

ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИИ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

Научно-технический журнал

Основан в январе 1960 г. Выходит 6 раз в год

№ 1, 2015

Содержание

- 3** К 55-летию журнала «Энерготехнологии и ресурсосбережение»

Топливо и энергетика

- 5** Карп И.Н. О производстве синтетических моторных топлив

- 14** Пятничко А.И., Иванов Ю.В., Жук Г.В., Онопа Л.Р. Оптимизация параметров технологической схемы аминовой очистки биогаза от CO_2 и H_2S

Теплофизические основы энергетических процессов

- 22** Морару В.Н., Комыш Д.В., Ховавко А.И., Снигур А.В., Гудков Н.Н., Сидоренко Н.А., Маринин А.И. Наножидкости на основе украинских природных алюмосиликатов — перспективные теплоносители для энергетики

- 33** Шевель Е.В., Мельник Р.С. Исследование проницаемости металловолокнистых капиллярно-пористых структур вдоль плоскости войлокования

Переработка сырья и ресурсосбережение

- 37** Воробьева В.И., Чигиринец Е.Э., Воробьева М.И. Использование отходов переработки винограда для защиты металла от атмосферной коррозии

Охрана окружающей среды

- 44** Яворський В.Т., Гнатишн Н.М., Знак З.О. Безреагентне очищення стічних вод від натрію гіпохлориту у кавітаційних полях

Приборы и оборудование

- 51** Клименко В.В., Кравченко В.І., Личук М.В., Солдатенко В.П. Грунтovий теплоакумулятор з покращеними тепло-технічними характеристиками

- 58** Семейко К.В. Использование электротермического псевдоожженного слоя в качестве внешнего нагревательного элемента реактора

- 64** Галинчук І.Р., Мисак Й.С., Кузнецова М.Я. Визначення наслідків режимних змін повітропідігрівача котла ТП-100

ENERGY TECHNOLOGIES AND RESOURCE SAVING

Scientific-Technical Journal

Founded in January, 1960. Comes out 6 times a year

№ 1, 2015

Contents

- 3** On the 55-th anniversary of the «Energy Technologies And Resource Saving»

Fuel and Energetics

- 5** Karp I.N. About Synthetic Motor Fuels Production

- 14** Pyatnichko A.I., Ivanov Yu.V., Zhuk G.V., Onopa L.R. Amine Absorption Circuit Parameters Optimization for Biogas Refining from CO₂ and H₂S

Thermalphysic Basics of Processes

- 22** Moraru V.N., Komysh D.V., Khovavko A.I., Snigur O.V., Gudkov N.N., Sydorenko N.A., Marinin A.I. Nanofluids on the Basis of Ukrainian Natural Aluminosilicates are Promising Heat-Carriers for Power Engineering

- 33** Shevel E.V., Melnyk R.S. Research of Metal Fibrous Capillary Porous Structures Permeability along Felting Surface

Raw Materials Processing and Resource Saving

- 37** Vorobyova V.I., Chygrynets' O.E., Vorobyova M.I., Lipatov S.Yu. Use of a Waste of Processing of Grapes for Metal Protection from Atmospheric Corrosion

Environment Protection

- 44** Javorskij V.T., Gnatyshyn N.M., Znak Z.O. Reagentless Cleaning of Waste Water from Sodium Hypochlorite with Cavitational Fields

Devices and Equipment

- 51** Klymenko V.V., Kravchenko V.I., Lychuk M.V., Soldatenko V.P. Ground Heat Accumulator with Improved Thermal Characteristics

- 58** Simeiko K.V. Applying of Electrothermal Fluidized Bed as the Outer Heating Element of Reactor

- 64** Galyanchuk I.R., Mysak J.S., Kuznetsova M.Ja. Determination of Consequences of Regime Shifts of Boiler's TP-100 Air Heater

Отв. секретарь — Агеева Валентина Константиновна

Ведущий редактор — Светная Е.Н.

Оригинал-макет — Агеев К.В.

Материалы номера утверждены Ученым советом Института газа НАНУ, протокол № 4 от 19.03.15.

Подписано в печать 20.04.15. Формат 84×108/16. Бумага мел. Печ. офс. Тираж 300 экз.
Напечатано ООО «Наш Формат», пр. Мира, 7, 04125 Киев, тел.: (044) 353 85 58

Топливо и энергетика

УДК 665.581

Карп И.Н., акад. НАН Украины, докт. техн. наук, проф.
Институт газа НАН Украины, Киев
ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: *ingas@i.com.ua*

О производстве синтетических моторных топлив

Рассмотрено состояние производства и разработок в области получения синтетических моторных топлив из углеводородного сырья. Как основной в последние годы рассматривается метод Фишера-Тропша. Показано, что создание в Украине производственных мощностей по получению жидкых моторных топлив из угля, биомассы, твердых бытовых отходов и других углеродсодержащих видов сырья нецелесообразно. Существующее производство в ЮАР убыточно и дотируется государством. Небольшие производства в Китае существуют только благодаря низкой стоимости угля. Падение цен на нефть, которое может оказаться долгосрочным в случае дальнейшего подтверждения теории ее неорганического происхождения, сводит на нет все существующие планы строительства новых заводов синтетического топлива. Во многих странах выполняются исследовательские проекты по проблеме, рассчитанные на возможную перспективу. В Украине целесообразно начать исследования некоторых элементов процесса синтеза. *Библ. 17, рис. 1.*

Ключевые слова: синтез моторных топлив, уголь, биомасса, синтез-газ, комбинированные процессы.

На протяжении без малого 100 лет после изобретения технологии промышленниками и учеными уделяется большое внимание процессам получения жидкых синтетических моторных топлив (СМТ) из угля, а в последние годы — и из других видов углеродсодержащего сырья, например, природного газа, биомассы, различных отходов. Этот интерес поддерживается предположениями об ограниченности запасов нефти на Земле и возможном их исчерпании уже в первой половине наступившего столетия. Нефтяной кризис 1970-х гг. ускорил разработку программ по развитию этого направления в Европе, США и Японии с целью более четкого определения подходящих технологий производства СМТ. Южно-Африканская Республика,

уже имевшая производство СМТ из угля, продолжила в те годы наращивание его мощности. При финансовой поддержке Европейского Общества угля и стали (European Coal and Steel Community — ECSC) и Европейского Союза были развернуты многочисленные масштабные исследовательские проекты для лучшего понимания различных процессов превращения угля в СМТ и его газификации. Основные исследования инициировались промышленными предприятиями Германии и Великобритании и поддерживались исследовательскими институтами и университетами всего ЕС. Несмотря на успехи в исследованиях, ни установки хотя бы пилотного масштаба, ни масштаба промышленных прототипов построены не были. В конце 1980-х

— начале 1990-х гг. цены на нефть были относительно невысокими, безопасность поставок нефти и природного газа не вызывала беспокойства политиков, в связи с чем финансирование дальнейших исследований и разработок было признано неоправданным. Исключение составило исследование производства водорода из угля для целей, не связанных с производством СМТ [1]. В последующие годы цена нефти колебалась, достигнув пика в середине 2008 г. — 147 долл./баррель, затем снизилась до 55 долл./баррель. Эти колебания, частичная зависимость и непредсказуемость поставок нефти из России, а также увеличение потребления нефти развивающимися экономиками Китая и Индии побуждают страны ЕС пополнять багаж знаний и поддерживать профессиональные научные коллективы в области производства СМТ, чтобы сохранять высокую готовность перехода при необходимости на производство СМТ из местных углей.

Цель статьи — изучить состояние проблемы получения СМТ из углеродсодержащего сырья в мире, оценить целесообразность и возможность реализации промышленных проектов в Украине, рассмотреть отношение к исследованиям и разработкам в условиях сложившейся топливной конъюнктуры. Такая цель не требует углубления в тонкости процессов, в их детальные химические и энергетические характеристики. Все же для дальнейшего изложения и достижения цели статьи следует в самых общих чертах описать существующие процессы.

Методы производства СМТ

Разработано множество методов получения СМТ. Их можно разделить на две принципиально различные группы: прямые (Direct Coal Liquefaction — DCL) и непрямые (Indirect Coal Liquefaction — ICL). К прямым относят гидрогенизацию, то есть прямое ожижение во-

дородом смешанной с катализатором и смолой пульпы измельченной углеродсодержащей массы, и гидропиролиз. Ожижение осуществляется под давлением 250–300 атм и температуре 400–500 °C. К непрямым относится метод Фишера-Тропша (Fischer-Tropsch — FT), заключающийся в производстве на первой стадии синтез-газа кислородной или парокислородной газификацией (конверсией) сырья под давлением и последующем каталитическом синтезе из него дизельного топлива или бензина, а чаще и того, и другого, а также сопутствующих продуктов. Преимущества и недостатки DCL и ICL приведены в таблице [1].

Прямые методы производства СМТ

Синтетические моторные топлива из угля вырабатывались и использовались Германией во время второй мировой войны. Почти 80 % СМТ производилось гидрогенизацией угля, а около 10 % — методом FT. Их производство было прекращено сразу же по окончании войны в 1945 г. Улучшение в будущем технико-экономических параметров DCL связывают с применением более эффективных катализаторов для повышения степени конверсии и срока службы, углубленным исследованием и более качественным проектированием отдельных стадий процесса, исследованием концептуальных улучшений процесса за счет частичного использования биомассы и углеродсодержащих отходов. В отчете [1] (2009 г.) сообщалось о 22 исследовательских проектах, выполняемых по проблематике DCL в Великобритании за счет средств EC/ECSC, а также о 13 проектах в Германии, из которых 6 выполнялось за счет национальных контрактов и 7 за счет средств EC/ECSC. В этих проектах, кроме перечисленных выше, рассматривается широкий круг вопросов, относящихся к смежным задачам получения растворителей и других химических продуктов, а так-

Преимущества и недостатки прямого и непрямого ожижения угля

Непрямое ожижение (ICL)	Прямое ожижение (DCL)
Ультрачистые продукты	Концептуальная простота процесса
Возможность извлечения CO ₂	Производится высокооктановый бензин
Возможность совместного производства электроэнергии	Более высокая энергоэффективность по сравнению с ICL
Может иметь меньшие операционные затраты по сравнению с DCL	Более высокая энергетическая плотность получаемых продуктов по сравнению с ICL
Недостатки	
Концептуально большая сложность процесса по сравнению с DCL	Высокое содержание ароматических углеводородов
Меньшая энергоэффективность по сравнению с DCL	Низкое октановое число получаемого дизельного топлива
Получается низкооктановый бензин	Возможны более высокие эксплуатационные расходы по сравнению с ICL
Нефтепродукты имеют более низкую энергетическую плотность	

же возможность растворения угля в различных растворителях и множество других.

По нашему мнению, некоторые из этих тем не потеряли своей актуальности и в настоящее время. Так, представляет интерес близкая по тематике проектов разрабатываемая в Японии технология извлечения горючей массы из углей органическими растворителями — отходами коксохимического производства [2]. Получаемое в результате тяжелое жидкое топливо, называемое «гиперуголь», всего на 25 % дороже исходного сырья. Оно может служить прекрасным заменителем природного газа в промышленных печах, коммунальных и промышленных котельных установках.

В настоящее время известно только об одном промышленном производстве СМТ по технологии прямого ожигания угля DCL, созданном в Китае [3]. Завод расположен в провинции Внутренняя Монголия; его владельцем является компания Shenhua Coal Liquefaction. Мощность завода составляет 20 тыс. баррелей/сут (3200 м³/сут), или около 1 млн т/год СМТ, что не много по сравнению с традиционными НПЗ. Поучительным для энтузиастов немедленного строительства производств СМТ может служить подход к реализации проекта [4]. В 1998 г. Национальным Советом Китая для компании Шенхуа (Shenhua) был выделен грант в 1,3 млрд долл. для развития производства СМТ. В 2002 г. департаментом Министерства энергетики США (DOE) и китайским правительством был подписан договор о сотрудничестве упомянутой китайской компании с Университетом Западной Вирджинии (West Virginia University — WVU). Фактическое сотрудничество было начато ранее. Университет был избран как партнер, имевший к тому времени наработки по технологии DCL. К проекту были также привлечены компании Германии и Японии. К этому времени вблизи Шанхая была построена крупная пилотная установка, воспроизводившая полный технологический цикл DCL и завершено так называемое «feasibility study», то есть изучение возможности производства. Что такое масштаб пилотной установки между опытной и полупромышленной, будет показано далее на другом примере. Основными целями отработки технологии на пилотной установке были снижение рабочих температур и давления в реакторе, поиск недорогого и высокоэффективного катализатора, достижение высокой степени превращения угля в СМТ — не менее 57 % в расчете на сухую беззолиную массу, а также решались задачи охраны природной среды: достижение нулевого сброса воды, ре-

циклиинга твердых отходов, сокращения выбросов CO₂. Строительство завода, начатое в 2004 г., завершено в 2009 г.

Предполагавшееся строительство аналогичного производства в США (штат Западная Вирджиния), лоббировавшееся некоторыми политиками штата и компанией TransGas Development Systems, запрещено решением администрации Барака Обамы как несоответствующее экологическим нормам [5]. Характерно название работы: «Перспективы Coal-to-Liquid туманны, но сторонники (boosters — те, кто проталкивают) не хотят признаться, что они умирают» [5]. В ней приводятся некоторые данные с конференции по углю (Pittsburg Coal Conference). Главный докладчик — сотрудник Sweden's Uppsala University г-н Mikael Hook — представил результаты опроса относительно перспектив технологии. Его вывод: Coal-to-Liquid (CTL) — финансовая черная дыра. В докладе Международного энергетического агентства IEA о рынке угля отмечалось, что в Китае за последние 20 лет по мере перехода от лабораторного к широкомасштабному эксперименту отношение к технологии меняется, и что China's National Development and Reform Commission рекомендовали правительствам провинций воздержаться от утверждения CTL проектов.

Цель продолжающихся в разных странах поисковых исследований технологий DCL — достижение результатов, повышающих их экономичность. Так, в Китае рассматривается возможность подземной газификации сланцев в «сверхкритической» воде с целью получения дешевого водорода для его дальнейшего использования при гидрогенизации сланцевой нефти [6]. Недорогой водород необходим и в процессе синтеза СМТ.

