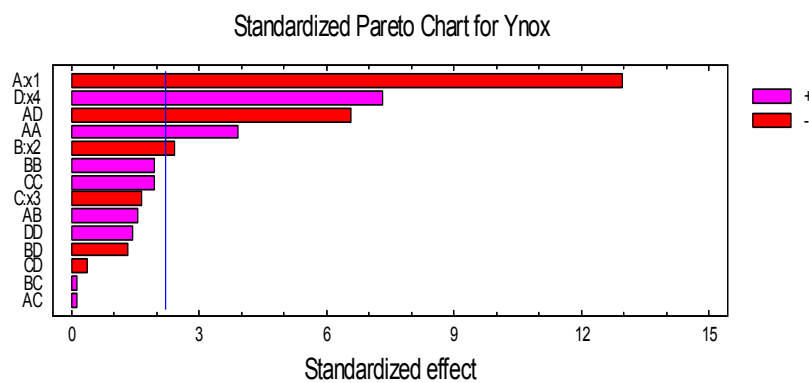


Рис. 7.12. Парето - графік значущості факторів моделі

Розбіжність розрахункових та експериментальних значень незначна (рис.7.13). Графіки функції впливу на вміст NO_x наведено на рис. 7.14.

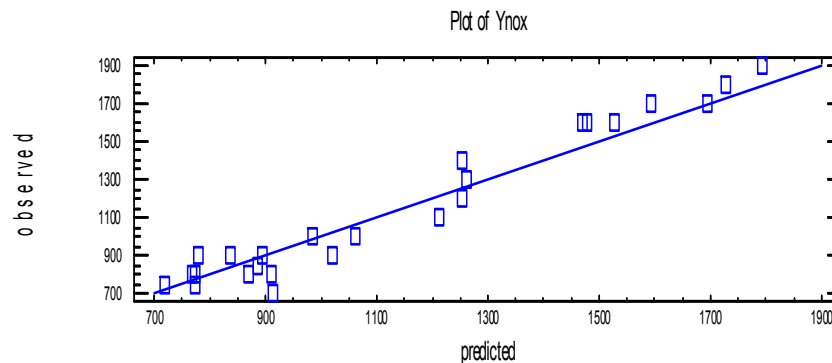


Рис. 7.13. Точність розрахункових даних рівняння (7.8)

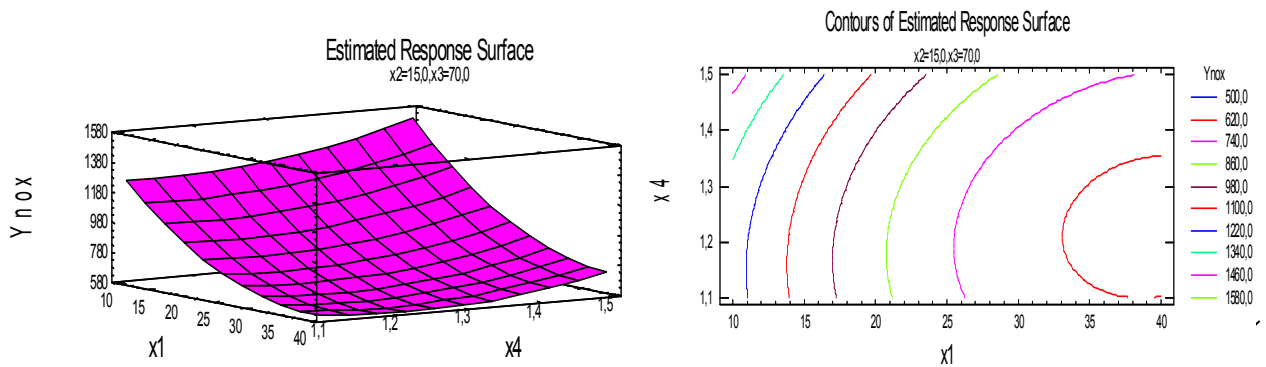


Рис. 7.14. Комбінований вплив факторів X_1 і X_4 на вміст NO_x

Аналіз отриманих результатів показує, що на вміст NO_x у продуктах згоряння переважно впливає (X_1). Такий вплив проявляється і у взаємодії з X_4 (коефіцієнт надлишку повітря).

Отже, зі збільшенням кількості води вміст NO_x у продуктах згоряння зменшується. Порівняльний аналіз процесу горіння мазуту і водо-мазутної емульсії показав, що диспергована волога впливає на фізичні і хімічні топкові процеси. Фізичний вплив полягає у явищі мікробибухів дрібних крапельок води, що знаходяться всередині паливної оболонки. При цьому відбувається додаткове перемішування палива з повітрям. В результаті дисоціації водяної пари, яка вивільнилася через мікробибухи, концентрації активних центрів реакції збільшуються. Значні концентрації гідроксильного радикала прискорюють швидкість вигорання CO (карбонII оксид). Додатково покращує вигорання водо-мазутної емульсії реакція між парою і розпеченим вуглецем. Ефективне перемішування частинок палива і повітря за рахунок «мікробибухів» дозволяє знизити надлишок повітря до критичної позначки.

Вплив коефіцієнта надлишку повітря X_4 на Y виявився домінантним і проявився в прямопропорційній залежності. Експериментально встановлено, що ця залежність має екстремальний характер. Збільшення виходу NO_x до критичного значення відбувається через високі концентрації вільного кисню.

При більш високих значеннях коефіцієнту надлишку повітря (α) на вихід NO_x впливає температура горіння. При зміні коефіцієнту надлишку повітря (α) змінюється також і теоретична температура горіння.

7.4.8. Підвищення світимості водо-мазутного факелу. Температура полум'я в топці котла є типовою випадковою функцією просторових координат і часу. Суворі математичні моделі для опису топкових процесів в котельних агрегатах відсутні. Відомі моделі завжди є напівемпіричними, оскільки містять параметри, які слід уточнювати дослідним шляхом.

Слід зазначити, що у виконаних дослідженнях не завжди вдається досягнути повторюваності даних результатів. Тому необхідно було вивчити всі фактори, які впливають на інтенсифікацію процесів спалювання водо-мазутних емульсій і підвищення температури горіння (світимості підсвічуваного факелу). Для цього виконано дослідження, метою яких було отримання математичної залежності, що узагальнює вплив основних факторів на інтенсивність горіння емульсії.

У якості факторів, що визначають інтенсивність і відповідно температуру горіння обрані ті, що використовувалися у попередньому розділі (табл. 7.9). Змінюючи значення цих параметрів в діапазонах, зазначених в таблиці 7.9 за стандартним планом експериментів, вимірювали температуру полум'я пірометром.

Дані, отримані в ході експерименту, наведені в табл. 7.11. Для побудови моделей використовувався ортогональний центральний композиційний план другого порядку з ядром 2^4 .

Після проведених розрахунків за алгоритмом методу були отримані оцінки коефіцієнтів в моделях (рис.7.15).

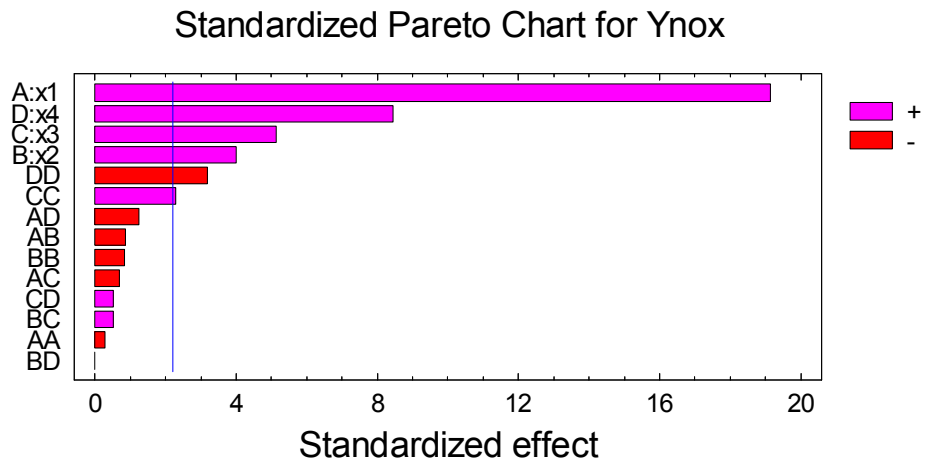


Рис.7.15. Парето-графік моделі

Таблиця 7.11

Матриця планування дослідів

№ досліду	X_1	X_2	X_3	X_4	Y_t
1	2	3	4	5	6
1	+1	+1	+1	+1	1690
2	-1	+1	+1	+1	1540
3	+1	-1	+1	+1	1650
4	-1	-1	+1	+1	1500
5	+1	+1	-1	+1	1600
6	-1	+1	-1	+1	1440
7	+1	-1	-1	+1	1580
8	-1	-1	-1	+1	1440
9	+1	+1	+1	-1	1560
10	-1	+1	+1	-1	1440
11	+1	-1	+1	-1	1530

Продовження таблиці 7.11

1	2	3	4	5	6
12	-1	-1	+1	-1	1450
13	+1	+1	-1	-1	1530
14	-1	+1	-1	-1	1430
15	+1	-1	-1	-1	1520
16	-1	-1	-1	-1	1360
17	-1,414	0	0	0	1360
18	1,414	0	0	0	1670
19	0	-1,414	0	0	1550
20	0	+1,414	0	0	1620
21	0	0	-1,414	0	1510
22	0	0	+1,414	0	1620
23	0	0	0	-1,414	1750
24	0	0	0	+1,414	1670
25	0	0	0	0	1620
26	0	0	0	0	1640

Для перевірки значущості впливу факторів та їх взаємодій на показник Y_t , а також адекватності отриманої моделі, була знайдена похибка спостережень для показника Y_t . Для цього в «нульовій» точці $X_1 = X_2 = X_3 = X_4 = 0$ проведено чотири повторних досліди. Їх результати наведені в табл. 7.12.

Таблиця 7.12

Значення повторних дослідів і дисперсій помилок для показника Y_t

Показник	Значення показника в дослідіах				Дисперсія похибок
	1	2	3	4	
Y_t	1640	1670	1650	1640	200

«Пороги значущості» для оцінок коефіцієнтів, що характеризують силу

впливу факторів і їх ефектів взаємодії, знаходилися як середньоквадратичне відхилення похибки спостереження від критичного значення розподілу Стьюдента для рівня значущості при певному значенні числа ступенів свободи. Виключивши з моделі фактори і їх взаємодії (рис.7.15), величина коефіцієнтів яких по модулю менше зазначених «порогів значущості», для рівня значущості отримали наступну залежність:

$$Y_t = 172,431 + 19,0556 \cdot X_1 + 4,1875 \cdot X_2 + 5,15278 \cdot X_3 + 9,19 \cdot X_4 + 2,0173611 \cdot X_3^2 - 3,875 \cdot X_4^2 \quad (7.9)$$

Перевірка адекватності отриманих моделей проводилася за критерієм Фішера. Розрахункове значення F статистики знаходилося за формулою:

$$F_p = \frac{S_{ост}^2}{S^2} \quad (7.10)$$

Для отриманої моделі залишкова дисперсія визначалася

$$S_{ост}^2 = \frac{1}{n - m} \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \quad (7.11)$$

де $n=25$ – кількість дослідів, m – кількість коефіцієнтів у моделі.

Розбіжність розрахункових та експериментальних значень незначна (рис. 7.16).

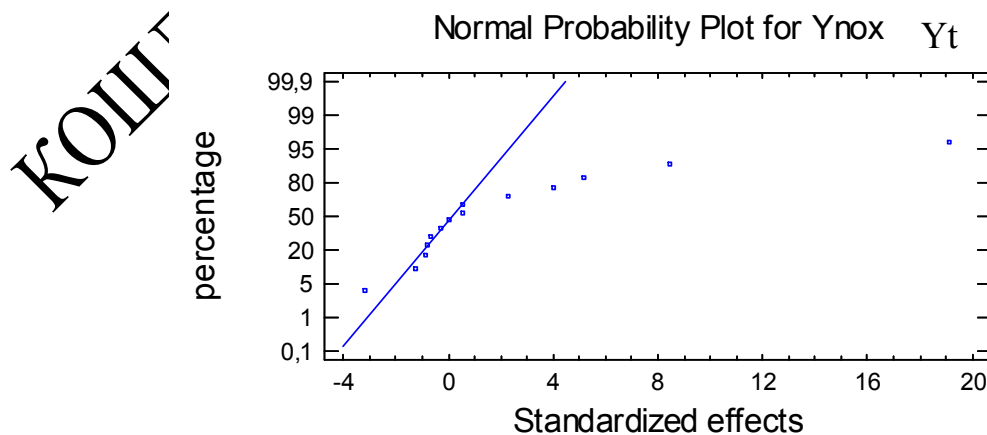


Рис. 7.16. Співставлення розрахункових та емпіричних даних

Отримана математична модель дозволяє аналізувати вплив досліджуваних факторів на температуру горіння паливної емульсії (рис.7.17).

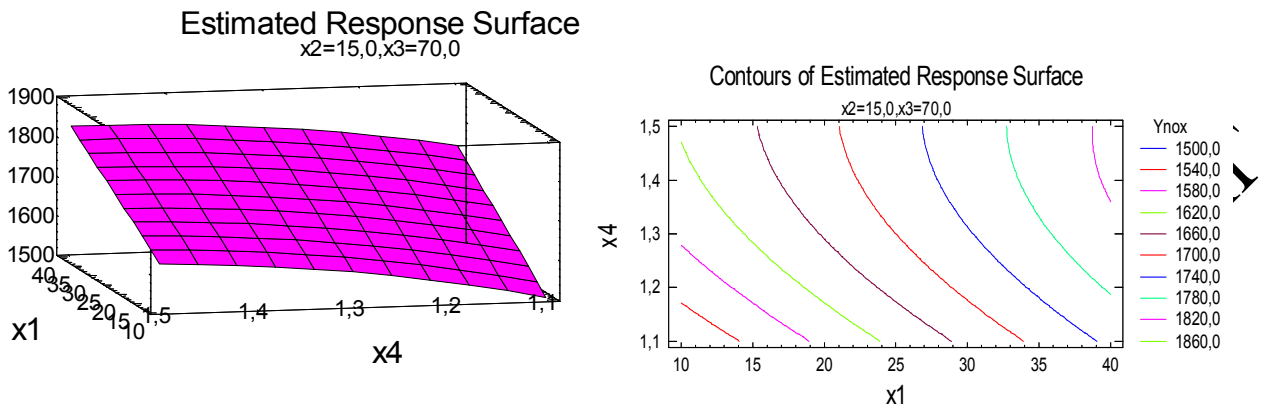


Рис.7.17. Залежність температури факелу від досліджуваних факторів

Найбільшого впливу на температуру горіння емульсії чинить фактор X_1 – вміст диспергованої води у мазуті. Присутність води, звичайно знизить температуру горіння, а також інтенсифікує процеси окислення.