В России в соответствии с федеральной программой «Топливо и энергия» рассматривался проект типового атомного энерготехнологического комплекса по производству СМТ из углей и тяжелых нефтяных остатков [7]. Преимуществом комплекса является использование в реакторах DCL теплоты охлаждения атомного реактора на быстрых нейтронах жидким натрием, имеющим температуру 550 °C. Было заявлено, что через пять-семь лет Россия может стать крупнейшим в мире производителем синтетического моторного топлива.

По нашему мнению, реализация этих разработок весьма далека от реальности, если таковая возможна вообще.

Метод ICL Фишера-Тропша. Парокислородная газификация органических соединений

Процессу синтеза моторного топлива предшествует процесс газификации исходного орга-

нического материала. Кроме указанных в таблице преимуществ ICL методов, следует отметить возможность очистки от серы продуктов в газовой фазе, что проще и надежнее, чем избавляться от нее в жидкой фазе в процессах DCL.

Основой процесса FT является кислородная или парокислородная газификация под давлением углеродсодержащих соединений: угля, природного газа, биомассы, твердых бытовых отходов. Полученный синтез-газ является смесью водорода и оксида углерода и используется во многих процессах, а не только для синтеза моторных топлив. Большинство установок газификации угля было построено и используется для производства химической продукции (Coal-to-Chemicals – CTC): уксусной кислоты, метилацетата, диметилового эфира, формальдегида, уксусного ангидрида, ацетата целлюлозы для дальнейшего производства пленок и широкого круга пластмасс, множества других химических продуктов, а также амиака и водорода [8]. Комбинация производства синтетических топлив с производством химических продуктов, а иногда и электроэнергии позволяет повысить конкурентоспособность производства топлив.

В качестве примера можно привести намерения компаний из Великобритании Regius Synfuels, которая совместно с предприятием португальской компании HollandHausberger планирует создать в южноафриканской стране Мозамбик производство в одном комплексе 300 тыс. т/год дизельного горючего, 400 тыс. т/год амиачных удобрений (Coal-to-Liquid-Urea – CTLU) и электрической энергии [9]. Это может служить для Украины примером подхода к реализации такого сложного проекта. На протяжении почти четырех лет мощнейшие в мире добывающие компании – бразильская Vale и австралийская Rio Tinto – проводили разведку угольного месторождения в провинции Tete, после чего высококачественный и коксующийся уголь было решено экспортirовать в Китай и Индию, а низкокачественный направлять на процесс CTLU.

В настоящее время выполняется так называемое feasibility и даже prefeasibility study, то есть изучение возможностей реализации, а собственно реализацию планируется начать до 2019 г. Строительство, по всей вероятности, будет осуществлять немецкая компания ThyssenKrupp Uhde, которая построила и ввела в эксплуатацию более 100 установок разных технологий газификации, в том числе крупные установки coal-to-methanol, coal-to-hydrogenoxochemicals, coal-to-syngas в Германии, coal-to-ammonia в

ЮАР, waste-to-energy в Японии, petcoke/coal-to-energy/hydrogen в Испании.

Кроме топливного и химического направлений использования синтеза-газа, есть так называемая внутрицикловая газификация в энергетическом комбинированном парогазовом цикле (Integrated Gasification Combined Cycle – IGCC). В мире в 1980-е гг. было построено пять электростанций на основе IGCC. Три такие электростанции были построены и в США, но вследствие неэффективности одна из них была ликвидирована, а одна включается периодически как демонстрационная.

В качестве исходного сырья для получения СМТ может быть использован и природный газ. В этом случае процесс получения синтез-газа называют конверсией природного газа.

Наиболее распространенным и часто приводимым примером в многочисленных статьях и докладах сторонников производства СМТ является его производство в Южно-Африканской Республике. Вследствие международного эмбарго, запрещавшего поставки в страну нефти, заводы по производству моторных топлив из угля по технологии FT начали строиться в 1955 г., а последняя третья очередь была построена в 1984 г. После снятия эмбарго в ЮАР были построены нефтеперерабатывающие заводы и организовано производство моторных топлив из нефти. Мало кто упоминает, что производство моторных топлив из угля в ЮАР, хотя и сохранилось к этому времени, но является убыточным и дотируется правительством как национальное достояние. Кроме завода в ЮАР и четырех заводов малой мощности (120–190 тыс. т/год) в Китае, в мире насчитывается еще три завода по производству моторных топлив из природного газа (Gas-to-Liquid – GTL). Два из них в Катаре, один в Малайзии, и еще один планируется в неопределенном будущем в Нигерии. Это страны, которые имеют значительные запасы природного газа, но не имеют возможности его экспорта по газопроводам. Данных о фактической загрузке заводов нет.

По данным, собранным американской Национальной лабораторией энергетических технологий (National Energy Technology Laboratory – NETL), входящей в состав Министерства энергетики США (DOE), только за пределами США на разных стадиях обсуждения находятся 55 проектов производства и использования синтез-газа в топливной и электроэнергетике. Из них 14 относятся к электростанциям по комбинированному циклу IGCC, 17 – по производству синтетического природного газа (SNG), по 8 – CTC (Coal-to-Chemicals) и CTL, 1 – Biomass-to-Liquid (BTL), 2 – Biomass-to-Gas (BTG), 2 – Waste-to-Energy (WTE),

1 – Waste-to Liquid (WTL). Шесть последних проектов относятся к странам Европы, но пять из них уже упразднены. О других сказано, что они «в активной фазе». Неизвестно, что это означает, поскольку сами авторы этой статистики отмечают ненадежность источников информации. Так, к указанным проектам, якобы находящимся в активной фазе, отнесены оглашенные в СМИ намерения Луганской областной администрации относительно строительства сразу нескольких производств CTL, о чем было объявлено на конференции в 2013 г. В этот перечень можно было бы включить и проект строительства в Харьковской обл. завода CTL, который обсуждался в НАН Украины [10]. В перечень не были включены намерения американской компании TransGas Development System, которая недавно объявила о намерении инвестировать 4,1 млрд долл. в строительство трех заводов CTL в Луганской, Кировоградской и Львовской обл. для производства бензина по цене 0,79 долл./л, что, по нашему мнению, несерьезно.

Говоря о создании такого производства в Украине, нельзя не заметить, что в стране сложилось ненормальное положение с обеспечением ее потребностей в нефтепродуктах. В Украине из шести нефтеперерабатывающих заводов, существовавших до распада СССР, к 2015 г. осталось четыре, а работает лишь один, да и тот на неполную мощность. Нужды государства в нефтепродуктах на 85 % удовлетворяются импортом. Такая ситуация недопустима с точки зрения энергетической безопасности. Кроме того, в то время, когда во всем мире стоимость нефтепродуктов снижается, в Украине она возрастает из-за падения курса гривны относительно доллара.

В работе [10] необходимость реализации проекта обосновывается необходимостью повышения энергетической безопасности государства посредством создания в Украине производства моторных топлив, независимого от импорта нефти и ориентированного на собственный ресурс – бурый уголь. Еще одним фактором для обоснования создания такого производства называется наличие потенциального инвестора. Возможность и целесообразность срочного инвестирования в строительство в Украине производственных мощностей CTL вызывает сомнения. Наличие предложений в инвестирование не может быть основанием для такого сомнительного строительства. В Украине прежде всего следует начать соответствующие исследования, создать центр по подготовке специалистов на будущее. По нашему мнению, одним из проектов, который мог бы заинтересовать прави-

тельство и получить финансирование, может быть создание мини-производства по процессу FT синтеза жидкого топлива для транспортирования природного газа, переработанного в жидкое топливо, от малодебитных скважин. К выполнению такого проекта можно было бы привлечь институты химического и энергетического профиля Национальной академии наук, а инвестиции в энергосектор, предлагаемые Украине, целесообразно было бы направить в строительство нефтеперерабатывающего завода.

Несмотря на ограниченное количество промышленных производств синтетических моторных топлив из угля и другого сырья во многих странах мира выполняется много исследовательских проектов в этом направлении. В обзоре публикаций, подготовленном в Princeton University [11], обобщено большинство результатов исследований по всем моно (single) (CTL, GTL, BTL) и комбинированным технологиям (CGTL, CBTL, BGTL, CBGTL). В обзоре рассмотрен 121 проект, из которых 54 относится к производству моторных топлив по процессу FT из биомассы, 33 – из угля, 20 – из природного газа. Исследованиями в этом направлении занимаются 23 научных учреждения и лаборатории США, которые выполняют 36 научных проектов, упомянутых в обзоре. Исследования на 70–90 % финансируются Министерством энергетики США (DOE). Цель проектов охватывает широкий круг вопросов, направленных в основном на расширение знаний и усовершенствование отдельных составляющих процесса FT. Так, университет Западной Вирджинии (West Virginia University) по программе лаборатории NREL отрабатывает комбинированный процесс газификации C&CBTL и ищет прогрессивные решения в FT-процессе синтеза жидких топлив. Стоимость проекта составляет 4,26 млн долл., из которых 3,42 млн долл. финансируется DOE. На веб-сайте исследовательского центра прикладных энергетических исследований University of Kentucky Center for Applied Energy Research содержится информация о разработке мини-установок FT по технологии C&CBTL, в том числе для военных нужд. Стоимость проекта – 5,73 млн долл., из которых 4,57 млн долл. финансирует DOE. Разработка эффективных катализаторов синтеза выполняется известным крупным немецким исследовательским учреждением (The high throughput experimental company – hte) по заказу и финансированию от британской компании BP.

Наибольшая в США, а, может, и в мире комплексная пилотная установка для исследований переработки биомассы в высокооктано-

вый бензин по усовершенствованному процессу FT построена при поддержки DOE и испытывается в Институте газовых технологий (Gas Technology Institute — GTI) в предместье Чикаго Des Plaines. Проектная мощность установки — 20 баррелей (2,7 т) бензина в сутки. В сооружении установки и испытаниях также принимали участие известные мощные фирмы: немецкая Carbona (газификация биомассы и рафинг смолы), датская Haldor Topsoe (переработка смолы, катализический синтез бензина), американская Phillips 66 (дорожные испытания полученного топлива). Специальные пеллеты смягченной структуры из древесных отходов поставляла американская компания UPM. Институт газовых технологий GTI осуществлял комплектование и эксплуатацию установки, разрабатывал технологии удаления кислых газов, обрабатывал и обобщал результаты. О масштабе установки дает представление ее общий вид (рисунок).

За четыре года было переработано 700 т древесной биомассы, произведено около 10 тыс. баррелей бензина. В 2013 г. была испытана инновационная технология (BGTL), то есть газификация биомассы с добавлением до 20 % природного газа. Добавление газа существенно улучшало все показатели процесса [12]. За три испытательных кампании в 2013 г. было переработано 143,9 т древесины, произведено 14,3 т бензина. Главными результатами считаются доказанность работоспособности процесса и приближение к возможности выдачи исходных данных для проектирования промышленной установки. Считается также, что в процессе исследований будет создан лицензионно привлекательный продукт для продажи в Китай, Индию, другие страны. По поводу создания промышленного производства, основанного на результатах исследований, точно высказался президент калифорнийского отделения компании



Общий вид пилотной установки по получению СМТ в Институте газовых технологий (США).

Carbona, которая специализируется на процессах газификации и принимала участие в проекте, господин Patel. Он сказал, что процессы газификации имеют неоднозначное прошлое (*checkered past*), а главное, что для поступления частных инвестиций в такое производство инвестор должен быть уверенным в политике правительства заведомо на 10, 15, 20 лет [13]. Это в полной мере относится к намерениям построить в Украине завод по производству СМТ из угля, изложенным в [10], и другим предложениям, о которых сказано выше. Подобные проекты должны проходить государственную экспертизу высокого уровня с участием иностранных специалистов, имеющих соответствующий опыт. В Украине исследования в целом по комплексу производства СМТ и по отдельным его составляющим (кислородная или парокислородная газификация под давлением, комплексная очистка синтез-газа, высокотемпературные керамические фильтры) не проводились и специалистов в этом вопросе нет. В приведенных в этой статье ссылках и многочисленных материалах по проблеме, имеющихся в Интернете, сообщается, что уже на стадии feasibility study к проектам привлекаются крупные авторитетные компании мирового уровня. В основе промышленных проектов такого типа должно быть технико-экономическое обоснование, которое прошло независимую углубленную экспертизу. Что касается политики правительства Украины в энергетическом секторе, то в современных условиях ожидать четких ориентиров от него невозможно.

Экономическая составляющая проблемы

При прогнозировании перспектив производства СМТ следует исходить прежде всего из экономических соображений, в основном из соотношения цен на нефть и углеродсодержащее сырье для производства СМТ. Очевидно, что эксплуатационные затраты в производстве СМТ выше, чем по традиционной технологии. Предполагается, что экологические требования могут быть удовлетворены развивающимися техническими средствами, хотя некоторые из них могут оказаться слишком дорогостоящими, например, извлечение и утилизация CO₂.

Экономический раздел отчета [1] начинается с утверждения, что производство СМТ дорого и в строительстве, и в эксплуатации и что создание такого производства может рассматриваться лишь как средство обеспечения безопасности в поставках нефти или газа. Со ссылкой на оценки, выполненные Международным энергетическим агентством в 2006 г., утверждается, что производство СМТ из угля может составить конкуренцию традиционному производству из

нефти при цене угля не более 20 долл./т. По собственным оценкам [1], средняя мировая цена угля в 2009 г. была в 2 раза выше, но все же около 30–40 % угля в мире добывается по стоимости 20 долл./т, и производство СМТ будет конкурентным при цене нефти 40 долл./баррель, а стоимость СМТ составит 50 долл./баррель. За годы со времени подготовки этого отчета стоимость угля выросла в несколько раз, а стоимость нефти подверглась значительным колебаниям, так что подобные экономические численные оценки следуют обновлять постоянно.