У краплі емульсії, що зійшла з форсуночного пристрою, міститься кілька тисяч мікрокрапель води. Тому у високотемпературній зоні камери згорання крапля емульсії вибухає і відбувається вторинне диспергування палива. Чим більше дрібних крапель в емульсії, тим помітніше цей ефект. В результаті таких мікробибухів у топці виникають турбулентні пульсації і збільшується число елементарних крапель палива. Завдяки цьому факел збільшується в об'ємі, вирівнюється температурне поле в топці камери горіння при збільшенні середньої температури в топці; підвищується світність факела, через збільшення поверхні випромінювання, що ми і спостерігали на рис.7.10, 7.11.

Отже, отримати необхідну температуру полум'я можна забезпечивши певний рівень значень факторів: кількості емульгованої води (дисперсність); температуру емульсії і коефіцієнт надлишку повітря.

7.4.9. Оптимізація параметрів підсвітки факелу. Оскільки регресивні залежності, отримані вище, для всіх показників виявилися адекватними, то їх можна використовувати для управління процесом спалювання водо-мазутної емульсії з метою його оптимізації. За функцію мети прийнята температура горіння, кількість NO_x включено в обмеження. В результаті отримана оптимізаційна модель згоряння ВМЕ з максимальною прогнозованою температурою.

Для оптимізації та спільного вирішення регресійних рівнянь необхідно узагальнити залежні аргументи: привести у вигляді функцій Y_i від однакових змінних X_i .

Таким чином, отримаємо систему рівнянь для визначення оптимальних умов горіння:

$$\begin{cases} \max Y_t = 172,43 + 19,05 \cdot X_1 + 4,18 \cdot X_2 + 5,15 \cdot X_3 + 9,19 \cdot X_4 + \\ \quad + 2 \cdot X_3^2 - 3,8 \cdot X_4^2 \\ Y_{\text{NO}_x}: 331,771 + 13,5 \cdot X_1 - 2,895 \cdot X_2 + 7,79 \cdot X_4 + 4,43 \cdot X_1^2 - \\ \quad - 6,29 \cdot X_1 \cdot X_4 \leq 800. \end{cases} \quad (7.12)$$

Чисельні значення обмежень прийняті після підсумовування середніх величин з інтервалами розсіювання значень аргументу.

З огляду на прийняті допущення, функція Лагранжа:

$$L = Y_1 + \lambda_1 (Y_2 + X_5 - 800). \quad (7.13)$$

Для визначення оптимальних значень X_i отримана система рівнянь:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial L}{\partial X_1} = 19,05 + \lambda \cdot 13,5 + \lambda \cdot 8,86 \cdot X_1 - \lambda \cdot 6,29 \cdot X_4; \\ \frac{\partial L}{\partial X_2} = 4,18 - \lambda \cdot 2,895 - \lambda \cdot 4 \cdot X_2; \\ \frac{\partial L}{\partial X_3} = 5,15 + 4 \cdot X_3; \\ \frac{\partial L}{\partial X_4} = 9,19 - 7,6 \cdot X_4 + \lambda \cdot 7,79 \cdot X_4 - \lambda \cdot 6,29 \cdot X_1; \\ \frac{\partial L}{\partial X_5} = \lambda. \end{array} \right. \quad (7.14)$$

При розв'язанні рівнянь (7.14) отримані стаціонарні точки функції Лагранжа в кодованих значеннях змінних X_i . Точковий прогноз показників за отриманими моделям дозволяє визначити оптимальні значення керуючих факторів процесу горіння. Оптимальні значення факторів: $X_1 = 17 \%$; $X_2 = 16 \%$; $X_3 = 70 \text{ }^\circ\text{C}$; $X_4 = 1,5$. Саме при цих значеннях досліджуваних параметрів досягається найбільша світимість підсвітлюючого факелу при мінімальному утворенні окислів азоту та сажі.

7.5. Прогнозування екологічної ситуації на найближчі роки після впровадження запропонованих технічних рішень щодо покращення екологічного стану Галицького району

В зонах впливу об'єкту (БуТЕС) формуються несприятливі екологічні умови, які пов'язані із забрудненням атмосферного повітря, ґрунтів, поверхневих та підґрунтових вод Галицького району. Зола завдяки своїм фізико-хімічним характеристикам є причиною утворення підвищеної задираності повітря в зазначеному районі.

Узагальнення досліджень проведених на забруднених територіях показало, що основними забруднювачами атмосферного повітря, які перевищують ГДК є SO_x , NO_x та пил золи-виносу з труб та золовідвалів.

Карта розсіювання шкідливих речовин із труб БуТЕС після встановлення системи очистки з зазначеною ефективністю представлена на рис.7.18.

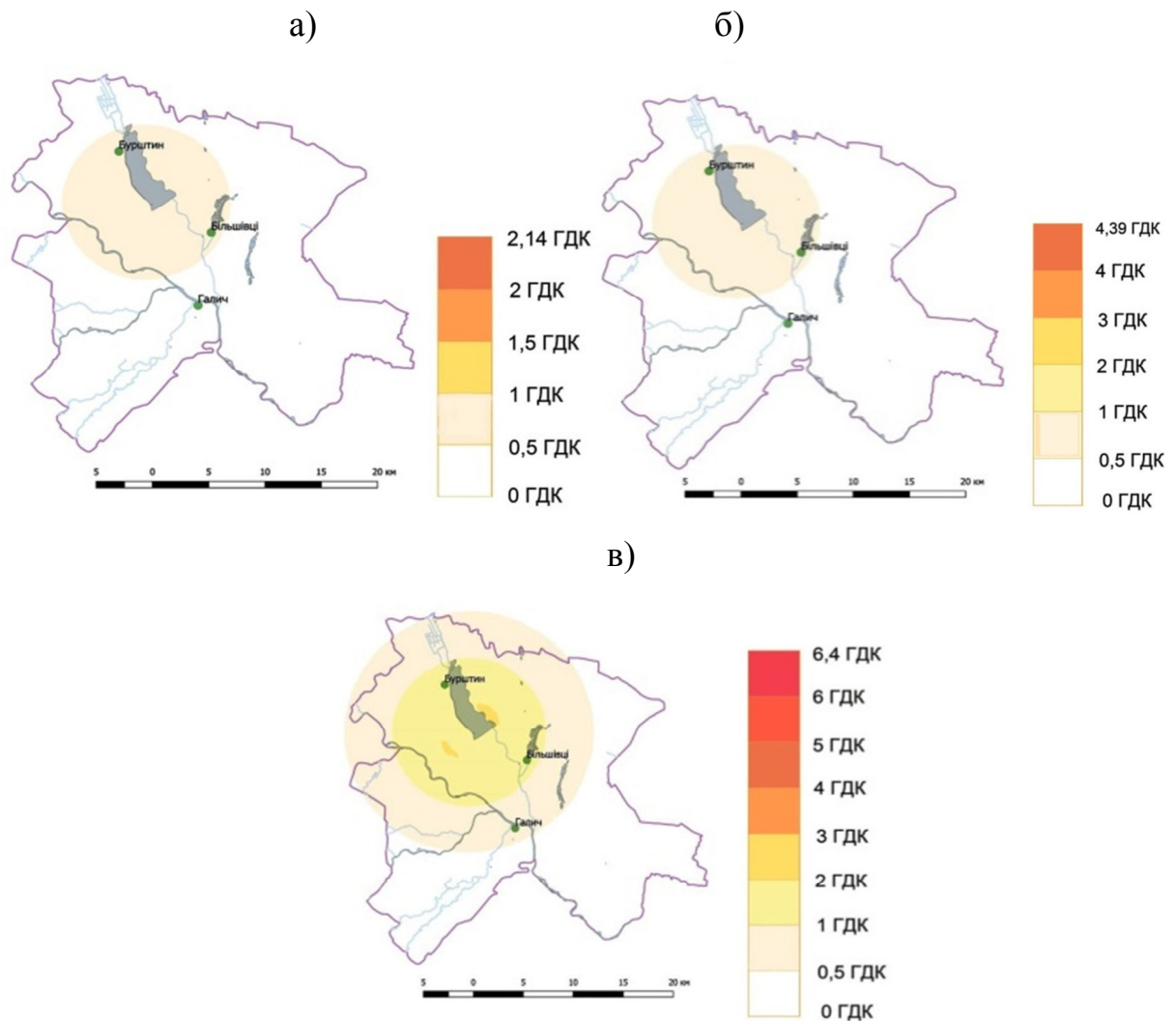


Рис. 7.18. Прогнозна зміна концентрації шкідливих викидів після встановлення системи очистки:

- КОН**
- а) NO_2 ;
 - б) SO_2 ;
 - в) група сумарній

Кількість викидів забруднювальних речовин із труб перерахована на зазначену ступінь очистки димових газів. Із розрахункових даних випливає, що концентрація шкідливих викидів навколо БуТЕС знаходиться в межах ГДК.

Винятком є концентрація групи сумачій з урахуванням пиління золівідвалів. Комплексний вплив дії усіх джерел забруднення дає перевищення ГДК лише безпосередньо на золівідвалах. Тому їх необхідно рекультивувати. Вже після рекультивації 60 % території золівідвалів прогнозні викиди можуть бути в межах ГДК (рис.7.18 – 7.21).

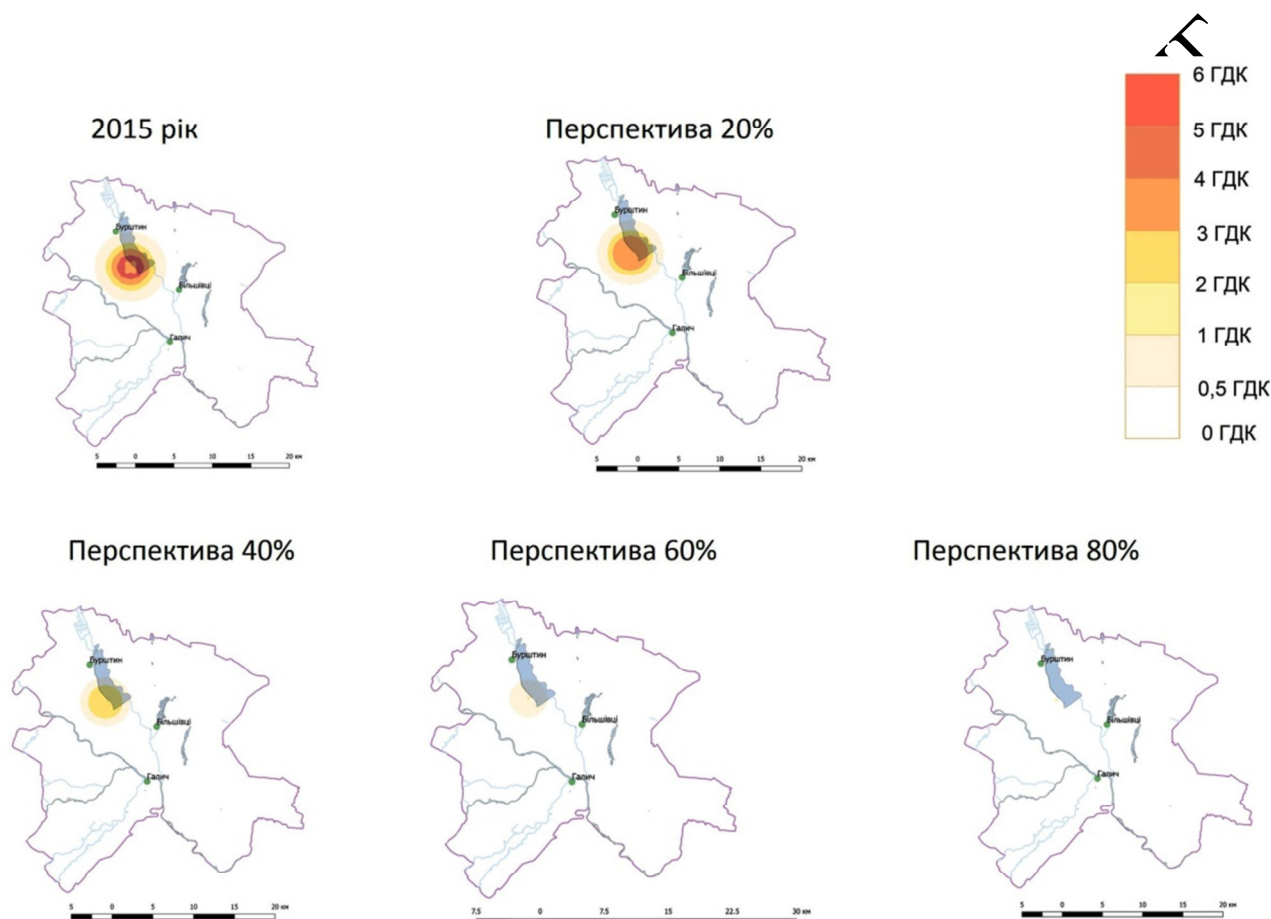


Рис. 7.19. Прогнозна зміна концентрації шкідливих викидів після рекультивації золівідвалу № 1 (20 %; 40 %; 60 %; 80 %; 100 % – відсоток рекультивованої площі золівідвалу)

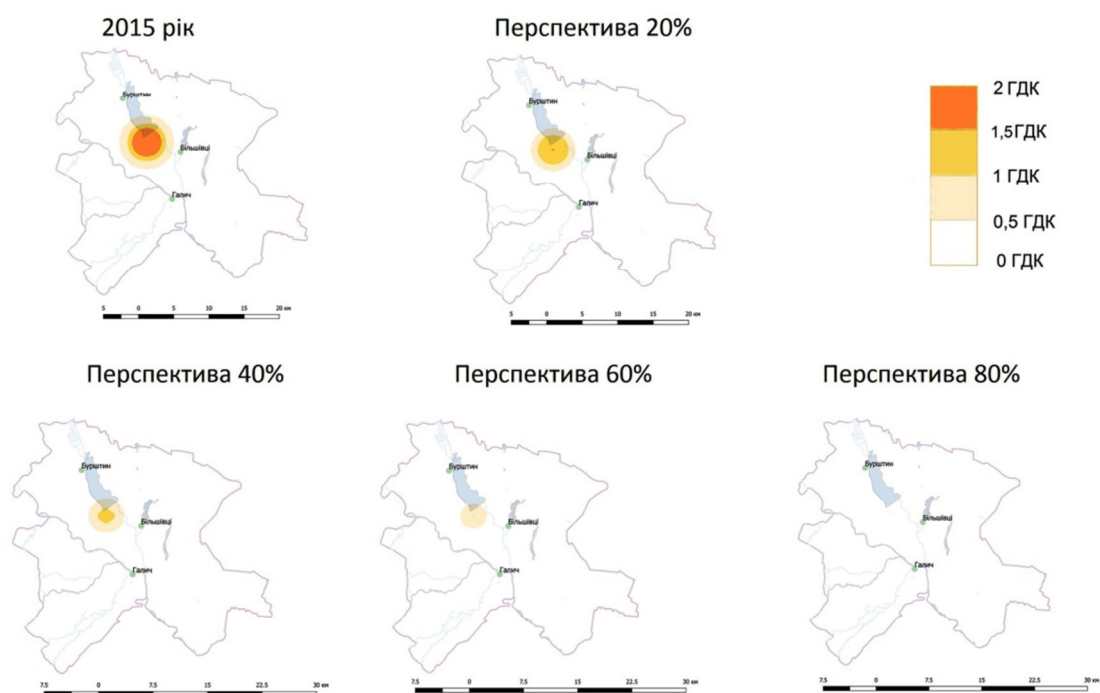


Рис. 7.20. Прогнозна зміна концентрації шкідливих викидів після рекультивації золовідвалу № 2 (20 %; 40 %; 60 %; 80 %; 100 % – відсоток рекультивованої площі золовідвалу)

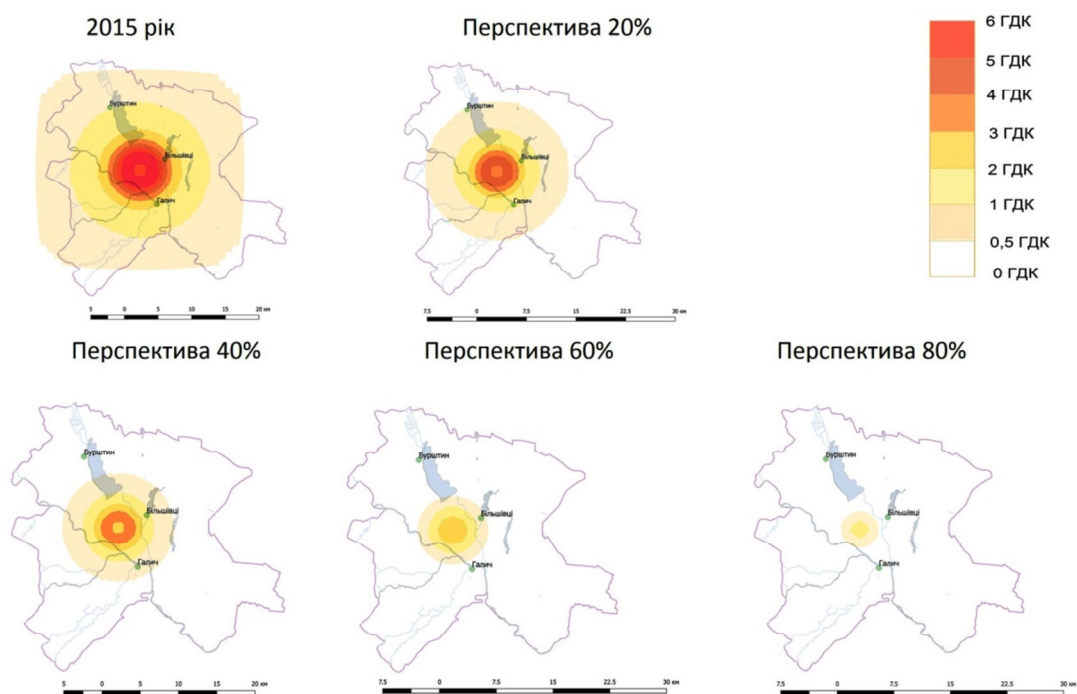


Рис. 7.21. Прогнозна зміна концентрації шкідливих викидів після рекультивації золовідвалу № 3 (20 %; 40 %; 60 %; 80 %; 100 % – відсоток рекультивованої площі золовідвалу)

Динаміка зміни концентрації пилу неорганічного, який містить SiO_2 (силіцій(IV) оксид) у %: 70 – 20 (ш.ц.) у приземному шарі атмосфери з урахуванням усіх джерел забруднень показана на рис. 7.22. – 7.24 (джерело – золовідвали №1, 2, 3, труби ТЕС).

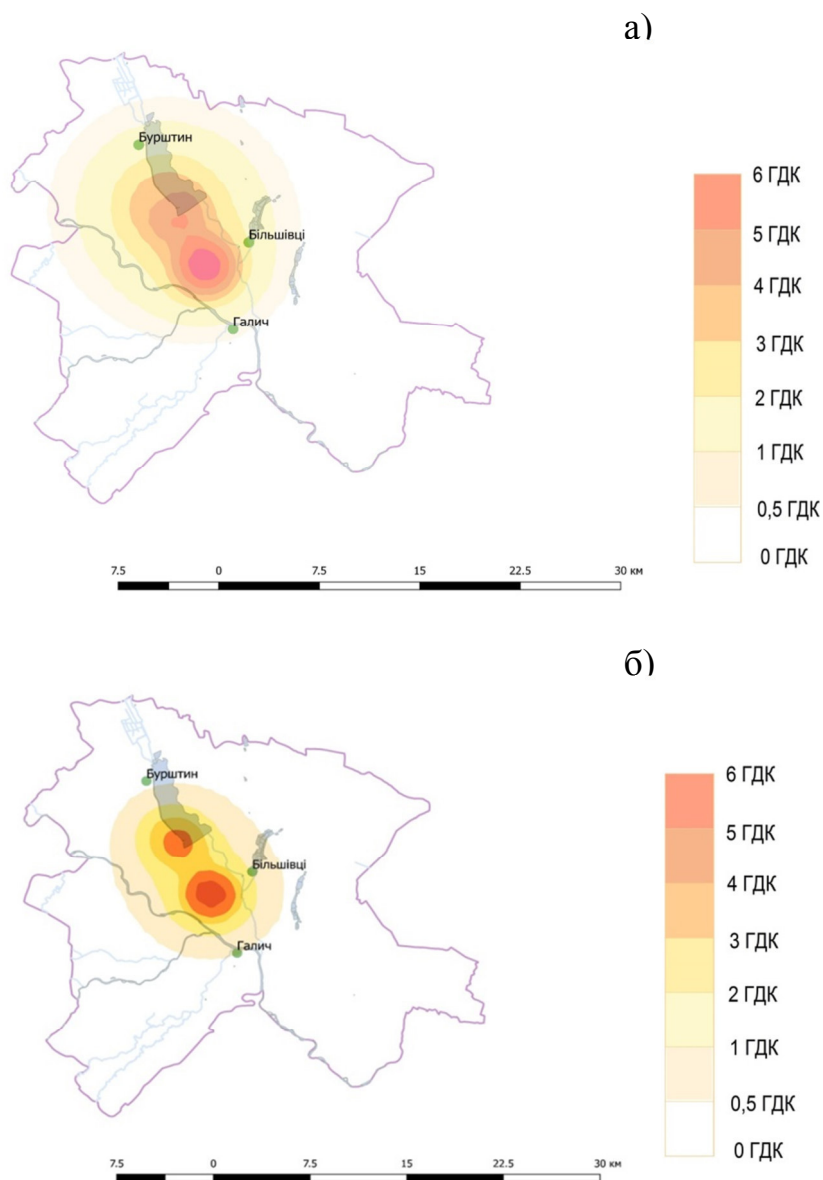
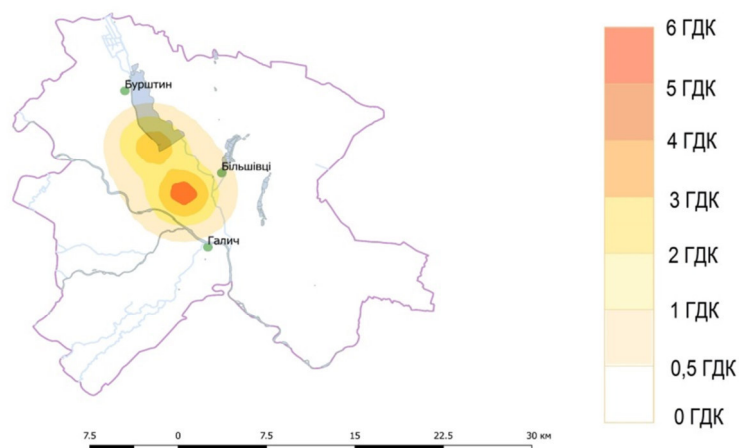


Рис. 7.22. Динаміка зміни концентрації пилу неорганічного, який містить SiO_2 (силіцій(IV) оксид) у приземному шарі атмосфери (джерело – золовідвали №1, 2, 3, труби ТЕС):

а) дійсний стан (2015 р);

б) прогноз при рекультивації 20 % площі золовідвалів

а)



б)

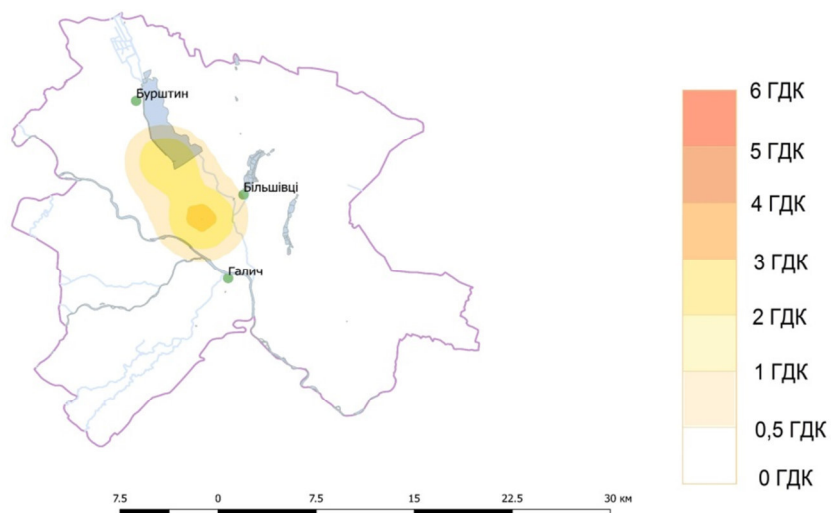


Рис. 7.23. Динаміка зміни концентрації пилу неорганічного, який містить SiO_2 (силіцій(IV) оксид) у приземному шарі атмосфери (джерело – золовідвали №1, 2, 3, труби ТЕС):

а) при рекультивації 40 % площі золовідвалів;

б) при рекультивації 60 % площі золовідвалів

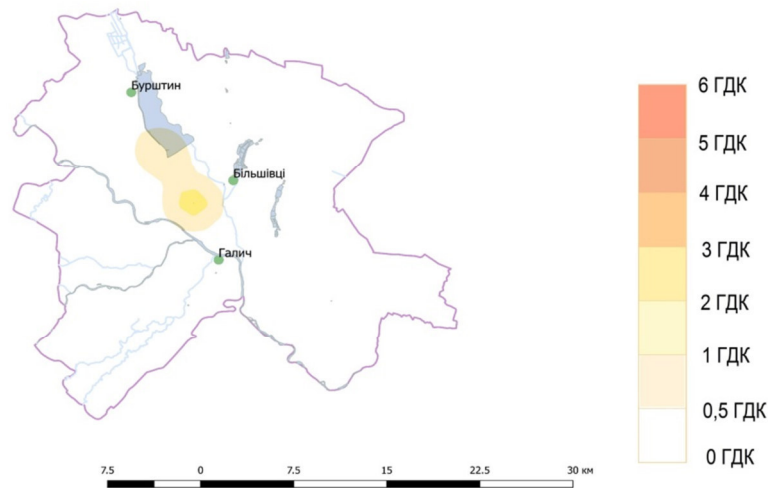


Рис. 7.24. Динаміка зміни концентрації пилу неорганічного, який містить SiO₂ (силіцій(IV) оксид) у приземному шарі атмосфери (джерело – золовідвали № 1, 2, 3, труби ТЕС) при рекультивації 80 % площі золовідвалів

Як ми бачимо на розрахункових схемах, при умові 80 %-ї рекультивації поверхонь золовідвалів та впровадженні запропонованих технічних рішень, ГДК шкідливих речовин на території навколо БуТЕС буде знаходитися в межах норми.

Комплексна оцінка шкідливих викидів БуТЕС, пропозиції щодо зменшення об'єму викидів, аналіз та прогнозування зміни екологічної ситуації навколо джерела забруднення дають можливість планово і передбачувано реалізувати запропоновані заходи.

7.6 Практичні рекомендації щодо зменшення техногенного навантаження на довкілля тепловими електростанціями (на прикладі БуТЕС)

Золовідвали є джерелом забруднення водного та повітряного басейнів. Потенційно можлива маса пилу, яка розсіюється в атмосферу з поверхні золосховища складає 212,8 т/рік, об'єм інфільтраційних вод через золовідвали - 620000 м³/рік. За результатами розрахунків, які отримані від заходів, що

проводилися з метою усунення екологічних наслідків забруднення оточуючого середовища, ми прийшли до висновку про проведення консервації об'єкта.