С высокой степенью достоверности можно предсказать, что в условиях резкого снижения цен на нефть ни один из проектов производства нефтепродуктов из угля, природного газа или биомассы в ближайшие годы в мире реализовываться не будет. Можно осторожно предположить, что исключение может составить упоминавшийся выше международный проект в Мозамбике, где, по некоторым данным, стоимость бурого угля на месте добычи составляет 17 долл./т. Как долго и до какого уровня будет дешеветь нефть, прогнозировать трудно. Удешевление нефти в последнее время наряду с политическими и экономическими причинами обосновывается и с научной точки зрения. Недавно в Интернете опубликовано коммюнике из российской конференции по глубинной нефти «Дешевая нефть навсегда. Новая реальность» [14]. В нем речь идет о теории российского геолога А.Н.Кудрявцева о неорганическом происхождении нефти. Согласно этой теории, в местах сегодняшней добычи нефти на глубинах приблизительно 7,0–7,5 км существуют ее залежи, значительно превосходящие открытые, и что нефть беспрерывно образовывается в недрах Земли и с периодом 12–15 лет обновляет существующие месторождения. Практическими подтверждениями теории считаются возобновление добычи нефти в Чеченской Республике после якобы исчерпания ее запасов, открытие гигантских месторождений нефти компаниями Вьетsovpetro на вьетнамском шельфе на глубине более 3 км (сравнительно небольшая глубина в этом месте объясняется поднятием земной коры) и компаниями Chevron и British Petroleum на шельфе Мексиканского залива на глубинах 7,5 и 10,7 км. Другим подтверждением называют наличие в прилетающих на Землю метеоритах следов углеводородов. Известно, что знаменитая комета Галлея, состоящая в основном из льда и CO₂, содержит также некоторое количество формальдегида, метана и цианистых соединений. Кроме того, сторонники неорганической теории утверждают, что за все время существования Земли на ней не могло накопиться такое огромное количество органических

веществ, которое соответствовало бы имеющимися ресурсам нефти и природного газа. Именно якобы по этой причине основные нефтедобывающие страны сбрасывают свои запасы нефти, а в США разрешен ее экспорт. В результате предложения нефти превзошли спрос, что и привело к падению ее цены. В работе индийских ученых [15] эта точка зрения хотя и поддерживается, однако утверждается, что «органическая» теория также справедлива и что обе эти теории имеют право на жизнь. Ближайшее будущее подтвердит правильность высказанных выше соображений.

Экономические предпосылки для создания в Украине производства СМТ отсутствуют. Значительная часть потребности страны в угле удовлетворяется за счет импорта. Добыча угля в Украине дотируемая, себестоимость добычи угля на государственных шахтах в 2013 г. составляла 1350 грн/т [16], или 168 долл./т (при стоимости 1 долл. в то время 8 грн), что, по-видимому, является одной из наибольших цен в мире. Добыча угля частными шахтами также дотируется, хотя и в меньшей степени. Отсутствует также инфраструктура выращивания или даже сбора биологического сырья, не налажена система раздельного сбора и переработки твердых бытовых отходов. Как отмечалось ранее в этой статье, в Украине следует начинать с исследований отдельных стадий технологии производства СМТ, подготовки необходимых кадров на перспективу.

В Интернете можно найти множество сообщений о разработках по получению синтез-газа и дальнейшем его использовании в химических или энергетических целях. Обращает на себя внимание изменение тональности этой информации за последние два-три года в сторону более сдержанной или даже критической. Как свидетельствует «Википедия», удельные капиталовложения в единицу продукции по процессу FT в два, а затраты воды в пять раз больше по сравнению с переработкой нефти; больше также и выбросы парниковых газов. Последняя причина используется в качестве основания для отказа от дальнейшей поддержки проектов по проблеме. Так, Министерство энергетики США (DOE) пересматривает решение о предоставлении кредитной гарантии приостановленному проекту CTL в штате Вайоминг. Одна из причин — несоответствие проекта президентскому акту об окружающей среде [17]. По оценкам американского Агентства по защите окружающей среды (Environmental Protection Agency), выбросы CO₂ в производстве и использовании синтетического моторного топлива в 2 раза выше, чем при использовании топлив из нефти.

Выводы

Отношение в мире к организации производства СМТ в разных странах меняется достаточно быстро и в значительной мере определяется топливной составляющей или изменениями в топливной конъюнктуре. Наличие запасов, их характеристика, стоимость топлива на месте его добычи и в ареале потребления, стоимость и квалификация рабочей силы, альтернативных источников топлива и энергии, участие крупных компаний в реализации проектов могут наряду с политической составляющей существенно влиять на решения о реализации проектов производства СМТ.

Убыточность производства жидкого моторного топлива из угля в ЮАР, приостановка финансирования реализации проектов производства СМТ в США и Китае ставят под сомнение целесообразность создания подобного производства в Украине. Существование четырех маломощных заводов CTL в Китае не может быть серьезным аргументом в пользу положительно-го решения для Украины. Также не может быть аргументом предложение относительно инвестиро-вания проекта, поскольку его технико-экономическое обоснование не прошло необходимой экспертизы достаточного уровня. Синтез-газ, который получается кислородной или парокислородной газификацией угля, используется на нескольких электростанциях комбинированного цикла, а также широко используется для производ-ства химической продукции. В мире проводится много исследований относительно использо-вания в качестве исходного сырья для производ-ства СМТ, кроме угля, также природного газа, биомассы и органосодержащих отходов, а также их комбинаций. В этих поисках преиму-щество отдается использованию биомассы и созданию интегрированных предприятий по со-вместному производству моторных топлив, хи-мической продукции и электроэнергии. Падение цен на нефть сводит на нет перспективы реали-зации проектов по производству моторного топ-лива из другого сырья посредством его газифи-кации и процесса Fischer-Tropsch. Это падение может оказаться долгосрочным, если будут на-ходиться дальнейшие подтверждения теории не-органического происхождения нефти. В НАН Украины целесообразно начать исследование технологий газификации угля, биомассы и ком-бинированных процессов, рассчитанных на бу-дущее.

Список литературы

1. Review of Worldwide Coal to liquids R, D&D Activities and the Need for farther Initiatives within Europe // Project carried out with a financial grant

- of the Research Programme of the Research Fund for Coal and Steel. — June 2009. — P. 44.
2. Осипов А.М., Шендрек Т.Г., Попов А.Ф., Грищук С.В. Перспективные методы производства беззольного угля и энергетических углей (Обзор) // Энерготехнологии и ресурсосбережение. — 2010. — № 2. — С. 3–8.
3. Erdos CTL. — http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Erdos_CTL&oldid=6142359924.
4. Презентация доклада West Virginia University. — <http://www.research.causus.org/docs/CTL%20Development%20in%20China> (2009).
5. Quinones M. Alternative Fuels: Coal-to-liquid pros-pects dim, but boosters won't say die — <http://www.eenews.net/stories/1059981383>. 17 May 2013.
6. Yu Qian, Qingchun Yang, Jun Zhang and oth. Develop-ment of an integrated Oil Shale Refinery Process with Coal Gasification for Hydrogen Production // Ind. Eng. Chem. Res. — 2014. — № 53. — Р. 19970–19978.
7. Коновалов Б. Через пять-семь лет Россия может стать крупнейшим в мире производителем синте-тического моторного топлива // Энергетика и промышленность. — Дата: 31.10.2002.
8. Coal-to-Chemicals. — <http://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification>
9. Regius Synfuels. — http://www.regiusexplore.com/reg_synfuels.html.
10. Бондаренко Б.І. Щодо перспектив одержання і використання синтез-газу з вугільної сировини України. За матеріалами наукової доповіді на засіданні Президії НАН України 29 жовтня 2014 року // Вісник НАН України. — 2014. — № 12.
11. Fluodas C.A., Elia J.A., Baliban R.C. Hybrid and single feedstock energy processes for liquid trans-portation fuels : A critical review // Computers and Chemical Engineering. — 2012. — Vol. 41. — Р. 25–41.
12. Bush V., Bryan B., Knight R. Synergistic Combi-nation of Natural Gas and biomass in Gasifica-tion-based Systems for Chemical Fuels Production // Proc. of Int. Gas Union Research Conference, Copenhagen. — Sept. 2014. — Р. 12.
13. Renewable Gasoline From Wood: A Transporta-tion Fuel Of The Future? — <http://www.progressillinois.com/quick-hits/content/2014/06/06/renewable-gasoline...>
14. Дешевая нефть навсегда. Новая реальность // Российский манифест. — 13 ноября 2014 г. — Powered by Esplanade Theme and WordPress. — <http://www.vnigri.ru/download/30>.
15. Samar Abbas. The Non-Organic Theory of the Gen-esis of Petroleum // Report on the Grant of New Dehli University. — 2014. — Р. 20.
16. Горбовский А. Сверхплановые объемы // Энер-гобизнес. — 2014. — № 1–2. — С. 839–840.
17. Romm J. Is the Energy Department Still Looking To A Give Coal-To-Liquid Plant A Loan Guarantee? — <http://thinkprogress.org/climate/2014/04/02/3345481/loan-guarantee-coal-to-liquid>

Поступила в редакцию 20.03.15

Карп І.М., аcad. НАН України, докт. техн. наук, проф.
Інститут газу НАН України, Київ
 ул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: ingas@i.com.ua

Про виробництво синтетичних моторних палив

Розглянуто питання про стан виробництва та розробок в галузі отримання синтетичних моторних палив з вуглеводневої сировини. Як основний в останні роки розглядається метод Фішера-Тропша. Стверджується, що створення в Україні виробничих потужностей по отриманню рідких моторних палив з вугілля, біомаси, твердих побутових відходів та інших вуглевмісних видів сировини недоцільно. Існуюче виробництво у ПАР збиткове і дотується державою. Невеликі потужності в Китаї існують завдяки низькій вартості вугілля. Падіння цін на нафту може виявитись довготривалим у разі подальшого підтвердження теорії її неорганічного походження. Це зводить нанівець існуючі плани будівництва нових заводів синтетичного палива. У багатьох країнах виконуються дослідницькі проекти з проблемами, що розраховані на можливу перспективу. В Україні доцільно розпочати дослідження деяких складових процесу синтезу. *Бібл. 17, рис. 1.*

Ключові слова: синтез моторних палив, вугілля, біомаса, синтез-газ, комбіновані процеси.

Karp I.N., Academician of National Academy of Sciences of Ukraine,
 Doctor of Technical Science, Professor

The Gas Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev
 39, Digtyarivska St., 03113 Kiev, Ukraine, e-mail: ingas@i.com.ua

About Synthetic Motor Fuels Production

The problems of production and developments in a field of synthetic motor fuels receiving from hydrocarbons are considered. As a main Fisher-Tropsh's method is considered. It is confirming, that creation in Ukraine industrial scale liquid motor fuels production from coal, biomass, municipal wastes or other kinds of carbon content raw materials is not advisable. Existing production in SAR is subsided by government. A comparatively little plants in China work thanks to low coal cost. Decreasing of oil prices may be long term in a case of farther confirming of theory of its non-organic formation. Because of this almost all existing intentions as to building of new plants of synthetic fuel production are cancelled. The research projects of problem are provided in many countries. It is advisable to start investigation of some components of synthesis process in Ukraine. *Bibl. 17, Fig. 1.*

Key words: motor fuels synthesis, coal, biomass, synthes-gas, combined processes.

References

1. Review of Worldwide Coal to liquids R, D&D Activities and the Need for farther Initiatives within Europe. *Project carried out with a financial grant of the Research Programme of the Research Fund for Coal and Steel*, June 2009, p. 44.
2. Osypov A.M., Shendryk T.G., Popov A.F., Gryshchuk S.V. Perspektyvnyje metody proizvodstva bezzolnogo uglia iz energetycheskikh uglej (Obzor), *Energotekhnologii i resursosberezenie [Energy Technologies and Resource Saving]*, 2010, (2), pp. 3–8. (Rus.)
3. Erdos CTL. — http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Erdos_CTL&oldid=6142359924.
4. Prezentatsiya doklada West Virginia University. — <http://www.research.causus.org/docs/CTL%20Development%20in%20China> (2009).
5. Quinones M. Alternative Fuels: Coal-to-liquid prospects dim, but boosters won't say die. — <http://www.eenews.net/stories/1059981383>. 17 May 2013.
6. Yu Qian, Qingchun Yang, Jun Zhang . Development of an integrated Oil Shale Refinery Process with Coal Gasification for Hydrogen Production, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, (53), pp. 19970–19978.