Золовідвали за своїм хімічним складом містять незначні залишки азоту, фосфору, калію та інших компонентів, яких недостатньо для живлення рослин, тому насіння погано приживається на таких ґрунтах і природне заростання відбувається дуже повільно. Ще однією перешкодою для самозаростання об'єкту є нестійкий водний режим ґрунту, а також вивітрювання ґрунтів. В умовах сильних вітрів з ґрунту може виноситися насіння трав'янистих рослин; засипання золою молодих паростків, що призводить до загибелі рослин. У суху посушливу погоду вітри можуть виносити із золівідвалів навіть дворічні рослини. З метою усунення цих явищ можна запропонувати заходи, які будуть сприяти поновленню флори на забруднених землях техногенними відходами.

Додавання зневодненого активного мулу до золи дозволить отримати ґрунт з новими властивостями: збагачений живильними речовинами, стійкий до вітрової ерозії, здатний утримувати воду. В результаті зменшиться коефіцієнт фільтрації води, покращиться родючість субстрату і створяться сприятливі умови для активного росту рослин.

Враховуючи наші аналітичні дослідження та опубліковані матеріали [199 – 209] пропонується формувати гумусовий горизонт на поверхні золівідвалу із компонентів золи та мулу в співвідношенні 70 : 30 відповідно. Гумусовий шар суміші золи та мулу вкладають на прошарок висотою до 1 м, який виготовляють шляхом намивання глиняної пульпи або бентонітової глини на поверхню золівідвалу. Верхній шар гумусового горизонту засівають багаторічними трав'янистими культурами.

Перевагами такого технічного рішення є утримання вологи в проміжку між шаром гумусового ґрунту та водоутримуючим прошарком глиняної пульпи або бентонітової глини, що сприятиме живленню вологою коріння рослин в посушливий період року та закріпленню рослини.

За результатами аналізу робіт [201, 210, 245] можна зробити висновок, що переважна маса важких металів утримується коріннями рослин, а інша частина

розповсюджується в надземну масу (стебло, листя). Активність поглинання рослинами важких металів з ґрунту залежить від її фази росту та розвитку. Здатність накопичувати важкі метали залежить від біологічних та екологічних властивостей рослин [210, 250, 252, 253]:

- внаслідок тривалого періоду повного розвитку та визрівання виду більше в органах рослин буде накопичуватися важких металів;
- чим глибше коріння проходить в ґрунт, тим менше рослина поглинає важких металів (але це не відноситься до золовідвалів);
- при підвищеному споживанні води у фітомасі рослин спостерігається підвищені концентрації металів (виключення купрум, кадмій та плумбум).

За результатами досліджень табл. 7.13 можна зробити висновок: на третій рік життя рослини вміст важких металів у надземній фітомасі зменшується. Основна їх частина утримується коріннями рослин. Можна припустити: утворення комплексних сполук металів з органічними речовинами ґрунту сприятиме виведенню надлишкових мас металів рослинами із верхніх шарів ґрунту.

Таблиця 7.13

Коефіцієнт біологічного поглинання [209, 251, 252]

Матеріал	Cu	Zn	Pb	Cr	Cd
Газонна трава (80% золи +20% мулу)	0,155/1,88	0,36/3,61	0,08/1,33	0,18/4,44	0,57/1,26
Газонна трава (100% зола)	0,09/0,47	4,1/4,6	0,08/0,08	0,22/1,325	0,014/0,008

На рис. 7.25 представлена схема матеріального балансу золовідвалу після природоохоронних заходів, що запропоновані в даній дисертаційній роботі.

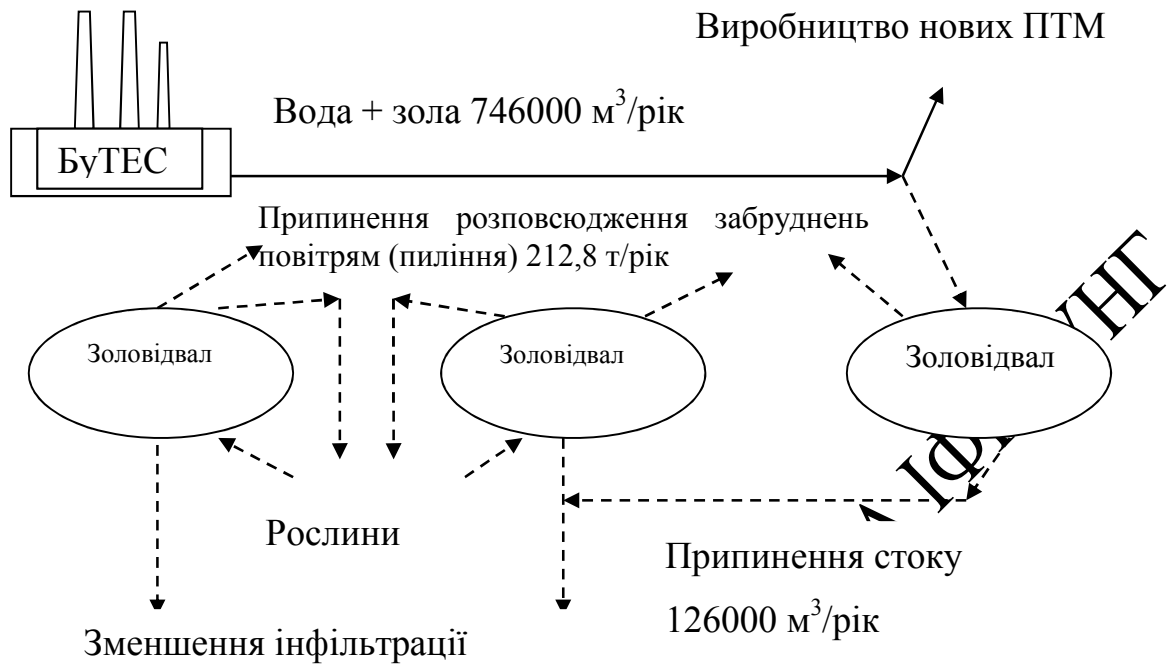


Рис. 7.25. Схема матеріального балансу золовідвалів після природоохоронних заходів, що запропоновані у даній дисертаційній роботі

Результати виконаних досліджень стану природного середовища навколо об'єкту БуТЕС дозволили визначити та оцінити рівень забруднень довкілля, а також встановити напрямки змін в екосистемі і спрогнозувати їх розвиток.

На основі виконаних теоретичних та експериментальні досліджень запропоновано наступні пропозиції щодо зменшення техногенного навантаження на довкілля тепловими електричними станціями на прикладі Бурштинської ТЕС (рис. 7.24).

1. На гідравлічний транспорт золи на Бурштинській ТЕС використовується $746000 \text{ м}^3/\text{рік}$ води. Вода формує потужний сток $126000 \text{ м}^3/\text{рік}$ та збільшує об'єм інфільтрації до $620000 \text{ м}^3/\text{рік}$, завдяки чому розповсюджуються хімічні забруднення у довкілля БуТЕС, як це було показано вище.

Тому перший крок до зменшення техногенного навантаження – використання золи сухого відбору в технології виробництва нових пористих теплоізоляційних матеріалів, як це було обґрунтовано практично і теоретично у відповідних розділах дисертаційної роботи. Застосування даного рішення дозволить відмовитися від гідротранспорту золи, знизити кількість забруднюючих викидів в атмосферу. Разом з тим буде ліквідовано процеси інфільтрації забрудненої води через золовідвал у ґрунтові води, зменшаться об'єми стічних вод та відповідно, покращиться стан водогосподарського комплексу Галицького району. Кількісні показники запропонованих рішень представлено на екологічних картах (рис. 7.18 – 7.23).

2. Проведення рекультивації золовідвалів за запропонованою технологією призведе до припинення вітрової ерозії (пиління) через що виноситься 212,8 т/рік забруднювачів разом з золою.

3. Використання золи із золовідвалів у виробництві газобетонних конструкцій (7 розділ дисертаційної роботи). В результаті реалізації такого рішення скорочуються накопичення золи у золосховищах, крім того це надасть можливість зменшити витрати цементу до 50 % в технологіях виробництва газобетону.

Отже реалізація даного проекту дозволить ліквідувати забруднення довкілля техногенними відходами: пиління золовідвалів (212,8 т/рік); інфільтрацію води – 620000 м³/рік; забрудненого стоку 126000 м³/рік, а також уникнути потреби у воді – 746000 м³/рік.

Висновки до розділу 7

1. Головна мета дисертаційного дослідження – зменшення техногенного навантаження на довкілля реалізується шляхом використання золи в технології виробництва пористих теплоізоляційних матеріалів. З іншого боку, зола «мокрого відбору» у золівідстійниках може бути частково, або з часом повністю використана в будівництві, як це обгрунтовано у даному розділі. Частина золівідвалів повинна бути законсервована.

2. Встановлено, що у золоцементних системах БуТЕС в присутності добавки NaCl прискорюється гідратація вільного оксиду кальцію і вихідних клінкерних мінералів цементу та золи із золівідвалів.

3. Використання золи в технології неавтоклавного газобетону дозволяє знизити оптимальну кількість води замішування в середньому на 7 – 8 % і при цьому збільшити висоту спучування на 20 % у порівнянні з цементно-піщаним газобетоном. Застосування добавок NaCl й Na₂SO₄ додатково збільшує висоту спучування за рахунок інтенсифікації процесів газовиділення.

6. Встановлено, що застосування золи дозволяє збільшити міцність на 90 % (через 10 годин твердіння) і ранню (через 1 добу) в середньому в 3 рази у порівнянні з цементно-піщаним газобетоном. Добавки NaCl і Na₂SO₄ призводять до скорочення часу досягнення необхідної міцності на 10 – 25% у порівнянні з цементно-піщаним газобетоном (через 10 годин).

7. Запропоновані технології для зменшення кількості викидів NO_x, SO_x, твердих частинок золи у продуктах згоряння шляхом зміни режиму спалювання пилувугільної суміші та емульгуванням мазуту у підсвітлюючому факелі.

8. Матеріали даного розділу опубліковані автором в роботах [81, 82, 150, 159, 247, 248].

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі представлено теоретичне узагальнення нового рішення наукової та важливої прикладної проблеми екології та енергетики - утилізації твердих промислових відходів теплових електричних станцій шляхом створення інноваційних пористих теплоізоляційних матеріалів (на прикладі Бурштинської ТЕС).

1. Екологічні обстеження довкілля Галицького району дозволили визначити якісний та кількісний вплив відходів Бурштинської ТЕС на екологічний стан довкілля та здоров'я населення; запропонувати нові технології утилізації золошлакових відходів БуТЕС. В результаті реалізації даних технологій вирішується проблема накопичення золи в існуючих золовідвалах за рахунок її використання у виробництві бетонних конструкцій і виробництві нових ефективних пористих теплоізоляційних матеріалів.

2. Запропоновані і експериментально обґрунтовані технології утилізації золи шляхом створення нових ПТМ, оптимізовано їх склад і технологічні режими, визначено теплофізичні й механічні властивості нових матеріалів, а також встановлено взаємозв'язок між ними. Це дозволило на новому експериментальному підґрунті створити теоретичні основи енергообміну в замкнених пористих системах, наукову концепцію керованого формування пористої структури нових матеріалів на основі Бурштинської золи з прогнозованими теплофізичними характеристиками.

3. За допомогою диференційно-термічного аналізу досліджено основні фізико-хімічні процеси, що відбуваються в золі БуТЕС при її зберіганні та впливі на неї вологи й температур. Досліджено закономірності реалізації фізико-хімічних процесів в сировинних сумішах на основі золи БуТЕС під час її гідратації, спучування, кристалізації та твердіння. Оптимізовані параметри технологічного впливу на зазначені процеси. Отримані результати використані в запропонованих технологіях утилізації золи.

4. Виконано дослідження впливу складу золи на процеси гідратації цементних компонентів, встановлено кількісні характеристики цього впливу. На основі отриманих даних розроблено пропозиції щодо часткового заміщення золою цементу у складі газобетону. Оптимізовано сировинний склад газобетону на основі золи, досліджено кінетичні характеристики процесів твердіння. Встановлено, що додавання в газобетонну суміш хімічних сполук NaCl та Na_2SO_4 прискорює процеси гідратації кальцію та твердіння.

5. Запропоновано технологію рекультивації золовідвалів, реалізація якої дозволить вирішити ряд екологічних проблем регіону: ліквідувати розповсюдження забруднень повітрям 212,8 т/рік; знизити забруднення гідросфери ($726000 \text{ м}^3/\text{рік}$) та атмосфери; оздоровлення санітарної та екологічної ситуації в районі.

6. На основі виконаних досліджень розроблено матеріальні баланси золосховищ, які характеризують екологічний стан регіону до і після реалізації запропонованих в дисертаційній роботі технічних рішень. Деякі з цих рішень впроваджені у виробництво з загальним економічним ефектом 3 млн. 487 тис. грн на рік. Реалізація результатів дисертаційної роботи дозволить не тільки значно збільшити економічний ефект, але і вирішити проблему техногенного навантаження на екологію Галицького району, а також отримати нові ефективні теплоізоляційні матеріали.

КОШЛАК ГАННА ВОЛОДИМИРІВНА ІФНТУНІ

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Карта-схема електроенергетики України [Електронний ресурс]. - Режим доступу: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/f/f4/>
2. Енергетична стратегія України на період до 2030 р., схвалена розпорядженням Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 № 1071 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://mpe.kmu.gov.ua/minugol/control/uk/doccatalog/>
3. Черноусенко О.Ю. Стан енергетики України та результати модернізації енергоблоків ТЕС / О.Ю. Черноусенко // Проблеми загальної енергетики. - 2014. - Вип. 4 (39). – С. 20-28.
4. Звіт ДП «НЕК «Укренерго» про результати діяльності за 2013 р. – К.: ДП «НЕК «Укренерго», 2014. – 698 с.
5. Портал ДТЭК. ДТЭК Бурштынська ТЭС: подготовка к работе в условиях европейского энергорынка. [Электронный ресурс]. – Доступный с <http://www.portal.dtek.com>
6. ГП Национальная энергетическая кампания Укрэнерго: традиции профессионализма и надежности [Электронный ресурс]. – К.: NELSON.ua, 2015. – Режим доступа: <http://www.cigre.org.ua>.
7. ДТЭК 2014 интегрированный отчет / <http://www.dtek.com/library/file/dtek-ar2014-ru.PDF>
8. Савицький О. Спадок ери динозаврів. Огляд теплової енергетики України / О. Савицький; ред. О. Місун. – Київ: Національний екологічний центр України, 2014. – 32с.
9. Мисак Й.С. Проблеми спалювання низькосортного палива в котельних установках / Й.С. Мисак, Т.Ю. Кравець, В.К. Матусевич, П.Й. Омеляновський // Науково-технічний збірник конференції “Сталий розвиток міст. Проблеми та перспективи енерго-, ресурсозбереження житлово-комунального господарства”. – 2003. – №49. – С.47 - 51.

10. Мисак Й.С. Вплив якості палива на техніко-економічні показники котельних установок теплових електростанцій / Й.С. Мисак, Я.Ф. Івасик, Т.Ю. Кравець // Вісник НУ “Львівська політехніка“. Теплоенергетика. Інженерія довкілля. Автоматизація. – 2000. – №404. – С. 89 - 96.

11. Гелетій З. Економічна ефективність використання низькоякісного твердого палива західного регіону України для виробництва електроенергії / З. Гелетій, А. Росколупа, Й. Мисак, Т. Кравець // Вісник НУ “Львівська політехніка“. Теплоенергетика. Інженерія довкілля. Автоматизація. – 2002. – №460. – С. 123 - 127.

12. Гольшев Л.В. Влияние качества твёрдого топлива на ограничение номинальной мощности энергоблока / Л.В. Гольшев, Й.С. Мисак, Г.А. Довголетес, А.П. Сиденко, Т.Ю. Кравець // Теплоенергетика. – 2001. – №7. – С. 19-22.

13. Пат.79202 UA, МПК F23D1/00. Спосіб підготовки до спалювання твердого пилоподібного палива / Л.В. Голишев, Й.С. Мисак, І.П. Винницький, О.В. Климчук, Я.Ф. Івасик, А.К. Ільницький, Т.Ю. Кравець. – №a200509609; заявл.13.10.2005р.; опубл.25.05.2007., Бюл. №7.– 2с.

14. Пат. 80868 UA, МПК F23K3/00. Пилосистема / Л.В. Голишев, Й.С. Мисак, А.К. Ільницький, М.В. Клуб, Я.Ф. Івасик, Т.Ю. Кравець. – №a200509625; заявл. 13.10.2005р.; опубл.12.11.2007.–2с.

15. Пат. 73881 UA, F23K1/00. Пилосистема маневреного котла / Й.С. Мисак, Т.Ю. Кравець, М.В. Клуб, І.П. Винницький, М.П. Кузик. - №2004021422; заявл.27.02.2004р.; опубл.15.09.2005., Бюл. №9.-2с.

16. Мальований М.С. Аналіз та систематизація існуючих методів оцінювання ступеня екологічної небезпеки / М.С. Мальований, В.М. Шмандій, О.В. Харламова, Л.І. Челядин, Г.В. Сакалова // Екологічна безпека. – 2013. – №1. – С.37-44.

17. Шмандій В.М. Аналіз забруднення атмосферного повітря шкідливими речовинами в промисловому регіоні / В. М. Шмандій, О. С. Бабяк, І. А. Ядвейчук // Сб. научных трудов «Защита окружающей среды от техногенного воздействия». – 1997. – С 38-48.

18. Пендерецький О. Екологія Галицького району / О. Пендерецький. – Івано-Франківськ: Нова Зоря, 2004. – 198с.

19. Екологічний паспорт Івано-Франківської області. - Івано-Франківськ: Департамент екології та природних ресурсів Івано-Франківської облдержадміністрації, 2015р. – 150 с.

20. Екологічний паспорт Івано-Франківської області. - Івано-Франківськ: Департамент екології та природних ресурсів Івано-Франківської облдержадміністрації, 2014р. – 124 с.

21. Екологічний паспорт Івано-Франківської області. - Івано-Франківськ: Департамент екології та природних ресурсів Івано-Франківської облдержадміністрації, 2010 р. – 126 с.

22. Зелена книга. Зменшення шкідливих викидів у тепловій електроенергетиці України через виконання вимог Європейського енергетичного співтовариства. – Київ: Міжнародний центр перспективних досліджень, 2011. – 43с.

23. Mandryk O. Contamination of soils with heavy metals in the industrialized region of Western Ukraine: Western Podole Upland // O. Mandryk, K. Radlovska. – Geomatics and environmental engineering. – Krakow: AGH University of science and technology. - 2013. – Quarterly. – Vol. 7. – (No.1). – P. 75-82.

24. Міщенко Л. В. Геоекологічний аудит техногенного впливу на довкілля та здоров'я населення (на прикладі регіону Покуття) : автореф. дисертації на здоб. наук. ступ. канд. географ. наук.: спец. 11.00.01 «Конструктивна географія» / Л. В. Міщенко. – Чернівці, 2003. – 20 с.

25. Гловин Н. М. Оцінка впливу рухомих форм важких металів Pb, Cu, Ni, Cd, Zn на якість підґрунтових вод за допомогою фізико-хімічних методів аналізу / Н. М. Гловин // Наук. зап. Терноп. нац. пед. ун-ту. – 2013. – №20. –

C.33-36.

26. Brody M. Developing Risk-Based Priorities for Reducing Air Pollution in Urban Settings in Ukraine / M. Brody, J. Caldwell, A. Golub // Journal of Toxicology and Environmental Health. – 2005. – V. 68. – № 9. – P. 356–357.

27. Шмандій В. М. Алгоритм розрахунку техногенного навантаження від викидів забруднюючих речовин в атмосферу / В. М. Шмандій, Д. Л. Пляцук, Л. Л. Гурець // ScienceRise. – 2015. – Т.5. – Выпуск № 2 (10). – С. 44-47.

28. Сплошной Б. Випробувальні майданчики для метрологічного забезпечення радіометричних вимірювань / Б. Сплошной, Д. Ганжа, О. Назаров // Вісник Львівського університету. – 2008. – №42. – С. 194-200.

29. Азроян Г. Н. Дослідження процесів вертикальної міграції іонів важких металів у золо- та шлаковідвалах Бурштинської ТЕС та їх осадження на карбонатах / Г. Н. Азроян, М. М. Орфанова, С. О. Думенко, Ю. А. Крикливий // Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування. – 2011. – № 2 (4). – С. 30–36.

30. Неспляк О.С. Екологічні особливості формування флори і рослинності золошлаковідвалів Бурштинської теплової електростанції та їх використання в рекультивациі: автореф. дисертації на здоб. наук. ступ. канд. біол. наук.: спец. 03.00.16 – екологія / О. С. Неспляк. – Дніпропетровськ, 2011. – 22 с.

31. Приходько М. М. Регіональні геоекологічні дослідження і раціональне природокористування (на прикладі Івано-Франківської області) / М. М. Приходько. – Івано-Франківськ : Фоліант, 2006. – 245 с.

32. Зорін Д. О. Створення геоінформаційної системи екологічного моніторингу Галицького району / Д. О. Зорін, Л. В. Міщенко // Екологічні проблеми регіонів України: наук. конф. студентів, магістрів і аспірантів, 25-26 травня 2005 р. : тези доп. – Одеса, 2005. – С. 60-61.

33. Барановський В. А. Екологічний атлас України / В. А. Барановський. – К. : Географіка, 2000 – 42 с.

34. Геоінформаційна система екологічної безпеки та екологічного аудиту територій. Система екологічного менеджмента ISO 14001 / [О. М. Адаменко,

Я. О. Адаменко, Л. В. Міщенко і ін.]. – Киев : Экологический аудит, 2005. –393 с.

35. Энтин З. Б. Зола ТЭС — сырье для цемента и бетона / З. Б. Энтин, Л. С. Нефедова, Н. В. Стржалковская // Цемент и его применение. –2012. –№ 2. – С. 40–46.

36. Дворкин Л.И. Эффективные цементно-золяные бетоны / О.Л. Дворкин, Ю.А. Корнейчук. – Ровно, 1998. – 195 с.

37. Венюа М. Цемент и бетоны в строительстве / М. Венюа.– М.: Стройиздат, 1980.– 415 с.

38. Элинзон М. П. Топливосодержащие отходы промышленности в производстве строительных материалов / М.П. Элинзон, С.Г. Васильков.– М. : Стройиздат, 1980.–234 с.

39. Иванов И.А. Легкие бетоны с применением зол электростанций / И.А. Иванов. –М.: Стройиздат, 1986.– 133с.

40. Галибина Е.А. Автоклавные строительные материалы из побочных отходов ТЭЦ / Е.А. Галибина. – Ленинград: Стройиздат, 1986. –128с.

41. Волженский А.В. Применение зол и топливных шлаков в производстве строительных материалов / А. В. Волженский, И. А. Иванов, Б. Н. Виноградов. –М.: Стройиздат, 1984. – 255с.

42. Золошлаковые материалы и золоотвалы / [Пантелеев В.Г., Мелентьев В.А., Добкин Э.П. и др.]; под ред. В.А.Мелентьева. – М.: Энергия, 1978, – 295с.

43. Ковальський В. П. Використання золи виносу ТЕС у будівельних матеріалах / В. П. Ковальський, О. С. Сідлак // Сучасні технології, матеріали і конструкції в будівництві.– Вінниця: УНІВЕРСУМ-Вінниця.–2014. –Том 16. – №1.– С.35-40.

44. Орфанова М. Н. Утилизация отходов производства методом механической активации веществ / М.Н. Орфанова, Р. Ю. Гложик, М. М. Орфанова, Г. П. Хотулев // Труды VIII научно-практической конференции “Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов”. – 2000.–Том 2.– С. 346–348.

45. Орфанова М. Н. Получение вяжущих наполнителей цемента из отходов производств / М.Н. Орфанова, Р. Ю. Гложик, М. М. Орфанова // Труды IX международной научно-технической конференции “Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов” (у 3-х томах).–2001.–Том 2.– С. 372-375.

46. Челядин Л.І. Ресурсоощадні технології утилізації золошлаків теплоелектростанції і шлаків водоочищення / Л.І. Челядин, В.Р. Хомич, П.В. Новосад, О.Р. Позняк // Науковий вісник НЛТУ України. – 2012. – Вип. 22.13. – С 81-87.

47. Бутт Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.

48. Рамачандран В. Наука о бетоне / В. Рамачандран, Р. Фельдман, Дж. Водуэн. – М.: Стройиздат, 1986. – 280 с.

49. Бабичев Г.Н. Зола и шлаки в производстве строительных материалов / Г.Н. Бабичев.- Киев: Будивельник.–1987.–136с.

50. Книгина Г.И. Современные физико-химические методы исследования строительных материалов / Г.И. Книгина, О.Н. Тацки, Э.А. Кучерова. – Новосибирск, 1981. – 82 с.

51. Горлов Ю.П. Технология теплоизоляционных материалов / Ю.П. Горлов, А.П. Меркин, А.А. Устенко. – М.: Стройиздат, 1980. – 399 с.

52. Пат. 27656 UA, МПК C04B14/00. Сировинна суміш для пористого теплоізоляційного матеріалу / Г.В. Кошлак, А.М. Павленко – № 2007 07203; заявл. 26.06.2007; опублік. 12.11.2007, Бюл. №18.– 6 с.

53. Пат. 25862 UA, МПК C04B14/00. Сировинна суміш для пористого теплоізоляційного матеріалу / Г.В. Кошлак, А.М. Павленко, І.Є. Соколовська. – № 200703899; Заявл. 10.04.2007; Опублік. 27.08.2007, Бюл. №13.– 6 с. іл.

54. Пат. 25527 UA, МПК C04B14/00. Спосіб одержання пористого теплоізоляційного матеріалу / Г.В. Кошлак, А.М. Павленко. – № 200703898; заявл. 10.04.2007; опублік. 10.08.2007, Бюл. №12.– 6 с. іл.

55. Пат. 26821 UA, МПК F26B17/10. Пристрій для отримання

гранульованого наповнювача теплоізоляційного матеріалу / А.М. Павленко, І.Є. Соколовська, Р.О. Клімов, Г.В. Кошлак – № 200705035; заявл. 07.05.2007; опублік. 10.10.2007, Бюл. №16. – 6 с. іл.

56. Пористі теплоізоляційні матеріали / [Е.Г. Братута, А.М. Павленко, А.В. Кошлак, О.В. Круглякова].– Харків: «Едена», 2010. – 105с.

57. Пат. 56699 UA, МПК С04В14/00. Спосіб одержання пористого теплоізоляційного матеріалу / Кошлак А.В., Павленко А.М.; заявник та патентовласник ДДТУ. – № 201008090; заявл. 29.06.2010; опублік. 25.01.2011, Бюл. №2.

58. Кошлак А.В. Особливості термічного спучення гідросилікатів / А.В. Кошлак // Сборник научных трудов «Национальная академия природоохранного и курортного строительства». – 2012. – Выпуск 43. – С.49 – 53 .

59. Павленко А.М. Производство пористого материала с прогнозируемыми теплофизическими характеристиками / А.М. Павленко, А.В. Кошлак // Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика. – 2011 – Выпуск 3. – С. 135-141.

60. Павленко А.М. Дослідження процесів термічного спучення гідросилікатів / А.М. Павленко, А.В. Кошлак, Ю.В. Ракочая // Сборник научных трудов Днепропетровского государственного технического университета. – 2011. – Выпуск 1(16) – С. 140-145.

61. Павленко А.М. Моделирование взаимосвязи технологических и структурных характеристик пористых теплоизоляционных материалов в процессе производства / А.М. Павленко, А.В. Кошлак, В.Е. Черниченко // Вестник Кременчугского государственного университета. – 2010. – № 1(60) Ч.1. – С. 104-108.

62. Павленко А.М. Оптимизация процесса производства пористых теплоизоляционных материалов / А.М. Павленко, А.В. Кошлак, В.Е. Черниченко // Вісник Кременчуцького державного університету.– №2.– 2010 (61) Ч.1.– С.30-33.