7. Konovalov B. Cherez pyath-semh let Rossia mozhets statth krupnejshym v mire proizvoditelem synteticheskogo motornogo topliva, *Energetika i promyshlennost.* — <http://stra.teg.ru/lenta/energy/>752: 31.10.2002.(Rus.)
8. Coal-to-Chemicals. — <http://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification>
9. Regius Synfuels. — http://www.regiusexplore.com/reg_synfuels.html.
10. Bondarenko B.I. Shchodo perspektiv oderzhannia I vykorystannia synteza-gazu z vugylnoii syrovyny Ukrayny. Za materialamy naukovojji dopovydi na zasidanny Prezydii NAN Ukrayny 29 zhovtnia 2014 roku, *Visnyk NAN Ukrayny*, 2014, (12), pp. 25–28. (Ukr.)
11. Fluodas C.A., Elia J.A., Baliban R.C. Hybrid and single feedstock energy processes for liquid transportation fuels : A critical review, *Computers and Chemical Engineering*, 2012, 41, pp. 25–41.
12. Bush V., Bryan B., Knight R. Synergistic Combination of Natural Gas and biomass in Gasifica-
- tion-based Systems for Chemical Fuels Production, *Proc. of Int. Gas Union Research Conference*, Kopenhagen, Sept. 2014, p. 12.
13. Renewable Gasoline From Wood: A Transportation Fuel Of The Future? — <http://www.progressillinois.com/quick-hits/content/2014/06/06/renewable-gasoline..>
14. Deshevaia neft navsegda. Novaia realnost, *Rossijskyi manifest*, 13 nojabria 2014. Powered by Esplanade Theme and WordPress. — <http://www.vnigr.ru/download/30>. (Rus.)
15. Samar Abbas. The Non-Organic Theory of the Genesis of Petroleum, *Report on the Grant of New Dehli University*, 2014, p. 20.
16. Gorbovsky A. Sverkhplanovyie obiomy, *Energo-biznes*, 2014, (1–2), pp. 839–840.(Rus.)
17. Romm J. Is the Energy Department Still Looking To A Give Coal-To-Liquid Plant A Loan Guarantee? — <http://thinkprogress.org/climate/2014/04/02/3345481/loan-guarantee-coal-to-liquid>

Received March 20, 2015

УДК 628.49

**Пятничко А.И., канд. техн. наук,
Иванов Ю.В., Жук Г.В., докт. техн. наук, Онопа Л.Р.
Институт газа Национальной академии наук Украины, Киев
ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: aipkiev@ukr.net, iv2102@mail.ru**

Оптимизация параметров технологической схемы аминовой очистки биогаза от CO₂ и H₂S

Истощение месторождений традиционных ископаемых топлив приводит к поиску альтернативных источников энергии, к которым относится биогаз, образующийся из биологического сырья – биомассы. Основными компонентами биогаза являются биометан, диоксид углерода и примеси (сероводород и др.). Для получения биометана – аналога природного газа – необходимо извлекать из биогаза CO₂ и H₂S. С использованием программной системы технологического моделирования HYSYS проведены многовариантные расчеты. Предложено использовать абсорбционную схему с применением в качестве абсорбента водного раствора смеси аминов: 40 % метилдиэтаноламина (МДЭА) и 10 %monoэтаноламина (МЭА). Это приводит к снижению энергозатрат на процесс абсорбции-десорбции в 1,5–3 раза по сравнению с растворами МЭА. Установлены оптимальные параметры процесса очистки биогаза полигонов твердых бытовых отходов от CO₂ и H₂S: давление в абсорбере – 0,26–0,28 МПа, давление в десорбере – 0,16–0,18 МПа, температура регенерированного аминового раствора на входе в абсорбер – 45 °C. Библ. 11, рис. 6, табл. 4.

Ключевые слова: биогаз, биометан, диоксид углерода, сероводород, абсорбент, десорбент, абсорбция.

7. Konovalov B. Cherez pyath-semh let Rossia mozhets statth krupnejshym v mire proizvoditelem synteticheskogo motornogo topliva, *Energetika i promyshlennost.* — <http://stra.teg.ru/lenta/energy/>752: 31.10.2002.(Rus.)
8. Coal-to-Chemicals. — <http://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification>
9. Regius Synfuels. — http://www.regiusexplore.com/reg_synfuels.html.
10. Bondarenko B.I. Shchodo perspektiv oderzhannia I vykorystannia synteza-gazu z vugylnoii syrovyny Ukrayny. Za materialamy naukovojji dopovydi na zasidanny Prezydii NAN Ukrayny 29 zhovtnia 2014 roku, *Visnyk NAN Ukrayny*, 2014, (12), pp. 25–28. (Ukr.)
11. Fluodas C.A., Elia J.A., Baliban R.C. Hybrid and single feedstock energy processes for liquid transportation fuels : A critical review, *Computers and Chemical Engineering*, 2012, 41, pp. 25–41.
12. Bush V., Bryan B., Knight R. Synergistic Combination of Natural Gas and biomass in Gasifica-
- tion-based Systems for Chemical Fuels Production, *Proc. of Int. Gas Union Research Conference*, Kopenhagen, Sept. 2014, p. 12.
13. Renewable Gasoline From Wood: A Transportation Fuel Of The Future? — <http://www.progressillinois.com/quick-hits/content/2014/06/06/renewable-gasoline...>
14. Deshevaia neft navsegda. Novaia realnost, *Rossijskyi manifest*, 13 nojabria 2014. Powered by Esplanade Theme and WordPress. — <http://www.vnigr.ru/download/30>. (Rus.)
15. Samar Abbas. The Non-Organic Theory of the Genesis of Petroleum, *Report on the Grant of New Dehli University*, 2014, p. 20.
16. Gorbovsky A. Sverkhplanovyie obiomy, *Energo-biznes*, 2014, (1–2), pp. 839–840.(Rus.)
17. Romm J. Is the Energy Department Still Looking To A Give Coal-To-Liquid Plant A Loan Guarantee? — <http://thinkprogress.org/climate/2014/04/02/3345481/loan-guarantee-coal-to-liquid>

Received March 20, 2015

УДК 628.49

**Пятничко А.И., канд. техн. наук,
Иванов Ю.В., Жук Г.В., докт. техн. наук, Онопа Л.Р.
Институт газа Национальной академии наук Украины, Киев
ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: aipkiev@ukr.net, iv2102@mail.ru**

Оптимизация параметров технологической схемы аминовой очистки биогаза от CO₂ и H₂S

Истощение месторождений традиционных ископаемых топлив приводит к поиску альтернативных источников энергии, к которым относится биогаз, образующийся из биологического сырья – биомассы. Основными компонентами биогаза являются биометан, диоксид углерода и примеси (сероводород и др.). Для получения биометана – аналога природного газа – необходимо извлекать из биогаза CO₂ и H₂S. С использованием программной системы технологического моделирования HYSYS проведены многовариантные расчеты. Предложено использовать абсорбционную схему с применением в качестве абсорбента водного раствора смеси аминов: 40 % метилдиэтаноламина (МДЭА) и 10 %monoэтаноламина (МЭА). Это приводит к снижению энергозатрат на процесс абсорбции-десорбции в 1,5–3 раза по сравнению с растворами МЭА. Установлены оптимальные параметры процесса очистки биогаза полигонов твердых бытовых отходов от CO₂ и H₂S: давление в абсорбере – 0,26–0,28 МПа, давление в десорбере – 0,16–0,18 МПа, температура регенерированного аминового раствора на входе в абсорбер – 45 °C. Библ. 11, рис. 6, табл. 4.

Ключевые слова: биогаз, биометан, диоксид углерода, сероводород, абсорбент, десорбент, абсорбция.

В Украине потенциал производства и использования биогаза в качестве возобновляемого источника энергии из отходов агропромышленного комплекса, бытовых отходов, сточных вод оценивается в 3,2 млрд м³/год СН₄. Дополнительно можно получить около 3 млрд м³/год СН₄ из энергетических культур при их переработке в биометан [1].

Актуальность проблемы очистки биогаза от кислых компонентов СО₂ и Н₂S обусловлена требованиями экологической безопасности, а также производственными потребностями защиты аппаратуры и оборудования, трубопроводов от коррозии при транспорте и переработке биогаза в топливо (биометан), пригодное для бытового, энергетического и промышленного использования.

Очистка биогаза и других технологических газов от примесей СО₂ и Н₂S может осуществляться различными способами, выбор которых зависит от многих факторов, основными из которых являются покомпонентный состав, параметры сырого газа, степень очистки и отрасль использования товарного продукта.

Анализ мирового опыта в этой области свидетельствует о том, что основными процессами переработки кислых газов является абсорбция с использованием физических и химических абсорбентов и их комбинаций. Большинство процессов очистки газов базируется на применении абсорбционных процессов с использованием сорбентов с аминовой составляющей [2–4]. Выбор оптимального абсорбента для всего диапазона концентраций СО₂ и Н₂S в биогазе позволяет снизить количество циркулирующего аминового раствора и тепловую нагрузку десорбера и может существенно улучшить технико-экономические показатели установок абсорбционного извлечения СО₂ и Н₂S.

Капитальные вложения в установку аминовой очистки на 80 % связаны с количеством

циркулирующего аминового раствора, что определяет размеры абсорбера, десорбера, теплообменного оборудования и т.д. В работе [5] для процесса очистки биогаза от СО₂ были сделаны сравнительный анализ и выбор абсорбента на основе этаноламинов: моноэтаноламина (МЭА), диэтаноламина (ДЭА), метилдиэтаноламина (МДЭА). Расчеты проводились с использованием известной программной системы технологического моделирования HYSYS. Для сравнения были взяты следующие водные растворы аминов: 13 % МЭА; 18 % МЭА; 40 % ДЭА; 6 % МЭА + 40 % МДЭА; 8 % МЭА + 40 % МДЭА; 10 % МЭА + 40 % МДЭА.

При моделировании процесса извлечения СО₂ из биогаза были приняты упрощенные модели его расчета и получены оценочные результаты для разных абсорбентов (табл.1). Моделирование производили при следующих условиях: Q_{газ} = 360 ст. м³; T_{газ} = 40 °C; P_{абс} = 0,26 МПа; P_{дес} = 0,16 МПа. Состав биогаза, % (об.): СН₄ – 50; СО₂ – 45; N₂ – 3; H₂O – 2.

По результатам расчетов для этих вариантов был принят оптимальный состав сорбента

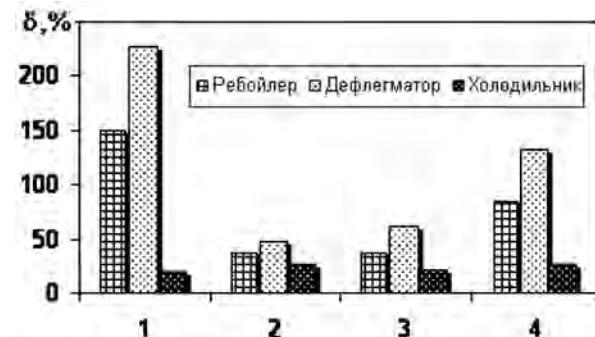


Рис.1. Сравнительная оценка расхождений расчетных тепловых нагрузок ребойлера, дефлегматора десорбера и теплообменника-охладителя регенерированного абсорбента при применении водных растворов 18 % МЭА (I) и 40 % МДЭА + 10 % МЭА (II) [8]: 1 – дымовой газ; 2 – генераторный газ; 3 – синтез-газ; 4 – биогаз. δ = [(I – II)/II] · 100 %.

Таблица 1. Показатели процесса очистки биогаза от СО₂ аминовыми абсорбентами [5]

Показатель	Состав абсорбента, % (мас.)					
	13 % МЭА + 87 % H ₂ O	18 % МЭА + 82 % H ₂ O	40 % ДЭА + 60 % H ₂ O	10 % МЭА + 40 % МДЭА + 50 % H ₂ O	8 % МЭА + 40 % МДЭА + 52 % H ₂ O	6 % МЭА + 40 % МДЭА + 54 % H ₂ O
Расход сорбента, кг/ч	5355	4215	4580	3115	3700	4430
Тепловая нагрузка, ккал/ч (кВт):						
кипятильника десорбера	175200 (203, 6)	176400 (205, 0)	179500 (208, 6)	138800 (161,4)	139600 (162,3)	154100 (179,1)
дефлегматора десорбера	-40750 (-47,4)	-41570 (-48,3)	-66830 (-77,7)	-43410 (-50,5)	-38040 (-44,2)	-52560 (-61,1)
теплообменника-охладителя	-138500 (-161,0)	-137500 (-159,8)	-115000 (-133,7)	-96500 (-112,2)	-10300 (-119,7)	-10300 (-119,7)
Мощность насоса, кВт	0,21	0,16	0,17	0,12	0,14	0,17

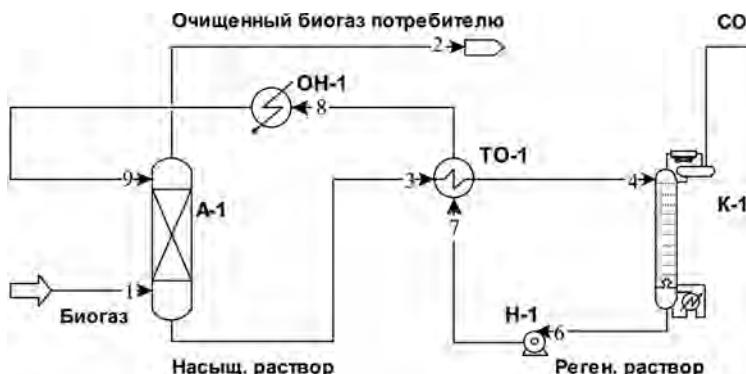


Рис.2. Принципиальная технологическая схема аминовой очистки биогаза: А-1 – абсорбер; К-1 – десорбер; ТО-1 – рекуперативный теплообменник; ОН-1 – теп-та (поток 9). В – водный раствор 40 % МДЭА + (8–10) % МЭА.

С применением реальных моделей расчета процессов извлечения CO_2 из биогаза, дымовых газов, генераторного газа и синтез-газа авторами был проведен сравнительный анализ и сделан выбор оптимального абсорбента на основе МДЭА [6–8]. Был принят оптимальный состав сорбента 40 % МДЭА + 10 % МЭА + 50 % H_2O (рис.1).

Из литературных источников известно, что эксплуатационные расходы технологии извлечения кислых компонентов из технологических газов до 70 % состоят из энергетических затрат на регенерацию амина, поэтому важным является проведение исследований с целью оптимизации параметров процессов абсорбции и десорбции, а именно: давления и температуры. Принципиальная технологическая схема процесса извлечения CO_2 и H_2S из биогаза водными растворами аминов, получения биометана и газообразного диоксида углерода приведена на рис.2.

Моделирование процесса очистки биогаза проводилось по данным полигона ТБО № 5 (с. Пидгирцы, Киевская обл.). Количество биогаза – 600 ст. м³/ч. Состав биогаза, % (об.): CH_4 – 48; CO_2 – 45; H_2S – 2; N_2 – 3; H_2O – 2. Было принято, что допустимая концентрация примесей в биометане, выходящем из абсорбера, не

должна превышать 1 % (об.) CO_2 , 5 мг/ст. м³ H_2S . Давление в абсорбере изменялось от 0,24 до 0,3 МПа, в десорбере – от 0,14 до 0,2 МПа с интервалом 0,02 МПа. Температура регенерированного абсорбента, подаваемого в абсорбер, варьировалась от 35 до 55 °C.

Биогаз (поток 1) в количестве 600 ст. м³ поступает в абсорбер А-1, который орошается водным раствором хемосорбента (поток 9). В колонне-абсорбере концентрации CO_2 и H_2S в биогазе снижаются до допустимой. Очищенный биогаз (поток 2) направляется потребителю. Насыщенный раствор хемосорбента (поток 3) поступает в рекуперативный теплообменник ТО-1, в котором нагревается до 98–104 °C горячим обратным потоком 7 регенерированного раствора сорбента, который выходит из десорбера К-1. Нагретый насыщенный раствор сорбента (поток 4) поступает в верхнюю часть десорбера К-1, где осуществляется отпаривание поглощенного диоксида углерода до необходимой концентрации. Процесс регенерации осуществляется при температуре кипения хемосорбента 115–119 °C. Парогазовая смесь, выходящая из верхней части десорбера, охлаждается в конденсаторе до 25 °C, при этом водяной пар конденсируется и поступает в десорбер как орошение (флегма) в верхнюю его часть, а газ в количестве 222 ст. м³ выходит из конденсатора (поток 5) и содержит в основном CO_2 (~ 92,5 % (об.)). Регенерированный раствор хемосорбента (поток 6) насосом Н-1 подается в рекуперативный теплообменник ТО-1 (поток 7), затем в охладитель ОН-1 (поток 8) и после охладителя ОН-1 поступает в верхнюю часть абсорбера А-1 (поток 9). Затем цикл повторяется.

В табл.2 приведены расчетные показатели процесса извлечения CO_2 и H_2S из биогаза в

Таблица 2. Энергетические показатели процесса извлечения CO_2 и H_2S из биогаза

Давление, МПа абсорбер	Давление, МПа десорбер	Расход абсорбента*, кг/ч	Мощность насоса*, кВт	Тепловая загрузка, кВт		
				рабойлера десорбера	дефлэгматора десорбера	теплообменника-охладителя
0,24	0,14	7790	0,30	509/830	349/647	217/221
0,26	0,16	6720	0,26	372/510	219/332	211/217
0,28	0,18	6260	0,24	323/413	183/245	199/208
0,30	0,20	5955	0,23	296/370	166/209	189/201

* Показатели не зависят от степени извлечения CO_2 , так как в данном варианте расчетов принят абсорбент неизменного состава: 40 % МДЭА + 10 % МЭА + 50 % H_2O . В числителе – для степени извлечения $\text{CO}_2 \varepsilon = 0,7$, в знаменателе – для $\varepsilon = 0,8$.

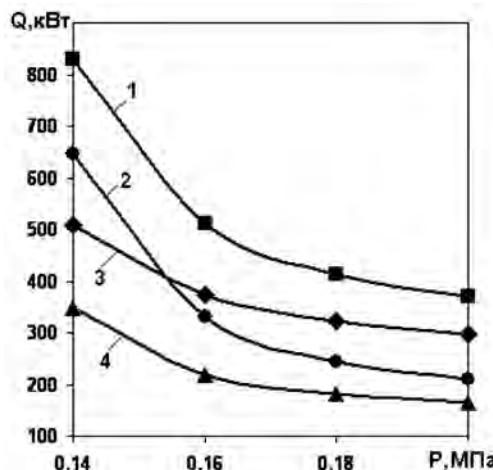


Рис.3. Зависимость тепловой нагрузки Q ребайлера (1, 3) и дефлегматора (2, 4) десорбера от давления при степени извлечения $\text{CO}_2 \varepsilon = 0,7$ (3, 4) и $0,8$ (1, 2).

количестве 600 ст. м³ при допустимой концентрации на выходе из абсорбера $\text{CO}_2 = 1\%$ (об.), $\text{H}_2\text{S} = 5\text{ mg}/\text{ст. m}^3$ для диапазона давлений в абсорбере 0,24–0,3 МПа и в десорбере 0,14–0,2 МПа.

На рис.3 показана зависимость тепловой нагрузки ребайлера и дефлегматора десорбера от давления при степени извлечения $\text{CO}_2 \varepsilon = 0,7$ и $0,8$.

Зависимость расхода абсорбента от давления в абсорбере представлена на рис.4. При давлении в десорбере $P = 0,14$ МПа тепловые нагрузки ребайлера и дефлегматора, а также расходы абсорбента наиболее высоки при всех степенях извлечения CO_2 . Самые низкие показатели наблюдаются при $P = 0,2$ МПа.

Надо учитывать, что равновесная растворимость диоксида углерода зависит от давления газа и концентрации аминового раствора.

Если используют водные растворы МЭА, то концентрация последнего составляет, как

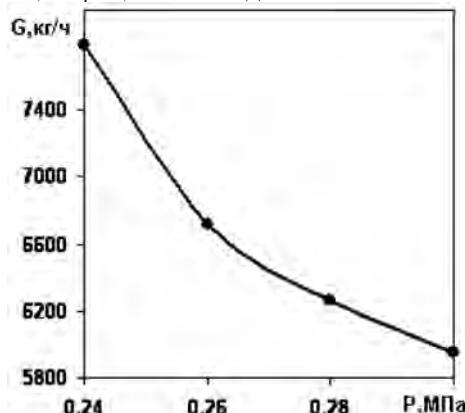


Рис.4. Зависимость расхода абсорбента состава 40 % МДЕА + 10 % МЕА + 50 % H_2O от давления в абсорбере.

правило, 10–20 % (мас.). В состав предложенного оптимального абсорбента в качестве активирующей добавки входит 10 % МЭА, и в результате хемосорбции образуются карбонаты и бикарбонаты, которые разлагаются в десорбере с выделением диоксида углерода при нагревании потока до 120 °C [9].

Полнота извлечения сероводорода из биогаза также зависит от концентрации используемого для этой цели амина, количественного отношения амина к очищаемому газу, температуры и полноты регенерации его раствора. Необходимо, чтобы содержание сульфидов в регенерированном растворе было минимальным и температура низа десорбера не превышала 120 °C, так как при более высокой температуре МЭА частично разлагается [10].

Температура низа десорбера меняется в зависимости от давления: от 113 °C при $P = 0,14$ МПа до 121 °C (то есть выше 120 °C) при $P = 0,2$ МПа, поэтому оптимальным будет диапазон давления $P = 0,16$ – $0,18$ МПа.

Расчетные расходы абсорбента и концентрации CO_2 и H_2S на выходе из абсорбера для диапазона температур регенерированного аминового раствора 35–55 °C при оптимальном давлении $P = 0,26$ и 0,28 МПа приведены в табл.3.

Из нее видно, что при $t = 35$ °C концентрация CO_2 в биометане возрастает до 2 % и превышает допустимую (1 %) при незначительном уменьшении концентрации H_2S до 3,5 mg/st. m³. При $t = 55$ °C концентрация CO_2 снижается до 0,7 %, но при этом повышается содержание H_2S в биометане до 8,9 mg/st. m³, что превышает допустимую (5,0 mg/st. m³). Поэтому оптимальная температура регенерированного аминового раствора, подаваемого в абсорбер, была принята $t = 45$ °C.

Важным является исследование взаимного влияния остаточной концентрации CO_2 и H_2S на выходе из абсорбера (в биометане) и анализ при этом энергетических показателей процесса регенерации насыщенного аминового раствора в

Таблица 3. Расход абсорбента, концентрации CO_2 и H_2S на выходе из абсорбера

t , °C	Расход абсорбента, кг/ч	Концентрация на выходе из абсорбера	
		CO_2 , % (об.)	H_2S , mg/st. m ³
35	6720/6260	2,0/2,0	3,5/3,5
45	6720/6260	1,1/1,1	4,5/4,8
55	6720/6260	0,65/0,7	7,0/8,9

Примечание. В числителе — при $P = 0,26$ МПа, в знаменателе — при $P = 0,28$ МПа.

Таблица 4. Термовые нагрузки ребайлера и дефлегматора десорбера, теплообменника-охладителя в зависимости от остаточной концентрации CO_2 в биометане

Концентрация газа на выходе из абсорбера*	$\text{CH}_4, \%$ (об.)	$\text{CO}_2, \%$ (об.)	$\text{H}_2\text{S}, \text{мг}/\text{ст. м}^3$	Расход абсорбента*, кг/ч	Термовая загрузка, кВт		
					ребайлера десорбера	дефлегматора десорбера	теплообменника-охладителя
$P_{\text{абс}} = 0,26 \text{ МПа}, P_{\text{дес}} = 0,16 \text{ МПа}$							
90,3	1,1	4,5	6720	372/510	219/332	211/217	
89,1	2,4	67,1	5130	277/362	150/208	183/191	
88,0	3,5	258,4	5000	269/351	148/203	176/184	
$P_{\text{абс}} = 0,28 \text{ МПа}, P_{\text{дес}} = 0,18 \text{ МПа}$							
90,3	1,1	4,8	6720	323/413	183/245	199/208	
89,1	2,4	66,2	5130	265/329	133/169	188/198	
88,0	3,5	257,3	5000	257/319	132/166	182/190	

* Показатели не зависят от степени извлечения CO_2 , так как в данном варианте расчетов принят абсорбент неизменного состава: 40 % МДЭА + 10 % МЭА + 50 % H_2O .

десорбере. В табл.4 приведены значения термовых нагрузок ребайлера, дефлегматора десорбера, теплообменника-охладителя регенерированного раствора в зависимости от остаточной концентрации CO_2 в биометане при $P = 0,16$ и $0,18$ МПа и степени извлечения $\text{CO}_2 \varepsilon = 0,7$ и $0,8$.

На рис.5 показана зависимость тепловой нагрузки ребайлера и дефлегматора десорбера от концентрации CO_2 в биометане при $P = 0,16$ и $0,18$ МПа и степени извлечения $\text{CO}_2 \varepsilon = 0,7$ и $0,8$. Видно, что наибольшие тепловые нагрузки существуют при минимальных концентрациях CO_2 в биометане, а при концентрациях CO_2 выше 2,4 % нагрузки ребайлера и дефлегматора практически не меняются. Причем чем ниже степень извлечения CO_2 из биогаза, тем меньше зависимость от давления в десорбере. Нагрузки теплообменника-охладителя регенерированного

раствора практически не зависят от давления, остаточной концентрации CO_2 в биометане и степени извлечения CO_2 из биогаза.

Зависимость концентраций CH_4 и H_2S на выходе из абсорбера от остаточной концентрации CO_2 в биометане приведена на рис.6 и практически не зависит от давления (см. табл.4).

Если учитывать требования к качеству природного газа, подаваемого в газопроводы, где допустимая концентрация сероводорода составляет 20 $\text{мг}/\text{м}^3$ (ОСТ 51.40-95, ГОСТ 5542-87), то при этом концентрация CO_2 в биометане не должна превышать 1,5 % (об.). Для использования биометана в рабочем помещении промышленного предприятия, где предельно допустимая концентрация сероводорода — 10 $\text{мг}/\text{м}^3$ [11], концентрация CO_2 в биометане должна быть снижена приблизительно до 1,2 % (об.).

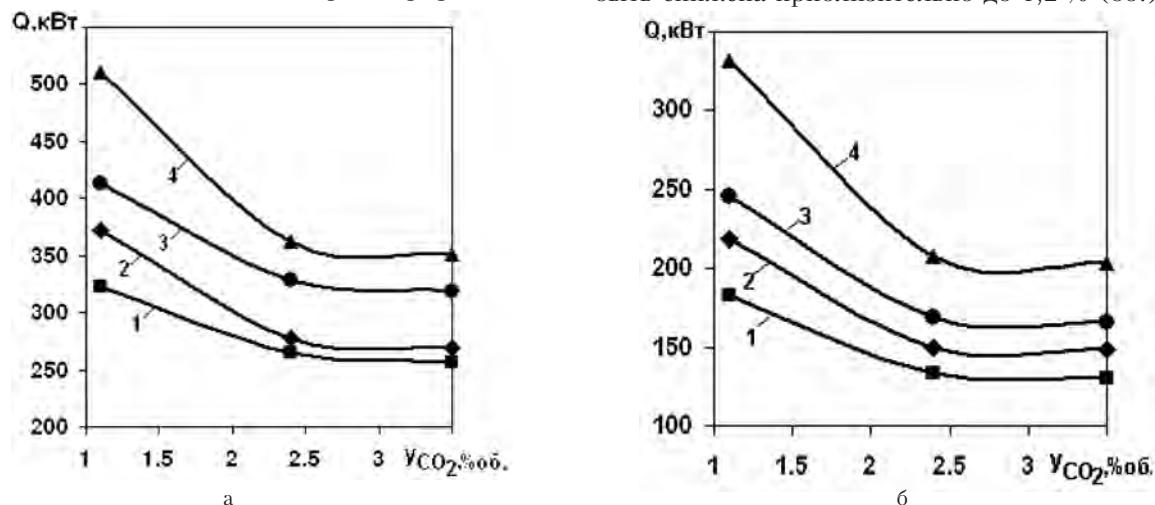


Рис.5. Зависимость тепловой нагрузки ребайлера (а) и дефлегматора (б) десорбера от остаточной концентрации CO_2 в биометане при $P = 0,16$ (2, 4) и $0,18$ (1, 3) МПа и степени извлечения $\text{CO}_2 \varepsilon = 0,7$ (1, 2) и $0,8$ (3, 4).

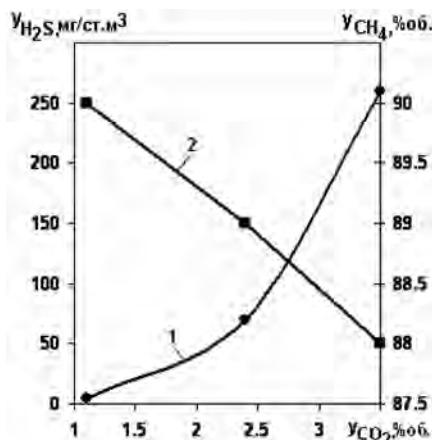


Рис.6. Зависимость концентрации CH₄ и H₂S на выходе из абсорбера от концентрации CO₂ в биометане: 1 – H₂S; 2 – CH₄.