63. Жукова Р.С. Исследования продуктов взаимодействия глинистых

минералов с КОН / Р.С. Жукова, Н.Н. Круглицкий, В.Д. Глуховский // Неорганические материалы. – М: Изв. АН СССР, 1972. – Т.8. – №11.

64. Котельников, Д.Д. Глинистые минералы осадочных пород / Д.Д. Котельников, А.И. Конюхов. – М.: Недра, 1986. – 247с.

65. Красавин В.М. Зависимость вспучивания глин от газовыделения / В.М. Красавин // Строительные материалы. – 1979. - №7. - С.27-28.

66. Васильев Л.Л. Теплофизические свойства пористых материалов / Л.Л. Васильев, А.С. Танаева А.С. – Минск: Наука и техника, 1971. – 268 с.

67. Кауфман Б.Н. Теплопроводность строительных материалов / Б.Н. Кауфман. - М.: Государственное издательство литературы по строительству и архитектуре, 1955. – 161 с.

68. Теплопроводность твердых тел: справочник [ред. А.С. Охотин]. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 320 с.

69. Займан Дж. Электроны и фотоны. Теория явления переноса в твердых телах / Дж. Займан. – М.: Мир, 1962. – 418 с.

70. Карслоу Г. Теплопроводность твердых тел / Г. Карслоу, Д. Егер. – М.: Мир, 1974. – 486 с.

71. Афган Н.Х. Динамика паровых пузырей в растворах / Н.Х. Афган, Р.И. Нигматулин, Н.С. Косев, Ф.В. Нагиев // ТВТ. – 1989. – Т.27. – №3. – С.528-533.

72. Долинский А.А. Теоретическое обоснование принципа ДИВЭ. 1. Модель динамики одиночного парового пузырька / А.А. Долинский, Г.К. Иваницкий // Пром. теплотехника. – 1995. – Т.17. – №5. – С.3 – 29.

73. Долинский А.А. Применение интегрального метода для расчета температурного поля в окрестности осциллирующего парового пузырька / А.А. Долинский, Г.К. Иваницкий // Пром. теплотехника. – 2001. – Т.23. – №6. – С.5 – 9.

74. Павленко А.М. Закономерности вскипания эмульгированных жидкостей / А.М. Павленко, Б.И. Басок // Промышленная теплотехника. – 2004. – Т.26. – №1. – С.21-25.

75. Павленко А.М. Кинетика испарения в процессах гомогенизации / А.М. Павленко, Р.А. Климов, Б.И. Басок // Промышленная теплотехника. – 2006. – Т.28. – №6. – С.14-21.

76. Долинский А.А.. Теплофизические процессы в эмульсиях [Получение, использование, утилизация] / А.А. Долинский, А.М. Павленко, Б.И. Басок. – К.: Наукова думка, 2005. – 265 с.

77. Кошлак А.В. Динамика формирования пористой структуры / А.В. Кошлак // Сборник научных трудов. – Днепродзержинск: ДГТУ. – 2009. – Выпуск 9. – С. 122-126.

78. Хейфец Л.И. Многофазные процессы в пористых средах / Л.И. Хейфец, А.В. Неймарк. – М.: Химия, 1982. – 320с.

79. Pavlenko A. Dimensions of the nucleus agent pore former closed spherical pores / A. Pavlenko, Andrii Cheilytko // Актуальне zagadnienia energetyki, budownictwa i inżynierii środowiska. – 2016. – P. 75-83.

80. . Pavlenko A. Peculiarities of controlled forming of porous structure / . A. Pavlenko, H. Koshlak, B. Usenko // Metallurgical and Mining Industry. – 2014. – №6. – P. 92-95.

81. Szkarowski A. Hydrodynamika dyspersyjnego strumienia w komorach wirowych / A. Szkarowski, A. Pavlenko, H. Koshlak. – Koszalin: KTU, 2015. – 146p.

82. Крижанівський Є.І. Екологічні проблеми енергетики / Є.І. Крижанівський, Г.В. Кошлак // Нафтогазова енергетика. – 2016. – №2 (28). – С 80 -90.

83. Кошлак А.В. Влияние структуры пористых гидросиликатов на их теплопроводность / А.В. Кошлак // Сборник научных трудов Днепродзержинского государственного технического университета. – 2011. – Выпуск 1(16). – С. 150-153.

84. Манюк О.Р. Утилізація та ефективна переробка для промислових потреб золошлакових відходів Бурштинської ТЕС / О.Р. Манюк, М.І. Манюк, І.М. Мацалак, Н.В. Боднар, М.Ю. Голембйовська // II Міжнародна науково-

практична конференція «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво» 27-29 листопада 2014 року.– Шостка, 2014. – С. 68.

85. Горлов Ю.П. Лабораторный практикум по технологии теплоизоляционных материалов: [учеб. пособие для вузов строит. спец.] / Ю.П. Горлов.– М.: Высш. школа, 1982. – 239 с., ил.91.

86. Панов Є.М. Визначення теплопровідності твердих тіл за допомогою приладу ИТ-λ-400 [Електронний ресурс] / Є.М. Панов, Т.Б. Шилович.– К.: НТУУ «КПІ»; 2011. – 30 с.

87. КНД 211.1.0.009-94 Гідросфера. Відбір проб для визначення складу і властивостей стічних та технологічних вод. Основні положення.

88. Унифицированные методы исследования качества вод. – Ч. 1. – Т. 2. – М.: Секретариат СЭВ, 1983. – 127 с.

89. Активность, удельная активность и объемная активность гамма-излучающих радионуклидов в счетных образцах технологических и природных сред: МИ12-04-99. Методика утверждена в ГНПО «Метрология», 1999. – 50 с.

90. Хомутини Ю.В. Оптимизация отбора и измерений проб при радиоэкологическом мониторинге / Ю.В. Хомутини, В. А. Кашпаров, Е. И. Жебровская. – К.: УкрНИИСХР, 2001. – 160 с.

91. Ганжа Д. Д. Методика проведения гамма-съемки при радиологическом обследовании территорий / Д. Д. Ганжа, А. Б. Назаров, Б. Н. Сплошной // Сахаровские чтения 2006 г. Экологические проблемы XXI века: Материалы 6-й международ. науч. конф. Ч.2., 18–19 мая 2006 г., Минск, Республика Беларусь / [под ред. С.П. Кундаса, А.Е. Океанова, В.Г. Шевчука]. – Гомель: РНИУП «Институт радиологии», 2006. С. 26–29.

92. Кокубу И. Цементы с добавкой воды / И. Кокубу, Д. Ямада // Шестой Международный конгресс по химии цемента. – 1976.– Т.3. – С. 83- 94.

93. Poletini A. Chemical activation in view of MSWI bottom ash recycling in cement-based systems / A. Poletini, R. Pomi, E. Fortuna // J. Hazardous Mater. – 2009. – Vol. 162. – N 2-3. – P. 1292-1299.

94. Poon C. S. Activation of fly ash/cement systems using calcium sulfate

anhydrite (CaSO₄) / C.S. Poon, S.C. Kou, L. Lam, Z.S. Lin // Cem. And Concr. Res. – 2001. – Vol.31. – N6. – P.873-881.

95. Сергеев А. М. Использование в строительстве отходов энергетической промышленности / А.М. Сергеев. – К.: Будівельник, 1984.– 120с.

96. Аяпов У.А. Вяжущие и бетоны из минеральных отходов промышленности Казахстана / У.А. Аяпов, С.А. Архабаев, З.Б. Шорманова. – А.: Наука, 1982. – 164 с.

97. Братута Э.Г. Особенности теплопроводности пористого материала / Э.Г. Братута, А.В. Кошлак // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2014 (4) – С. 116-119.

98. Кошлак Г.В. Теплофізичні особливості формування пористої структури / Кошлак Г.В. – Харків: ХВ, 2015. –162с.

99. Pavlenko A. Design of processes of thermal bloating of silicates / A. Pavlenko, A. Koshlak / Metallurgical and Mining Industry.– 2015.– No1.– P. 118-123.

100. Павленко А.М. Моделирование процесса производства материала с прогнозируемой теплопроводностью / А.М. Павленко, А.В. Кошлак // Збірник матеріалів І Міжнародного конгресу «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування, 28-29 травня 2009р. – Львів: «Львівська політехніка», 2009. – С116-117.

101. Pavlenko A . Study of the formation of gasvapor in the liquid mixture / A. Pavlenko, H. Koshlak, A . Cheilytko, M . Nosov // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – 2/5 (82). – P. 58-65.

102. Дэниел К. Применение статистики в промышленном эксперименте / К. Дэниел. – М.: Мир, 1979. – 299 с

103. Сергеев П.В. Комп'ютерне моделювання технологічних процесів переробки корисних копалин / П.В. Сергеев, В.С. Білецький. – Мариупіль: “Східний видавничий дім”, 2016. – 119с.

104. Павленко А.М. Особенности расчета массообменных устройств для эмульсионных сред / А.М. Павленко, В.Е. Черниченко. – Днепропетровск:

Наука и образование, 1999. – 60 с.

105. Хартман К. Планирование эксперимента в исследовании технологических процес сов / К. Хартман, Э. Лецкий, В. Шефер. – М.: Мир, 1977. – 552 с.

106. Моисеев Н.Н. Методы оптимизации / Н.Н. Моисеев, Ю.П. Иванилов, Е.М. Столярова. – М.: Наука, 1978. – 352с.

107. Кошлак А.В. Особенности формирования теплофизических характеристик пористого материала / А.В. Кошлак // Сборник научных трудов Днепродзержинского государственного технического университета. – 2011. – Выпуск 2(17). – С. 205-210.

108. Павленко А.М. Уменьшение неоднородности при структурообразовании пористого материала как фактор улучшения теплофизических характеристик теплоизоляции / А.М. Павленко, А.А. Чейлытко, А.В. Кошлак // Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент: материалы 8^{-й} междунар. науч. конф., 18-20 июня 2012 г. – Караганда, 2012. – С.550-554.

109. Кошлак А. Влияние технологических параметров и структурных характеристик пористых гидросиликатов на их термостойкость / А. Кошлак // Сборник научных трудов Sword. – 2014. – Т.10, №1 – С. 27-32.

110. Павленко А.М. Исследование процессов термического вспучивания гидросиликатов / А.М. Павленко, Г.В.Кошлак // Труды 8^{-й} Международной научной конференции «Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент», межд. науч. конф., 18-20 июня 2012. – Казахстан: Караганда, с.78.

111. The special aspects energy and resource savings / [H. Koshlak, N. Zotsenko, Y. Vynnykov and other]; unde the general editorship A. Pavlenko // Production thermal insulation of porous matherial / H. Koshlak. – Oradea: University Press, 2015. – P. 164-193.

112. Pavlenko A. Mathematical modeling of the casting process in Comsol 3.5a package / A. Pavlenko, A. Koshlak // Metallurgical and Mining Industry. – 2015.– No1. – P. 132-140.

113. Pavlenko A. Production of porous material with projected thermophysical characteristics / A. Pavlenko, A.Koshlak // Metallurgical and Mining Industry. – 2015. – No1. – P. 123-128.

114. Ахназарова С.Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Высш. шк., 1985. – 327с.

115. Винарский М.С. Планирование эксперимента в технологических исследованиях / М.С. Винарский, М.В. Лурье. – Киев: Техника, 1975. – 168 с.

116. Хикс Ч. Основные принципы планирования эксперимента / Ч. Хикс; под ред. В. В. Налимова. – Москва: Мир, 1967. – 406 с.

117. Акулич И.Л. Задачи нелинейного программирования // Математическое программирование в примерах и задачах / И.Л. Акулич. – М.: Высшая школа, 1986. – 319 с.

118. Жадан В. Г. Метод модифицированной функции Лагранжа для задач многокритериальной оптимизации / В.Г. Жадан // Вычисл. матем. и матем. физ. – 1988. – Т 28. – № 11. – С.1603-1618.

119. Подиновский В. В. Парето-оптимальные решения многокритериальных задач // В. В. Подиновский, В. Д. Ногин. – М.: Наука, 1982. – 256 с.

120. Фиакко А. Нелинейное программирование. Методы последовательной безусловной минимизации // А. Фиакко, Г. Мак-Кормик. – М.: Мир, 1972. – 240с.

121. Налимов В.В. Теория эксперимента / В.В. Налимов. – М.: Наука, 1971. – 208 с.

122. Адлер Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.Б. Грановский. – М.: Наука, 1976. – 280 с.

123. Монтгомери Д.К. Планирование эксперимента и анализ данных / Д.К. Монтгомери. – М.: Судостроение, 1980. – 384с.

124. Кошлак А.В. Теплопроводность многокомпонентных материалов /

Г.В. Кошлак // Математичні проблеми технічної механіки 2010: міжнар. наук. конф., 19-22 квітня 2010 р.: тези доповідей.-Дніпродзержинськ, 2010. – С. 231-232.

125. Павленко А.М. Передача тепла в малом замкнутом пространстве / А.М. Павленко, Б.О. Усенко, А.В. Кошлак // Методология, теория и практика в современных физико – математических, технических, химических науках: междунар. научно – практ. конф., 17 авг. 2013.– Новосибирск: Сибпринт. – С. 66-72.

126. Pavlenko A. The temperature distribution of the materials in convective heat transfer / A. Pavlenko, A. Koshlak // Metallurgical and Mining Industry. –2015. – No4.– P.343-347.

127. Koshlak H. Heat exchange in a confined space / H. Koshlak // Problem of energy saving and nature use 2013. – Budapest, 2014. – С.87-92.

128. Основные формулы и данные по теплообмену для инженеров: справочник / [автор Х.Уонг]. –М.: Атомиздат, 1979. – 216 с.

129. Чудновский А.Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов / А.Ф. Чудновский. – Москва: Государственное издательство физико-математической литературы, 1962 г. – 456 с.

130. Михеев М.А. Основы теплопередачи // М.А. Михеев, И.М.Михеева. – Москва: Энергия, 1973. – 320 с.

131. Лыков А.В. Теоретические основы строительной теплофизики / А.В. Лыков. – Минск: Издательство академии наук БССР, 1961. – 525 с.

132. Koshlak A. Solution of equations thermal conductivity / A. Koshlak // Collection of scientific articles «Energy, energy saving and rational nature use».- Radom: Kazimierz Pułaski University of technology and Humanities in Radom. – 2014. – №2 (3).– P. 38-49.