Выводы

Для извлечения диоксида углерода и сероводорода из биогаза целесообразно использовать однопоточную абсорбционную схему, где оптимальным, с точки зрения минимизации энергетических показателей процесса, является абсорбент состава 40 % МДЭА + 10 % МЭА + 50 % H₂O.

Применение абсорбента приведенного состава снижает затраты тепла на регенерацию насыщенного сорбента в 1,5–3 раза по сравнению с МЭА, также уменьшает до 30 % тепловую нагрузку теплообменника-охладителя регенирированного аминового раствора и расходы сорбента. Для диапазона давления в абсорбере 0,24–0,3 МПа, десорбере – 0,14–0,2 МПа при температурах аминового абсорбента 35–55 °C были проведены многовариантные расчеты процесса очистки биогаза от CO₂ и H₂S. Установлено, что при допустимой концентрации на выходе из абсорбера H₂S = 5–20 мг / ст. м³ концентрация CO₂ в биометане не будет превышать 1–1,5 % (об.). При этом оптимальное давление в абсорбере составляет 0,26–0,28 МПа, давление в десорбере – 0,16–0,18 МПа. Оптимальная температура регенирированного аминового раствора на входе в абсорбер составляет 45 °C.

Расчетные результаты оптимизации процесса очистки биогаза от кислых компонентов мо-

гут быть использованы для извлечения озоноразрушающего диоксида углерода из технологических газов, а также для получения биометана – аналога природному газу.

Список литературы

- Гелетуха Г.Г., Кучерук П.П., Матвеев Ю.Б. Перспективы производства и использования биометана в Украине. Аналитическая записка БАУ № 11, 2014 г. – <http://www.uabio.org/activity/uabio-analytics>
- Семенова Т.А., Лейтес И.Л., Аксельрод Ю.В., Маркина М.И., Сергеев С.П., Харьковская Е.Н. Очистка технологических газов. – М. : Химия, 1977. – 488 с.
- Бекиров Т.М. Промысловая и заводская обработка природных и нефтяных газов. – М. : Недра, 1980. – 293 с.
- Бутина Н.М., Широкова Г.С. Эффективное использование аминных ресурсов – ключ к рентабельности производства // Газов. пром-сть. – 2006. – № 9. – С. 95–97.
- Пятничко А.И., Иванов Ю.В., Крушиневич Т.К. Оптимизация состава абсорбентов вода – амины установки извлечения биометана из биогаза // Техн. газы. – 2010. – № 3. – С. 26–29.
- Лавренченко Г.К., Копытин А.В., Пятничко А.И., Иванов Ю.В. Оптимизация состава абсорбентов амины – вода узла извлечения CO₂ из дымовых газов // Техн. газы. – 2011. – № 1. – С. 16–25.
- Пятничко А.И., Иванов Ю.В., Жук Г.В., Будняк С.В. Абсорбционное извлечение метана и диоксида углерода из биогаза // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2012. – № 1. – С. 4–10.
- Пятничко А.И., Иванов Ю.В., Жук Г.В., Онопа Л.Р. Сравнительный анализ эффективности способов извлечения диоксида углерода из технологических газов // Техн. газы. – 2014. – № 4. – С. 58–66.
- Лапидус А.Л., Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г. Газохимия. Часть 1. Первичная переработка углеводородных газов (файл p1.doc) : Учеб. пособие. – М. : Недра, 2004. – 246 с.
- Прокопюк С.Г., Масагутов Р.М. Промышленные установки каталитического крекинга. – М. : Химия, 1974. – 176 с.
- Губський А.І. Цивільна оборона : Підручник для вузів. – Київ : Міністерство освіти, 1995. – 216 с.

Поступила в редакцию 24.03.15

**П'ятничко А.І., канд. техн. наук,
Іванов Ю.В., Жук Г.В., докт. техн. наук, Онопа Л.Р.**
Інститут газу НАН України, Київ
 вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: aipkiev@ukr.net, iv2102@mail.ru

Оптимізація параметрів технологічної схеми амінового очищення біогазу від CO₂ та H₂S

Виснаження родовищ традиційних викопних палив призводить до пошуку альтернативних джерел енергії, до яких належить біогаз, що утворюється з біологічної сировини – біомаси. Основними компонентами біогазу є біометан, діоксид вуглецю та домішки (сірководень та ін.). Для отримання біометану – аналога природного газу – необхідно вилучити з біогазу CO₂ та H₂S. З використанням програмної системи технологічного моделювання HYSYS було проведено багатоваріантні розрахунки. Запропоновано використати схему абсорбції із застосуванням абсорбенту – водного розчину амінів: 40 % метилдіетаноламіну (МДЕА) та 10 % моноетаноламіну (MEA). Це призводить до зниження енерговитрат на процес абсорбції-десорбції у 1,5–3 рази у порівнянні з розчинами МЕА. Встановлено оптимальні параметри для процесу очищення біогазу полігонів твердих побутових відходів від CO₂ та H₂S: тиск в абсорбері – 0,26–0,28 МПа, тиск в десорбері – 0,16–0,18 МПа, температура регенерованого амінового розчину на вході в абсорбер – 45 °C. *Бібл. 11, рис. 6, табл. 4.*

Ключові слова: біогаз, біометан, діоксид вуглецю, сірководень, абсорбер, десорбер, абсорбент.

**Pyatnichko A.I., Candidate of Technical Sciences, Ivanov Yu.V.,
Zhuk G.V., Doctor of Technical Sciences, Onopa L.R.**

The Gas Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev
 39, Degtyarevskaya Str., 03113 Kiev, Ukraine, e-mail: aipkiev@ukr.net, iv2102@mail.ru

Amine Absorption Circuit Parameters Optimization for Biogas Refining from CO₂ and H₂S

Exhaustion of traditional fossil fuels deposits leads to the search for alternative energy sources, such as biogas produced from biological raw material – biomass. Basic components of biogas are biomethane, carbon dioxide and impurities such as hydrogen sulfide and others. It is necessary to remove CO₂ and H₂S from biogas for obtaining of biomethane – an analogue of the natural gas. Multiple calculations were carried out with software system of technological modeling HYSYS using and an absorption circuit with amine-water absorbent composition: 40 % MDEA (methyldiethanolamine) + 10 % MEA (monoethanolamine) + 50 % H₂O was offered. It allows cutting down energy costs 1,5–3 times on absorption-desorption process, as compared with aqueous solutions of MEA. It was found following optimal parameters of cleaning municipal solid waste biogas from CO₂ and H₂S: pressure in absorber 0,26–0,28 MPa, in desorber 0,16–0,18 MPa, temperature of the regenerated amine solution in the absorber inlet is 45 °C. *Bibl. 11, Fig. 6, Table 4.*

Key words: biogas, biomethane, carbon dioxide, hydrogen sulfide, absorber, desorber, absorbent.

References

1. Geletuha G.G., Kucheruk P.P., Matveev Yu.B. Perspektivnyi proizvodstva i ispolzovaniya biometana v Ukraine. Analiticheskaya zapiska BAU No. 11, 2014. — <http://www.uabio.org/activity/uabio-analytics> (Rus.)
2. Semenova T.A., Leytes I.L., Akselrod Yu.V., Markina M.I., Sergeev S.P., Harkovskaya E.N. Ochistka tehnologicheskikh gazov, Moscow : Himiya, 1977, 488 p. (Rus.)
3. Bekirov T.M. Promyislovaya i zavodskaya obrabotka prirodnih i neftyanyih gazov, Moscow : Nedra, 1980, 293 p. (Rus.)
4. Butina N.M., Shirokova G.S. Effektivnoe ispolzovanie aminnyih resursov — klyuch k rentabelnosti proizvodstva, *Gazovaya promyshlennost*, 2006, (9), pp. 95–97. (Rus.)
5. Pyatnichko A.I., Ivanov Yu.V., Krushnevich T.K. Optimizatsiya sostava absorbentov voda — aminyi ustanovki izvlecheniya biometana iz biogaza, *Tehnickie gazy*, 2010, (3), pp. 26–29. (Rus.)
6. Lavrenchenko G.K., Kopytin A.V., Pyatnichko A.I., Ivanov Yu.V. Optimizatsiya sostava absorbentov aminyi — voda uzla izvlecheniya SO₂ iz dyimovyih gazov, *Tehnickie gazy*, 2011, (1), pp. 16–25. (Rus.)
7. Pyatnichko A.I., Ivanov Yu.V., Zhuk G.V., Budnyak S.V. Absorbsionnoe izvlechenie metana i dioksida ugleroda iz biogaza, *Ekotehnologii i resursosberezhenie [Energy Technologies and Resource Saving]*, 2012, (1), pp. 4–10. (Rus.)
8. Pyatnichko A.I., Ivanov Yu.V., Zhuk G.V., Onopa L.R. Sravnitelnyiy analiz effektivnosti sposobov izvlecheniya dioksida ugleroda iz tehnologicheskikh gazov, *Tehnickie gazy*, 2014, (4), pp. 58–66. (Rus.)
9. Lapidus A.L., Golubeva I.A., Zhagfarov F.G. Gazohimiya. Chast 1. Pervichnaya pererabotka uglevodorodnyih gazov (fayl n1.doc), Moscow : Nedra, 2004, 246 p. (Rus.)
10. Prokopyuk S.G., Masagutov R.M. Promyishlennye ustanovki kataliticheskogo krekinga, Moscow : Himiya, 1974, 176 p. (Rus.)
11. Gubskiy A.I. Tsivilna oborona, Kiev : Ministerstvo osvity, 1995, 216 p. (Ukr.)

Received March 24, 2015

Награждение победителей Всеукраинского конкурса «Изобретение года» (2014)

Почетный Диплом и памятный кубок были вручены авторам изобретения, победителям в номинации «Лучшее изобретение года в области энергетики и энергоэффективности» — сотрудникам Института газа НАНУ: доктору технических наук, профессору Б.С. Сороке, кандидату технических наук Н.В. Воробьеву, кандидату технических наук В.С. Кудрявцеву — за разработку петлевого трубчатого рекуператора повышенной стойкости со вторичными излучателями в трубах (Патент Украины на изобретение № 101124)



Учеными Института газа НАН Украины были предложены современные подходы к созданию усовершенствованных конструкций рекуператоров. За счет интенсификации теплообмена в рекуператорах обеспечивается повышение температуры подогрева теплоносителей, а благодаря уменьшению температуры теплообменных поверхностей достигается решение эксплуатационной задачи. Кроме того, рекуператоры РПС можно устанавливать в агрессивной среде, что обеспечивает их использование в печах, отапливаемых низкокалорийными газами.

Научный коллектив Института газа поздравляет победителей и желает им новых открытий, новых разработок, новых публикаций!

Теплофизические основы энергетических процессов

УДК 536.22/.23:621.039

Морару В.Н.¹, канд. хим. наук, Комыш Д.В.¹,
Ховавко А.И.¹, канд. техн. наук, Снигур А.В.¹, Гудков Н.Н.²,
Сидоренко Н.А.², Маринин А.И.³, канд. техн. наук

¹ Институт газа НАН Украины, Киев

ул. Дегтярёвская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: vasily.moraru@gmail.com

² Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев

пр. Победы, 37, 03056 Киев, Украина, e-mail: invinoveritas78@gmail.com

³ Национальный университет пищевых технологий Украины, Киев
ул. Владимирская 68, 01033 Киев, Украина, e-mail: a_marinin@ukr.net

Наножидкости на основе украинских природных алюмосиликатов — перспективные теплоносители для энергетики

Наряду с наночастицами оксидов и металлов для приготовления наносуспензий энергетического назначения все больше применяют алюмосиликаты. Наноразмерность, разнообразные форма и анизометрия их частиц, высокая гидрофильтрность поверхности и способность к самопроизвольному диспергированию в водных растворах предопределяют высокие тепловые параметры таких наножидкостей при использовании их в качестве теплоносителей, особенно при кипении. На установке, питаемой постоянным током, получены кривые кипения наножидкостей в условиях свободной конвекции для водных нанодисперсий четырех природных алюмосиликатов: гидрослюды, монтмориллонита, аттапульгита и генетической смеси двух последних. Изучено влияние кристаллической структуры и анизометрии наночастиц, а также кратности циклов кипения-охлаждения наножидкостей и наличия диспергента на их устойчивость, величину критического теплового потока и состояние поверхности нагрева. Установлено, что наножидкости на основе аттапульгита и его смеси с монтмориллонитом вызывают более сильный рост критического теплового потока (до 2,5–3 раз) и коэффициента теплоотдачи по сравнению с водой, чем наножидкости на основе гидрослюды и монтмориллонита (1,4–1,9 раз) при той же объемной концентрации частиц. Введение в наножидкость 0,05 % (мас.) диспергента приводит к дополнительному росту критического теплового потока и коэффициента теплоотдачи. Библ. 32, рис. 5, табл. 1.

Ключевые слова: алюмосиликаты, наножидкости, удельный тепловой поток, коэффициент теплоотдачи, диспергент.

Дисперсии наночастиц (НЧ) в базовых жидкостях (традиционных теплоносителях) известны под названием «наножидкости» (НЖ). Исследования последних десятилетий показали, что применение НЖ позволяет в 2–3 раза повысить величину критического теплового потока (КТП) и интенсивность теплоотдачи при кипении по сравнению с базовыми жидкостями (вода, этиленгликоль и др.) [1–7]. Это делает перспективным использование НЖ в качестве хладагентов в системах безопасности важных научных и промышленных объектов.

До настоящего времени надежного объяснения роста КТП в наножидкостях не существует, и данные разных исследователей, касающиеся теплообмена при кипении НЖ, часто противоречивы. Это не удивительно, так как КТП НЖ зависит одновременно от очень многих факторов: химической природы, размера, концентрации и формы НЧ, состояния поверхности нагрева, наличия стабилизатора и др. [1–6]. Например, в работе [8] показано, что в зависимости от угла наклона экспериментальной ячейки величина КТП (q_{kp}) при кипении дистиллированной воды изменяется от 0,55 до 1,3 МВт/м², причем максимуму производной отвечает значение $q_{kp} = 0,7\text{--}0,8 \text{ МВт}/\text{м}^2$, а также показано, что при кипении НЖ происходит отложение НЧ на нагревателе, в результате чего резко изменяется состояние поверхности нагрева. При этом значение КТП зависит от шероховатости поверхности нагрева значительно сильнее, чем от смачиваемости этой поверхности.

Противоречивость данных различных исследователей может быть связана и с тем, что теплопроводность и вязкость изменяют коэффициент теплоотдачи (КТО) НЖ в противоположных направлениях. Вследствие этого одновременное изменение теплопроводности и инкремента вязкости может привести либо к росту, либо к уменьшению КТО (α). Причиной расхождения экспериментальных данных является и то обстоятельство, что во многих публикациях приведен первичный размер НЧ, полученный с помощью электронного микроскопа, хотя хорошо известно, что НЧ в НЖ склонны к агрегации.

Согласно [9], относительная важность каждого параметра НЖ может быть оценена по сумме достигнутых показателей. Исходя из этого, технические параметры НЖ могут быть расположены по уменьшению важности для передачи тепла: концентрация частиц > базовая жидкость > размер наночастиц > материал частиц \approx заряд поверхности > температура \approx форма частиц > аддитивы > сопротивление Капицы.

Широкое использование процессов кипения объясняется значительно более высокими КТО (2000–50000 Вт/(м²·К)) по сравнению с интенсивностью теплоотдачи при конвективном теплообмене без изменения агрегатного состояния [10]. Кипение наступает по мере роста значения теплового потока, и отвод тепла ограничен величиной КТП. При этом КТП отвечает кризису кипения, который характеризуется резким уменьшением КТО в результате образования паровой шубы на поверхности нагрева. Это сопровождается внезапным ростом температуры наружной поверхности нагрева, что повреждает целостность оборудования. В связи с этим чрезвычайно важной задачей является разработка эффективных НЖ, позволяющих не только работать при высоких КТП, но и избежать внезапного наступления кризиса кипения.

Вопросам теплообмена при кипении НЖ в научной литературе посвящено относительно ограниченное число работ [2, 11–22]. Результаты этих исследований показали, что даже очень малые объемные концентрации наночастиц в жидкости (0,001–0,1 % (об.)) приводят к существенному повышению КТП и КТО. При этом теплофизические свойства воды с НЧ (поверхностное натяжение, теплопроводность, вязкость, теплота парообразования, температура кипения) практически не отличаются от теплофизических свойств дистиллированной воды [5, 18]. На этом основании механизм роста КТП объяснили отложением и спеканием наночастиц на поверхности кипения, в результате чего площадь и смачиваемость поверхности теплообмена увеличиваются.

Экспериментальные результаты показывают, что свойства НЖ значительно влияют на величину роста КТП [16, 17]. По мнению авторов [19], это противоречит механизму теплопередачи при пузырьковом кипении НЖ. Интерпретации последнего механизма посвящены работы [20, 21]. Судя по доступным нам источникам, наиболее детально изучены и оценены величины КТП при кипении НЖ на основе оксидов металлов [8, 14–22]. Однако, еще не разработаны НЖ, которые удовлетворяли бы всем техническим требованиям современной энергетики: высокой седиментационной устойчивости, стабильности свойств НЖ против радиации и многократному кипчанию-охлаждению в сочетании с высокими технологическими характеристиками, экологичностью и доступностью.

Настоящая работа посвящена исследованию эффективности нового класса теплоносителей — наножидкостей на основе природных алюмосиликатов украинских месторождений. Преиму-

ществами предлагаемых водно-алюмосиликатных НЖ как теплоносителей являются высокая коллоидная устойчивость и стабильность к многократным циклам кипения-охлаждения, высокие тепловые параметры (КТП, КТО и др.), доступность и дешевизна, экологическая безопасность. Эти достоинства обусловлены высокой гидрофильтруемостью поверхности природных алюмосиликатов, а также кристаллохимией их наночастиц, при которых обеспечиваются высокая энергия их взаимодействия с водой и улучшенные теплофизические свойства НЖ на их основе.

В данной работе на примере модельных водных нанодисперсий четырех природных алюмосиликатов, обладающих различными кристаллической структурой, формой и анизометрией наночастиц, были изучены кривые кипения НЖ на их основе в условиях свободной конвекции.

Цель настоящей работы — изучение влияния анизометрии наночастиц, а также кратности циклов кипения-охлаждения наножидкостей и наличия диспергента на их устойчивость, величину КТП и состояние поверхности нагрева.

Объектами исследования служили водные НЖ на основе природных алюмосиликатов украинских месторождений: монтмориллонита (AlSi-1), аттапульгита (AlSi-5), гидрослюды (AlSi-6), а также генетической смеси монтмориллонита и аттапульгита (AlSi-7). Для сравнения данных была изучена НЖ-8 на основе водной нанодисперсии диоксида титана рутильной модификации с частицами изометрической формы ($k = l/d \approx 1-3$).

Нанофлюиды получали кратковременным (2 мин) ультразвуковым диспергированием на установке УЗДН-2Т $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ - и $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ -

форм алюмосиликатов в дистиллированной воде и в растворе (0,05 % (мас.)) неорганического диспергента — пирофосфата натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$.

Дисперсный состав и ζ -потенциал НЖ определяли с помощью лазерного корреляционного спектрометра ZetaSizer NANO-ZS (Malvern Instrument, UK), а поверхностное натяжение — методом пластинки Вильгельми (модифицированный тензиометр K6 (KRUSS GmbH, Germany) [23]. Микрорельеф отложений на поверхности нагрева при кипении НЖ изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 6700F. Устойчивость исследуемых нанодисперсий была оценена по величинам их электрохимического ζ -потенциала, а также по значениям высоты электростатического барьера отталкивания (U/kT) на потенциальных кривых взаимодействия частиц, рассчитанных по уравнениям теории ДЛФО [24, 25]. Физико-химические характеристики и значения критического теплового потока исследованных нанофлюидов при нагреве постоянным током приведены в таблице.

Теплофизические исследования НЖ были выполнены на специально созданном автоматизированном экспериментальном стенде, работающем на постоянном токе и управляемом компьютерной программой, которая позволяет фиксировать с помощью РС в реальном режиме времени все необходимые параметры, включая КТП [26, 27]. В состав измерительной системы, кроме РС, входили аналого-цифровой преобразователь (АЦП) и нормализаторы сигналов. Последние обеспечивали сведение всех измеряемых сигналов к нормированному виду и фильтрацию, а также линеаризацию входных сигналов с датчиков тока и температур. В качестве

Характеристики исследованных нанофлюидов

Исследуемая жидкость	d_{cp} , нм	$C, \%$ (об.)	$k = l/d$	$\sigma, \text{мН/м}$	pH	$\zeta, \text{мВ}$	U/kT	$q_{kp} \times 10^{-6}, \text{Бт/м}^2$
Дистиллированная вода	—	0	—	72,50	6,0	—	—	0,7
AlSi-1	200–700	0,16	10–50	72,55	5,7	-12,5	5	1,22–1,41
AlSi-1dis	150–550	0,16	10–100	71,70	6,95	-35,7	15	1,4–1,68
AlSi-5	150–500	0,60	400–500	72,5	5,5	-19,8	13	1,7–2,03
AlSi-5dis	50–150	0,60	400–800	65,8	6,7	-57,0	≥ 50	1,6–2,24
AlSi-6	100–300	0,23	30–100	72,6	5,4	-25,5	14	1,63–2,15
AlSi-6dis	50–150	0,23	30–100	72,2	6,75	-48,0	45	1,35–1,5
AlSi-7	150–500	0,25	400–800	72,7	5,5	-19,7	12	2,50
AlSi-7dis	50–150	0,25	500–800	71,9	6,75	-57,0	≥ 50	2,25
NЖ-8 (TiO_2)	50–100	0,07	1–3	71,8	10,3	-52,5	48	1,35–1,68

Примечание. d_{cp} — средний размер частиц; C — концентрация частиц; k — средний коэффициент анизометрии частиц; σ — поверхностное натяжение при 20 °C.

АЦП использовались преобразователи с USB портом, что обеспечивало легкость и удобство подключения к компьютеру.

Для определения температуры поверхности нагревателя нами использована зависимость удельного сопротивления никрома от температуры. Все замеры исходных величин и расчеты параметров (ток, напряжение, критические тепловые потоки, коэффициент теплоотдачи и др.) были выполнены с помощью разработанного программного обеспечения. Компьютерной программой синхронно строились графические зависимости между вышеперечисленными величинами и параметрами в реальном времени.

Методика эксперимента

Экспериментальная емкость (0,25 л) заполнялась водой или одной из выбранных НЖ. Измерительная ячейка фиксировалась строго горизонтально. Рабочую жидкость предварительно нагревали с помощью вспомогательного нагревателя мощностью 500 Вт. Затем включали основной нагреватель — горизонтально расположенную никромовую проволоку (марки Х20Н80) диаметром 0,31 мм и длиной 140–145 мм. Входную мощность повышали автоматически до достижения условий кризиса кипения. При достижении пережога нагревателя подачу энергии прекращали. Погрешность измерения КТП не превышала 5 %. До и после эксперимента образцы рабочей жидкости отбирались для измерения поверхностного натяжения, ζ -потенциала и pH с целью контроля стабильности НЖ. Полученные величины КТП и КТО для НЖ сравнивались с таковыми для дистиллированной воды.

Для того, чтобы иметь представление о размере НЧ и их распределении по размерам, выполнен гранулометрический анализ. Он показал, что средний размер первичных частиц в нанодисперсиях изученных алюмосиликатов колеблется в пределах $d = 50\text{--}500$ нм. Соответствующие коэффициенты анизометрии частиц ($k = l/d$) приблизительно составляют 10–800 (см. таблицу).

Во всех нанодисперсиях содержание твердой фазы было значительно ниже точки переключения, соответствующей резкому увеличению вязкости [28]. За исключением золей AlSi-5dis, AlSi-6dis и AlSi-7dis все остальные наносуспензии имели полидисперсный характер распределения частиц по размерам (см. таблицу).

В качестве примера на рис.1 приведены кривые распределения частиц по числу и интенсивности рассеивания света для двух НЖ, полученных на основе гидрослюды и генетической смеси монтмориллонита и аттапульгита. Из него видно,

что в отсутствие стабилизатора суспензии первичные частицы указанных алюмосиликатов имеют тенденцию к агрегации и образованию вторичных агрегатов размером 200–500 нм. При этом их ζ -потенциал мал и составляет не более 10–25 мВ.

Введение в суспензии обоих алюмосиликатов всего 0,05 % (мас.) диспергента (рис.1) смещает максимум на кривой распределения частиц в область меньших эквивалентных диаметров (30–100 нм). Это связано с дезагрегацией игольчатых и пластинчатых частиц за счет электростатической стабилизации дисперсии ($\zeta = -45\text{--}55$ мВ). Последняя обусловлена избирательной адсорбцией четырехзарядных фосфат-анионов диспергента на положительно заряженных ребрах глинистых кристаллов с их перезарядкой и увеличением плотности суммарного отрицательного заряда частиц [29].

Способность повышать КТП при кипении является одним из наиболее замечательных свойств НЖ, которое уже исследовалось во многих работах. Тем не менее, убедительных объяснений механизма этого феномена до сих пор не найдено.

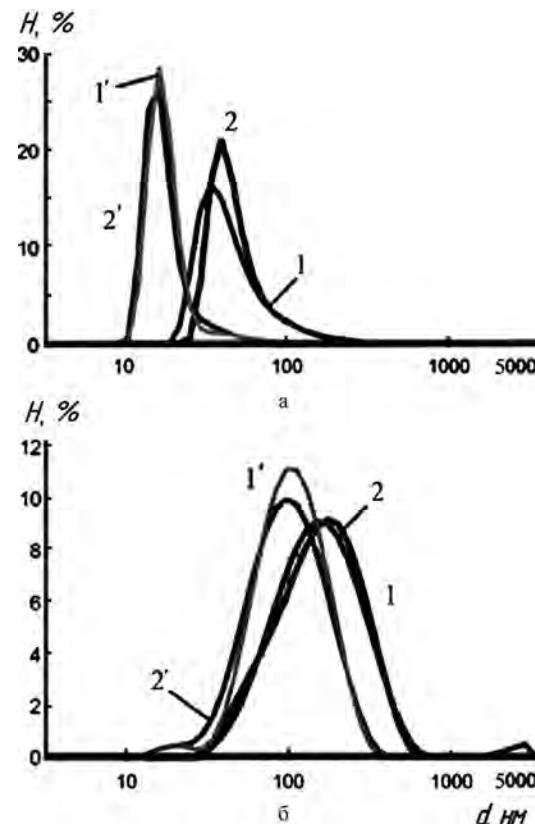


Рис.1. Кривые распределения числа частиц (Н) по размерам (а) и интенсивности рассеивания света (б) для нанодисперсий AlSi-6 (1, 1') и AlSi-7 (2, 2') в дистиллированной воде (1, 2) и в растворе диспергента 0,05 % (мас.) (1', 2').

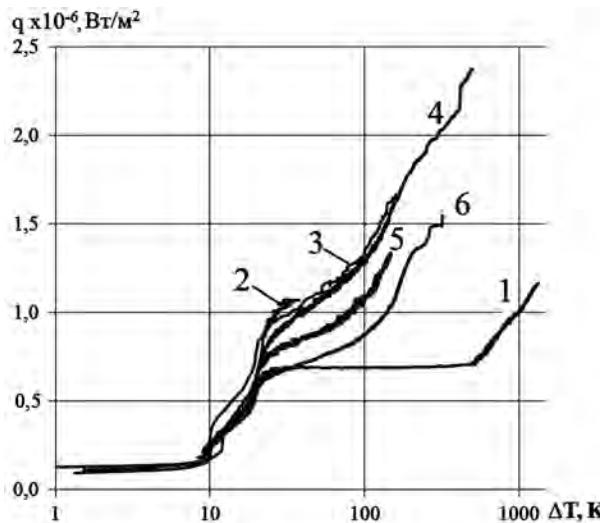


Рис.2. Зависимости удельного теплового потока (q) от разности температур нагревателя и НЖ (ΔT) для дистиллированной воды (1) и для нанодисперсий AlSi-1 (2), AlSi-5 (3), AlSi-7 (4), AlSi-6 (6) и TiO_2 (5) на дистиллированной воде.