133. Pavlenko A.M. The processes of heat and mass exchange in the vortex devices / A.M. Pavlenko, H.V. Koshlak, B.O.Usenko // Metallurgical and Mining Industry. – 2014. – №3. – P. 55-59.

134. Koshlak H. Temperature state plate in conditions convective heat transfer

/ A. Pavlenko , H. Koshlak // Collection of scientific articles «Energy, energy saving and rational nature use». – 2015. – № 1 (4). –P. 108-114.

135. Павленко А.М. Анализ теплофизических процессов при формировании поверхностного слоя с аморфной структурой / А.М. Павленко, А.В. Кошлак // *Металлургические процессы и оборудование*. – 2014. – №2(36).– С. 25-31.

136. Лойцянский Л.Г. *Механика жидкости и газа* / Л.Г. Лойцянский. – М.: Наука, 1978. – 736 с.

137. Шлихтинг Г. *Теория пограничного слоя* / Г. Шлихтинг. – М.: Наука, 1969. – 742 с.

138. Белоцерковский О.М. Нестационарный метод «крупных частиц» для газодинамических расчетов // О.М. Белоцерковский, Ю.М. Давыдов // *Вычисл. матем. и матем. физ.* – 1971. – Выпуск 11. – №1. – С. 182-207.

139. Гершуни Г. З. Устойчивость конвективных течений / Г. З. Гершуни, Е.М. Жуховицкий. – М.: Наука, 1989. – 320 с.

140. Павленко А.М. Метод решения уравнений теплопроводности / А.М. Павленко, А.В. Кошлак, Б.О. Ученко // *Сборник статей по материалам XXII Международной заочной научно-практической конференции 15 июля 2013 г. «Инновации в науке»*. – 2013. – №22. – С59-73.

141. Бульба Е. Е. Коэффициент аккомодации жидкости при температурах ниже температуры кипения / Е. Е. Бульба // *Теплофизические основы энергетических технологий : сборник статей V Всероссийской научной конференции с международным участием, 15-17 октября 2014 г. – Томск : Изд-во ТПУ, 2014. – С. 64-68.*

142. Кулінченко В.Р. Передумови створення математичної моделі – основні положення і рівняння руху Релея / В.Р. Кулінченко, В.Л. Зав'ялов, Т.Г.Мисюра // *Наукові праці Національного університету харчових технологій*. – 2007. – №22. – С. 36– 41.

143. Lio Chao. Bubble growth in a superheated liquid during rapid decompression / Lio Chao, Zeng Danling *Journ. Engng // Thermophysics*. – 1998. –

Vol.19. – №1– Р. 1- 4.

144. Павленко А.М. Особенности управления процессами формирования структуры и свойств пористых тел / А.М.Павленко, А.В. Кошлак // Metallurgical heat engineering: сборник научных трудов НМетАУ. - 2008. – С. 211 – 220.

145. Авраменко А.А. Неустойчивость парового пузыря / А.А. Авраменко, Т.В. Сорокина / Промышленная теплотехника // Институт технической теплофизики НАН Украины. – 2005. – Том 27. – №6 – С.12–15.

146. Актершев С.П. Рост парового пузырька в предельно перегретой жидкости / С.П. Актершев // Теплофизика и аэромеханика: институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН. – 2005.– Том 12. – №3 – С. 445 – 457.

147. Веретельник Т.И. Математическое моделирование кавитационного потока жидкости в химико-технологической системе / Т.И. Веретельник, Ю.Н. Дифучин // Черкасский государственный технологический университет. – Черкаси: Вісник ЧДТУ. – 2008 – №2. – С.82 – 85.

148. Кулинченко В.Р. Основы математического моделирования динамики роста паровой фазы [Электронный ресурс] / В.Р.Кулинченко / Национальный университет пищевых технологий. – 2012. – Режим доступа: <http://dspace.nuft.edu.ua/dspace/handle/123456789/2224>.

149. Демидович Б.П. Численные методы анализа / Б.П. Демидович, И.А. Марон, Э.З. Шувалова. – М.: Физматгиз, 1963. – 400с.

150. Павленко А.М. Особенности гидродинамики дисперсного потока в вихревых камерах / А.М. Павленко, А.В. Кошлак // Сборник научных трудов Днепродзержинский государственный технический университет. – 2010. – Выпуск 2(15). – С. 107-111.

151. Павленко А.М. Исследование процессов структурообразования аморфного слоя металла / А.М. Павленко, А.В. Кошлак, Б.О.Усенко // Инновации в науке: XI Международная научная конференция. – Часть 1. – 2013. – с.109-112.

152. Павленко А.М. Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии / А.М. Павленко, А.В. Кошлак, Б.О. Усенко // Энергоэффективная технология получения аморфных металлов: междунар. науч.-техн. конф., 15-16 октября 2013 г.: тезисы докл. – Гродно, 2013. – С 10.

153. Павленко А.М. Теплофизические аспекты получения аморфных металлов / А.М. Павленко, А.В. Кошлак, Б.О. Усенко // Industrial science in the service of creation and progress. – London: Published by LASHE, 2013. – P.12-15.

154. Pavlenko A.M. Heat and mass transfer in fluidized layer / A.M. Pavlenko, HV Koshlak, BO Usenko // Metallurgical and Mining Industry. – 2014. – №6. – С. 96–100.

155. Павленко А.М. Особенности формирования аморфной структуры металла / А.М. Павленко, А.В. Кошлак, Б.О.Усенко // Технические науки SWorld. – Т.10. – 2013. – С.38 – 43.

156. Pavlenko A. Study of the stability of methane hydrates in normal conditions / A. Pavlenko, A. Koshlak // Metallurgical and Mining Industry. – 2015. – No5. – P. 336 – 343.

157. Pavlenko A. Modeling of particle motion in a vortex layer while drying / A. Pavlenko, A. Koshlak // Metallurgical and Mining Industry. – 2015. – No2. – P. 347-351.

158. Pavlenko A.M. Basic principles of gas hydrate technologies / A.M. Pavlenko, H.V. Koshlak, B.O. Usenko // Metallurgical and Mining Industry. – 2014. – №1. – P. 60 – 66.

159. Pavlenko A. Modeling of combustion processes water-oil emulsion / A. Pavlenko, A. Koshlak // Metallurgical and Mining Industry. – 2015. – No1. – P. 128 – 132.

160. Павленко А.М. Параметры газа агента-порообразователя внутри замкнутой сферической поры в состоянии равновесия / А.М. Павленко, А.В. Кошлак, А.А. Чейлитко // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». –2015. – №62. – С.28-35.

161. Павленко А.М. Енергозберігаючі технології формування об'ємних

аморфних структур / А.М. Павленко, Б.О. Усенко, Г.В. Кошлак // Збірник наукових праць Українського державного університету залізничного транспорту. – Харків: УкрДУЗТ, 2015. – № 153. – С. 192–202.

162. Pavlenko A.M. Thermal conductivity of the gas in small space / A.M. Pavlenko, H.V. Koshlak, B.O. Usenko // Metallurgical and Mining Industry. – №2. – 2014. – P. 15-20.

163. Портал ДТЕК. ДТЕК Бурштинська ТЕС: Технічна документація обладнання Бурштинської ТЕС. [Електронний ресурс]. – Доступний з <http://www.portal.dtek.com/>

164. Звіт про стан навколишнього природного середовища в Івано-Франківській області у 2006 році. – Івано-Франківськ, 2007. – 176 с.

165. Інтегрований звіт ДТЕК 2014: фінансові та нефінансові результати. – [Електронний ресурс]. – Доступний з <http://www.dtek.com/library/file/annual-report2014-ua.pdf>

166. Гиршфельд В.Я. Режимы работы и эксплуатация тепловых электростанций / В.Я. Гиршфельд. – М.: Энергия, 1980. – 288 с.

167. Глуховський І.В. Сучасні технології знешкодження та утилізації небезпечних відходів виробництва / І.В. Глуховський, В.М. Шумейко, В.М. Овруцький. – К.: ДП КМінкобезпеки України, 1998. – 45 с.

168. Ковалів Л.М. Екологічні проблеми теплових електростанцій / Л. М. Ковалів // Науковий вісник НЛТУ України. -2013. – Вип.23(18). – С.57-61.

169. Виговська Г.П. Нормативно-правове врегулювання рециклінгу матеріалів і утилізація відходів / Г.П. Виговська, В.С. Міщенко // Проблемы сбора, переработки и утилизации отходов : сб. науч. ст. – Одесса : Вид-во ОЦНГЭН. – С. 123-128.

170. 9. Малий Є.А. Довідник з утилізації відходів ТЕС / Є.А. Малий, М.Л. Дорфман. – М.: Изд-во "Искусство", 1995. – 158 с.

171. Чибрик Т.С. Биологическая рекультивация нарушенных промышленностью земель / Т.С. Чибрик, Г.И. Батурин. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2003. – 36 с.

172. Чибрик Т.С. Экологические основы и опыт биологической рекультивации нарушенных промышленностью земель / Т.С. Чибрик, Н.В. Лукина, Е.И. Филимонова, М.А. Глазырина. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2011. – 286 с.

173. Экологические основы и методы биологической рекультивации золоотвалов тепловых электростанций на Урале / [А.К. Махнев и др.]. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 356 с.

174. Целыковский Ю. К. Экологические и экономические аспекты утилизации золошлаков ТЭС / Ю. К. Целыковский // Энергия: экономика, техника, экология. – 2006. – № 4. – С. 27–34.

175. Рекомендации по рекультивации отработанных золошлакоотвалов тепловых электростанций: РД 34.02.202-95. – М.: СПС ОРГРЭС, 1997.

176. Попенко Г.С. Утилизация некоторых видов отходов в производство керамических плиток / Г.С. Попенко // Сотрудничество для решения проблемы отходов. – 2004. – № 1. – С. 131–132.

177. Челядин Л.І. Дослідження технологій утилізації техногенної сировини в матеріал для екологічних систем / Л.І. Челядин, В.Л. Челядин // Современные проблемы химической технологии неорганических веществ: междунар. научно-практ. конф., г. Одеса, 2001. – Одеса : Изд-во Одесского ГПУ. – 2001. – Т. 2. – С. 196–198.

178. Чекакина Е.В. Биологическая рекультивация и ремедиация техногенно нарушенных земель [Электронный ресурс] / Е.В. Чекакина, И.В. Егоров. – Режим доступа к ресурсу: <http://www.ecoguild.ru>

179. Гурина И.В. Формирование устойчивого растительного покрова на отработанных золоотвалах [Текст]. // Рациональне землевикоритання рекультивованих та еродованих земель: досвід, проблеми, перспективи: між нар. наук.-практ. конф. – Дніпропетровськ, 2006. – С. 75 – 81.

180. Изготовление микросферы на Беловской ГРЭС. [Электронный ресурс] – Режим доступа к ресурсу: <http://tesiaes.ru/?p>

181. Кузин Е.Г. Экологические направления применения отходов

котельных и ТЭЦ / Е.Г. Кузин, С.В. Роднов // Сборник научных трудов: проблемы недропользования: междунар. форум-конкурс молодых ученых., 22-24 апреля 2015 г. – Санкт-Петербург: Национальный минерально-сырьевой университет «Горный». – 2015. – Ч. II. – С. 35-36.

182. Богуцький А.Б. Еколого-геохімічна характеристика ґрунтового покриву м. Львова / А.Б. Богуцький, П.К. Волошин, Р.П. Волошин, Г.В. Полкунова // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геогр. – 1998. – Вип. 21. – С. 15–20.

183. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных элементов / А.П. Виноградов. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 234с.

184. Добровольський В.В. Ландшафтно-геохімічні критерії оцінки забруднення ґрунтового покриву важкими металами / В.В. Добровольський // Почвоведение. – 1999. – № 5. – С. 639–645.

185. Елпатьевский П. В. Геохимия миграционных потоков в природных и техногенно-измененных геосистемах / П.В. Елпатьевский. – М.: Наука, 1994. – 253 с.

186. Кобата-Пендиас А. Микроэлементы в почвах и растениях / А. Кобата-Пендиас, Х. Пендиас. – М.: Мир, 1989. – 439 с.

187. Ладонина Н.Н. Загрязнение тяжелыми металлами почв и травянистой растительности Юго-Восточного округа г. Москвы / Н.Н. Ладонина, Д.В. Ладонин, Е.М. Наумов, В.А. Большаков // Почвоведение. – 1999. – № 7. – С. 885–893.

188. Паньків З. Забруднення важкими металами ґрунтів міста Бурштин Івано-Франківської області / З. Паньків // Вісник Львів. Ун-ту: Серія географічна. – 2007. – Вип. 34. – С. 189–192.

189. Фоно́вий вміст мікроелементів у ґрунтах України // [ред. А.І. Фатеев, Я.В. Пащенко]. – Харків, 2003. – 117 с.

190. Кизильштейн Л.Я. Уголь и радиоактивность / Л.Я. Кизильштейн // Химия и жизнь. – 2006. – № 2. – С. 24-29.

191. Гордиенко В.А. Введение в экологию / В.А. Гордиенко, К.В. Показеев, М.В. Старкова. – Санкт-Петербург: Лань, 2014. – 633 с.

192. Зырянов В.В. Зола-уноса – техногенное сырье / В.В. Зырянов, Д.В. Зырянов. – М.: ИИЦ «Маска», 2009. – 319 с.

193. Зиелински Р. Радиоактивные элементы в угле и золе: содержание, формы и экологическое значение [Электронный ресурс]. - Режим доступа. - URL: <http://masters.donntu.edu.ua/2007/ggeo/shestopalova/library/lib3.htm>

194. Возженников Г.С. Естественная радиоактивность экибастузских углей и их зольных остатков / Г.С. Возженников, С.А. Игумнов, Ю.В. Бельшиев, Е.Г. Возженников // Горный журнал. – 1992. – №5. – С.1-6.

195. Мауричева Т.С. Основные положения количественной оценки угольных ТЭС на окружающую среду / Т.С. Мауричева, Г.П. Киселев // Вестник Поморского университета. – 2006. – №1 (9). – С. 110–114.

196. РД 153-34.0-02.106-98. Методика расчетной оценки ветровой эрозии и пыления золоотвала ТЭС. – Екатеринбург: ОАО «УралОРГРЭС», 1998.

197. Руководство по проектированию золоотвалов тепловых электрических станций. П 20-74/ВНИИТ [Текст] / М-во энергетики и электрификации СССР. Главпроект. Всесоюз. науч.-исслед. ин-т гидротехники им. Б. Е. Веленеева. Всесоюз. гос. проектный ин-т теплоэлектропроект. - [Расшир. переизд.]. – Ленинград : Энергия. Ленингр. отделение, 1974. – 134 с.

198. Научно-прикладной справочник по климату СССР. Многолетние данные. Ч. 1-6. : Укр. респ. упр. по гидрометеорологии. – Вып. 10: Украинская ССР Кн. 2, 1990. – 683с.

199. Гурина И. В. О возможности консервации золоотвалов методом фитомелиорации / И. В. Гурина, А. И. Щиренко // Мелиорация и водное хозяйство. – 2009. – № 3. – С. 39-41.

200. Гурина И. В. Опыт фитомелиорации золоотвалов / И. В. Гурина // Мелиорация и водное хозяйство. – 2007. – № 4. – С. 68-69.

201. Иванова, Н. А. Развитие растений при биологической рекультивации объектов урбанизированных территорий / Н. А. Иванова, И. В. Гурина, А. С. Вечерний // Мелиорация и водное хозяйство. – 2010. – № 4. – С. 41-42.

202. Прозорова Т. А. Биологическая рекультивация золоотвалов / Т.А. Прозова // Охрана труда и окружающая среда. – Караганда, 1987. – С. 107–108.
203. Евилевич М.А. Утилизация осадков сточных вод / М.А. Евилевич, Ю.И. Чернусов. – Л.: Стройиздат, 1988. – 247 с.
204. Дрозд Т.Я. Осадки сточных вод как удобрения для сельского хозяйства / Т.Я. Дрозд, Н.И. Зотов, В.Н. Масляк // Водоснабжение и санитарная техника. – 2002. – № 2. – С. 33-35.
205. Шабаль В.Н. О подготовке золы ТЭС для утилизации / В.Н. Шабаль, В.В. Ермаков // Энергетик. – 2001. – №2. – С. 28-29.
206. Рекомендации по борьбе с пылением действующих и отработанных золошлакоотвалов ТЭС. РД 153-34.0-02.108-98. – Москва, 2001.
207. Гурина И. В. Обоснование выбора культур для растительных мелиораций золоотвалов / И. В. Гурина // Вестник Мичуринского государственного аграрного университета. – 2011. – № 1-1. – С. 96-103.
208. Гурина И. В. Продуктивность травосмеси на рекультивируемом золоотвале при естественной влагообеспеченности / И.В. Гурина, А.И. Щиренко, С.Ф. Шемет / И. В. Гурина, А. И. Щиренко, С. Ф. Шемет // Мелиорация и водное хозяйство. – 2010. – № 4. – С. 43-44.
209. Лукина Н.В. Особенности формирования флоры и растительности в условиях золоотвалов тепловых электростанций: автореф. дисертации на соиск. уч. степ. канд. биол. наук.: спец. 03.00.16 – экология, 03.00.05 – ботаника / Н.В. Лукина. – Екатеринбург, 2002. – 19 с.
210. Березницький О.О. Реконструкція електрофільтрів – один із основних шляхів дотримання природоохоронного законодавства / О.О. Березницький, В.В. Новицький, В.О. Сторожук, Н.С. Шамаль // Енергетика та Електрифікація. – 2010. – №5. – С. 54-56.
211. Дем'ян М.М. Науково-технічний прогрес на Бурштинській ТЕС / М.М. Дем'ян // Енергетика та Електрифікація. – 2005. – №11. – С. 21-24.
212. Тутка В.В. Реконструкція і модернізація золоочисного обладнання Бурштинської ТЕС / В.В. Тутка, Ю.О. Михайлова // Екологічна безпека та

збалансоване ресурсокористування. – 2012. – №2(6). – С.105 – 111.

213. Зыков А. М. Снижение выбросов летучей золы на ТЭС при электрогазоочистке / А.М. Зыков, Г. С. Чеканов, В. В. Ларцин, А. В. Варфоломеев, К. И. Колчин, В. В. Беляев / Известия РАН. Энергетика. – 1997. – №5. – С. 58 – 64.

214. Попета В. В. Перспективы использования рукавных фильтров для очистки дымовых газов мазутных котлов / В.В. Попета // Энергосбережение и водоподготовка. – 1997. – № 2. – С. 75–77.

215. Гусар Н.А. Некоторые мероприятия по уменьшению выбросов золы и окислов серы наиболее целесообразные и возможные для применения в условиях ТЭС Украины / Н.А. Гусар, С.Г. Доманский, Л.П. Яриш, Ф.Е. Гут // Первая украинско-американская конференция “Защита атмосферного воздуха от вредных выбросов ТЭС”: междунар. науч. конф., 9–10 сент. 1996 г: тезисы докл. – К., 1996. – С. 188 – 194.

216. Долгополов В.Н. в Безотходная сероочистка дымовых газов угольных ТЭС до евронорм с полной окупаемостью затрат / В.Н. Долгополов // Энергетика та електрифікація. – 2014. – №1. – С. 27-34.

217. Власик В.Ф. Экологизация топливосжигающих установок / В.Ф. Власик // Энергетика та електрифікація. – 2009. – №1. – С. 10-16.

218. Ежова Н.Н. Современные методы очистки дымовых газов / Н.Н. Ежова, А.С. Власов, Л.М. Делицын // Экология промышленного производства. - 2006. – № 6. – С. 50–56.

219. Теплова енергетика – нові виклики часу: [зб. наук. праць / [наук. ред. Омелянський П., Мисак Й.]. – Львів: НВФ "Українські технології", 2009. – 660 с.

220. Глазырин С.А. Анализ существующих методов снижения и очистки от выбросов оксидов серы / С.А. Глазырин, А. Кырыкбай, К.Ш. Ержанов // Вестник ПГУ. – 2011. - №4. – С.37-43.

221. Котлер В. Р. Успехи и проблемы энергетиков США в области экологии / В.Р. Котлер // Электрические станции. – 2002. – № 12. – С. 71–73.

222. Саламов А. А. Опыт некоторых энергетических компаний США и центральной Европы по защите окружающей среды / А.А. Саламов // Теплоэнергетика. – 2002. – № 2. – С. 76 – 78.

223. Ходаков Ю. С. Современное состояние исследований по денитрификации дымовых газов ТЭС / Ю.С. Ходаков, Л. М. Еремин, А. А. Алфеев // Изв. РАН. Энергетика. – 1997. – № 5. – С. 74 – 100.

224. Саламова Н. В. Методы одновременной очистки дымовых газов ТЭС от оксидов серы и азота / Н.В. Садамова // Электрические станции. – 1997. – № 12. – С. 56 – 60.

225. Ольховский Г.Г. Проблемы охраны воздушного бассейна от воздействия тепловых электростанций и их решение / Г.Г. Ольховский, А. Г. Тумановский, В. П. Глебов, А. П. Берсенев // Изв. РАН. Энергетика. – 1997. – № 5. – С. 5–19.

226. Яковлева И.Г. К расчету параметров греющей смеси продуктов сгорания в термической печи при реверсивной подаче возврата в подовую топку / И.Г. Яковлева, И.М. Милух, Е.Н. Барищенко // Metallurgical heat engineering. – Выпуск 3(18). – 2011. – С. 155–163.

227. Зельдович Я. Б. Окисление азота при горении / Я.Б. Зельдович, П. Я. Садовников, Д.А. Франк-Каменецкий. – Л.: Изд-во АН СССР, 1947. – 148 с.

228. Хзмалян Д.М. Теория горения и топочные устройства / Д.М. Хзмалян, Я.А. Кавган. – М.: Энергия, 1976. – 487с.

229. Івасик Я. Ф. Концентрації оксидів азоту в пиловугільному котлі ТП-92 при змінах режимів роботи / Я. Ф. Івасик // Екотехнологія і ресурсозбереження. – 2000. – № 4. – С. 52 – 54.

230. Волковинський В.А. Спалювання низькосортного вугілля з попередньої термопідготовки в вихровий пальнику / В.А. Волковинський, І .Я. Толмачов // Теплоенергетика. – 1994. – №9. – С. 42 – 48.

231. Пат. 42038 UA, МПК F23D17/00. Спосіб факельного спалювання вугілля / Корчевой Ю.П., Дунаєвська Н.І., Кукота Ю.П., Бондзик Д.Л., Нехамін М.М. – №200814337; заявл.12.12.2008; опубл.12.06.2009, Бюл. №12. – 3с.

232. Топливо. Рациональное сжигание, управление и технологическое использование: справочное издание: в 3-х книгах: книга 1 / [сост. Лисенко В.Г., Щелоков Я.М., Ладыгичев М.Г.; ред. Лисенко В.Г.]. – М.: Теплотехник, 2004. – 608 с.

233. Беляев А. А. Сжигание высокозольного топлива и возможности его использования на ТЭС / А. А. Беляев // ХТТ. – 2005. – № 1. – С. 44 – 53.

234. Кузнецов Б. Н. Термокаталитические процессы при получении химических продуктов из природных органических полимеров ископаемых углей и биомассы / Б. Н. Кузнецов // ХТТ. – 1999. – № 2. – С. 3 – 4.

235. Мадоян А.А. Эффективное сжигание низкосортных углей в энергетических котлах / А.А. Мадоян, В.Н. Балтян, А.Н. Гречаный. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 200с.

236. Майстренко О.Ю. Технології спалювання вугілля у факелі / О.Ю. Майстренко, Н.І. Дунаєвська, І.О. Майстренко // Теплова енергетика – нові виклики часу. – Львів: НВФ „Українські технології”. – 2009. – С. 303–316.

237. Мисак Й.С. Паливні пристрої для спалювання низькосортних палив / Й. С. Мисак, Я.М. Гнатишин, Ф. Івасик. – Львів: «Львівська політехніка», 2002. – 135с.

238. Побіровський Ю.М. Ефективність топкового режиму енергетичних котлів при висококонцентрованій пилоподачі низькорекційного вугілля: автореферат дис. на здобуття наук. ст. канд. техн. наук: спец. 05.14.14. – теплові і ядерні енергоустановки. – Київ: НТУ“КПІ”, 2003. – 25 с.

239. Smoot L. D. NO_x control through coal reburning [Текст] / L. D. Smoot S. C. Hill, H. Xu // Prog. Energ. Combust. Sci. – 1998. – Vol. 24, No 5. – P. 385–408.

240. Mal P. M. Alternative fuel reburning [Текст] / P. M. Maly, V. M. Zamansky, L. Ho, R. Payne // Fuel. – 1999. – Vol. 78, No. 3. – P. 327– 334.

241. Кобзар С. Г. Визначення ефективності зниження викидів оксидів азоту системою ступеневого спалювання вугілля котла ТПП-312 блоку № 6 ДТЕК Ладжинська ТЕС / С.Г. Кобзар, А.А. Халатов // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – №13 (1056). – С. 85-91.

242. Таланов А.В. Основы теории горения / А.В. Таланов. – Казань: Казанский авиационный институт, 1975. – 253 с.

243. Блинов Е.А. Топливо и теория горения (Подготовка и сжигание топлива) / Е.А. Блинов. – СПб.: СЗТУ, 2007. – 119 с.

244. Спейшер А.Д. Повышение эффективности использования газа и мазута в энергетических установках / А.Д. Спейшер, А.Д. Горбаненко. – М.: Энергоатомиздат, 1991, 96 с.

245. Белосельский Б.С. Топочные мазуты / Б.С. Белосельский. – М.: Энергия, 1978. – 256 с.

246. Афанасьев В.В. Исследование возможностей использования синтез-газа для стабилизации горения факела пылеугольных котлов / В.В. Афанасьев, В.Г. Ковалев, В.А. Тарасов, С.Н. Алексеев // Вестник Чувашского университета. – 2012. – № 3 – С.100 – 104.

247. Онищенко О.Н. Использование форсунок типа РВСС для сжигания мазута на котлах ТЭЦ-ПВС / О.Н. Онищенко, Г.Г. Жабалова // Наука и современность: сб. материалов 19 Междунар. науч.-практ. конф., (Новосибирск, 31 дек. 2012. Ч.2.). – Новосибирск, 2012. – С.86–90.

248. Павленко А.М. Оптимизация процесса горения водомазутных эмульсий / А.М. Павленко, А.В. Кошлак, О.С. Осенняя, В.Е. Черниченко // Вісник Кременчуцького державного університету. – 2011. – №4 (69). – С.25–28.

249. Павленко А.М. Особенности горения топливных эмульсий / А.М. Павленко, А.М. Шкаровский, А.В. Кошлак // Газинформ. – 2013. – №3 (43). – С.56–59.

250. Самохвалова В. Л. Біологічні методи ремедіації ґрунтів, забруднених важкими металами / В.Л. Самохвалова // Біологічні студії.– 2014. – Том 8. – №1. – С. 217–236.

251. Экологические условия отвалов в Северном Казахстане и опыт проведения биологической рекультивации / Э.Б. Терехова. – М., 1990. – 111с. – Деп. В ВИНТИ реф.№11, № 85.496.

252. Белозерова Т.И. Рекультивация золоотвалов тепловых

электростанций в условиях севера: автореф. дис. д-ра геогр. наук: спец. 25.00.36 / Т. И. Белозерова; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья. – Архангельск, 2006. – 19 с.

253. Зверева В. П. Оценка влияния золоотвалов теплоэлектростанций на объекты окружающей среды (на юге дальнего востока) / В.П. Зверева, Л.Т. Крупская // Экологическая химия. – 2012. – 21(4). – С. 225–233.

254. Газогідрати. Гідратоутворення та основи розробки газових гідратів: монографія / [В.І. Бондаренко, О.Ю. Вітязь, М.Л. Зоценко [та ін.]; під ред. Г.Г.Півняка, Є. І. Крижанівського, В.О. Онищенка. – Дніпропетровськ : Літограф, 2015. – 219 с.

КОШЛАК ГАННА ВОЛОДИМИРІВНА ІФ