К факторам, приближающим понимание механизма кипения НЖ, следует отнести форму и анизометрию их НЧ. Например, влияние формы и анизометрии алюмосиликатных НЧ на эффективную теплопроводность суспензий экспериментально изучено в работе [30]. Было показано, что, согласно теории эффективной среды, теплопроводность карбидокремниевых суспензий может быть количественно предсказана.

Сравнение кривых кипения алюмосиликатных НЖ, приведенных на рис.2 и в таблице показывает, что величина КТП тем выше, чем больше коэффициент анизометрии частиц. Так, например, НЖ AlSi-5 и AlSi-7 на основе атапулыгита и его смеси с монтмориллонитом с частицами близкого размера, но с большим коэффициентом анизометрии показывают более сильный рост КТП по сравнению с водой (до 2,5–3 раз), чем НЖ AlSi-6 на основе гидрослюды (1,4–1,9 раз) и TiO_2 с меньшей анизометрией частиц, при близкой объемной концентрации. Такое поведение НЖ при кипении легко объяснимо, если учесть симбатную корреляцию между КТП и шероховатостью поверхности нагрева [8]. Очевидно, что при кипении НЖ с сильно анизометричными частицами вследствие отложения наночастиц поверхность нагревателя приобретает более шероховатый характер, чем при кипении НЖ с частицами изометрической (круглой) формы [8].

Поскольку химия поверхности изученных алюмосиликатов почти тождественна, то смачиваемость поверхности нагрева, покрытой частицами различных AlSi, практически одинакова, и ее вклад в увеличении КТП одинаков для всех алюмосиликатных НЖ. Но даже если рост КТП в нанофлюидах обязан вкладу от обоих факторов (смачиваемости и шероховатости поверхности), эффект шероховатости всегда более сильный и более доминирующий, чем влияние контактного угла смачивания [8]. Это, по-видимому, объясняется тем, что шероховатость резко увеличивает количество парообразующих центров и площадь поверхности теплообмена.

Что касается влияния формы наночастиц на эффективность НЖ как теплоносителей, то, как показали наши исследования (см. таблицу), максимальные КТП были зарегистрированы для НЖ AlSi-5 и AlSi-7 с игольчатой и чешуйчатой формой частиц и их природной смеси.

Изменения других теплофизических свойств НЖ (вязкость, поверхностное натяжение) по сравнению с водой очень малы (см. таблицу), поэтому их влиянием на КТП можно пренебречь, так как они не могут быть главной причиной роста КТП.

С целью выяснения механизма, связанного с повышением КТП, нами был проведен анализ рельефа поверхности нагревателя с помощью оптического и сканирующего электронного микроскопа (рис.3).

При кипении дистиллированной воды поверхность нагревателя оставалась чистой, а при кипении всех НЖ в разной степени происходило отложение осадка из наночастиц на ней (рис.3). Для того, чтобы судить о структуре слоя осажденных частиц, приведены ESM-изображения поверхности нагрева после кипения исследуемых НЖ, из которых четко прослеживается высокая шероховатость и пористость каркаса, образованного укладкой агломератов частиц в процессе кипения. Поэтому очевидно, что величина КТП зависит в основном от со-

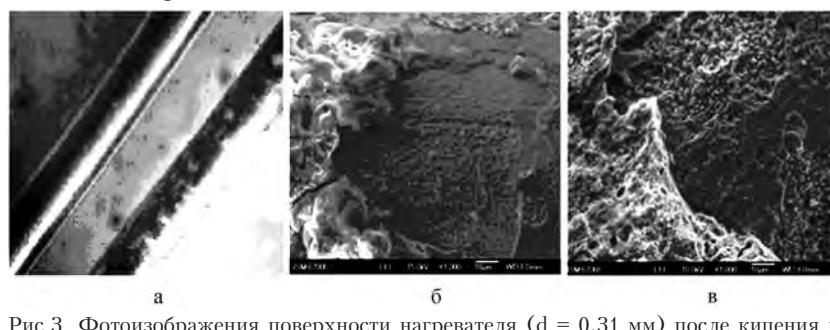


Рис.3. Фотоизображения поверхности нагревателя ($d = 0,31$ мм) после кипения в дистиллированной воде и в нанодисперсии AlSi-5 (а); ESM-изображения поверхности нагрева после кипения нанофлюидов на основе AlSi-6 (б) и TiO_2 (в).

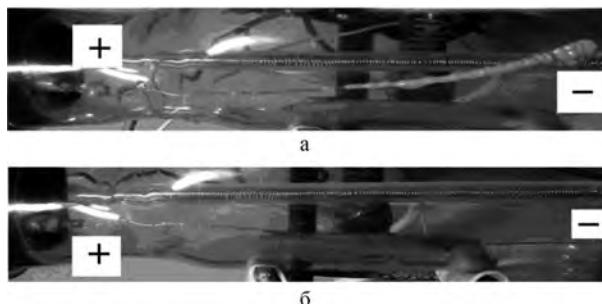


Рис.4. Влияние диспергента (концентрация 0,05 % (мас.)) на состояние поверхности нагревателя после кипения в AlSi-5 (а) и в AlSi-5dis (б).

стояния поверхности нагрева. Как отмечается многими авторами [8, 13, 15, 16, 18], пористый слой из наночастиц, отложенных на поверхности нагрева, вероятней всего, ответственен за рост КТП при кипении НЖ, так как способствует развитию устойчивого пузырькового режима кипения.

Кроме рассмотренных выше факторов, заслуживает внимания вопрос о роли диспергентов при кипении НЖ. Влияние этого фактора на КТП было детально рассмотрено в [24] при кипении в условиях свободной конвекции атапульгитовых НЖ (AlSi-2, AlSi-4) в установке с проволочным никромовым нагревателем, питаемым переменным током. Установлено, что незначительные добавки диспергента (пирофосфата натрия) к AlSi-2, AlSi-4 приводят к двукратному росту КТП и КТО (α_{kp}) по сравнению с базовой жидкостью (водой). Следовательно, в данном случае введение диспергента в НЖ улучшало их теплофизические характеристики как теплоносителей.

В работе [24] пришли к выводу, что механизм роста КТП в этом случае связан с повышением степени дисперсности НЖ, а также с возникновением пористой структуры осадка из наночастиц AlSi-2, AlSi-4 вокруг нагревателя, вызванным калгон-эффектом от присутствия диспергента.

Как выяснилось, характер влияния диспергента на тепловые параметры кипения НЖ зависит от рода электрического тока нагрева (переменный или постоянный) и структуры НЖ. Например, при кипении аналогичных нанодисперсий AlSi в установке, питаемой постоянным током, обильный гелеобразный осадок вокруг нагревателя образуется только в НЖ без диспергента (рис.4, а), причем в этих случаях величина КТП даже несколько выше, чем у нанодисперсий AlSi-dis, содержащих диспергент, и в 2,5 раза превосходит КТП дистиллированной воды (см. таблицу).

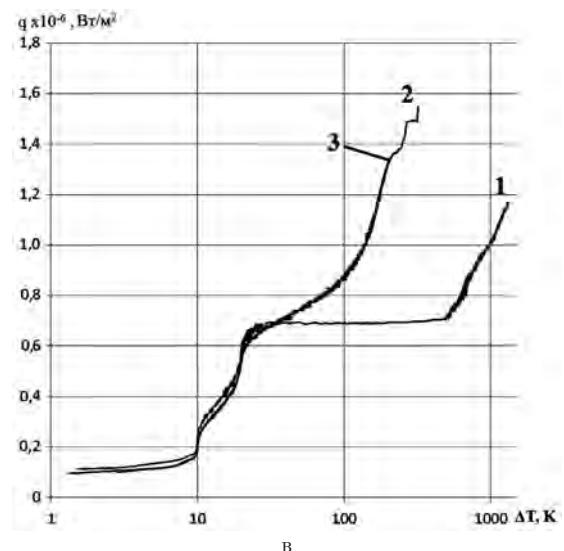
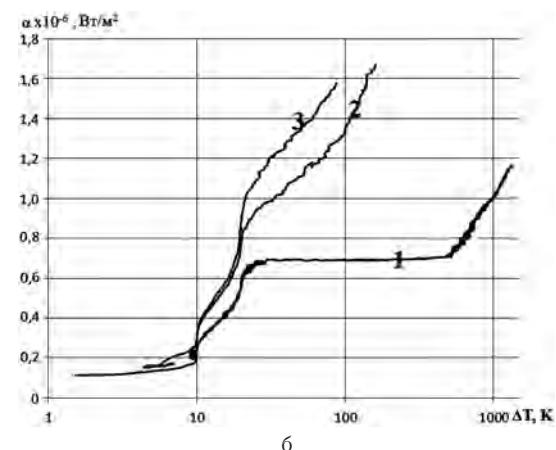
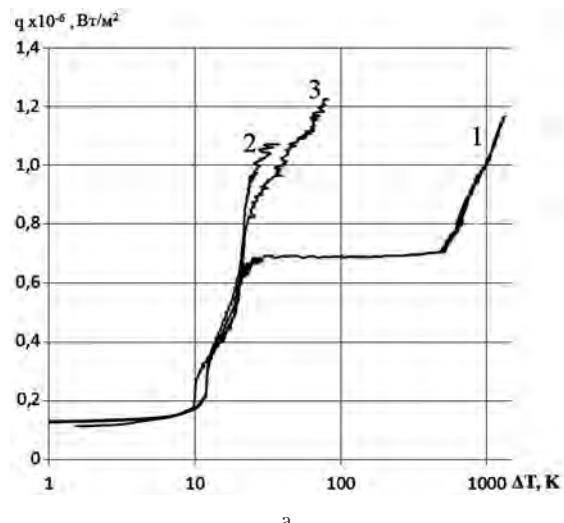


Рис.5. Влияние диспергента (концентрация 0,05 % (мас.)) на характер кривых кипения наножидкостей AlSi-1 (а), AlSi-5 (б), AlSi-6 (в): 1 – дистиллированная вода; 2 – без диспергента; 3 – с добавкой диспергента.

Как следует из рис.4, 5, введение диспергента имеет следующие преимущества: 1) при прочих равных тепловых нагрузках в докризисной области кипения удельный тепловой поток значительно выше для НЖ, содержащих диспергент; 2) так как добавка диспергента препятствует осаждению наночастиц на поверхности нагрева и падению их концентрации в НЖ, то это позволяет длительно сохранять эксплуатационные характеристики НЖ, то есть повысить их долговечность.

Кроме того, из сравнения кривых кипения на рис.5 видно, что добавка диспергента не всегда приводит к росту КТП. Например, в случае нанодисперсии гидрослюды AlSi-6 (рис.5, в) диспергент практически не влияет на КТП, что объясняется особенностями ее кристаллохимического строения [32].

В ходе исследований было обращено внимание на то, что НЖ на основе аттапульгита более стабильны к длительному и многократному кипению-охлаждению и к коагулирующему действию постоянного тока по сравнению с НЖ на основе монтмориллонита. С другой стороны, НЖ на основе алюмосиликатов (аттапульгита, гидрослюды и монтмориллонита) несравненно более стабильны к длительному и многократному кипению-охлаждению, чем НЖ на основе различных углеродных материалов. Установлено, что после 60-минутного кипения алюмосиликатные НЖ становятся еще более устойчивыми в результате дальнейшего диспергирования, а углеродные НЖ полностью коагулируют и осаждаются. Эта важная для практики особенность алюмосиликатных НЖ, вероятно, связана со спецификой кристаллохимической структуры минералов и топографии (характера распределения) зарядов на поверхности их частиц [32], а также с их высокой гидрофильностью.

Особенностью теплообмена с участием алюмосиликатных НЖ является то, что с увеличением кратности кипения величина КТП возрастает до определенного предела, выходя на постоянное значение после 3-го цикла кипения. Это указывает на связь механизма интенсификации теплоотдачи с дисперсным состоянием НЖ и структурой осадка на поверхности нагрева [27]. Возможно, что при длительном кипении НЖ на поверхности проволоки образуется оптимальный по степени влияния на КТП слой наночастиц.

Выводы

В автоматическом режиме получены кривые кипения для ряда водно-алюмосиликатных

nanoфлюидов и определены величины их КТП, которые в 1,5–3 раза превосходят КТП базовой жидкости (воды).

Обнаружено, что величина КТП при кипении алюмосиликатных НЖ тем выше, чем больше коэффициент анизометрии наночастиц. Это, по-видимому, объясняется тем, что при кипении НЖ с сильно анизометричными частицами поверхность нагревателя приобретает более шероховатый характер, а шероховатость увеличивает количество парообразующих центров и площадь поверхности теплообмена.

Показано, что введение диспергента в НЖ не только повышает удельный тепловой поток, но и препятствует чрезмерному осаждению наночастиц на поверхности нагрева и падению их концентрации в НЖ, что позволяет длительно сохранять эксплуатационные характеристики НЖ, то есть повысить их долговечность.

Установлено, что НЖ на основе аттапульгита более стабильны к длительному и многократному кипению-охлаждению и к коагулирующему действию постоянного тока по сравнению с НЖ на основе монтмориллонита, что обусловлено их различным кристаллическим строением.

Получено убедительное доказательство того, что рост величины КТП при кипении НЖ по сравнению с водой связан с изменением природы и микрорельефа поверхности нагрева.

Перечисленные преимущества алюмосиликатных НЖ позволяют считать их перспективными теплоносителями для энергетики.

Список литературы

1. Xuan Y., Li Q. Heat transfer in nanofluids (Review) // International Journal of Heat and Fluid Flow. – 2000. – Vol. 21, № 1. – P. 58–64.
2. Das S.K., Putra N., Roetzel W. Pool boiling characteristics of nanofluids // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2003. – № 46. – P. 851–862.
3. Buongiorno, J. Convective Transport in Nanofluids // Journal of Heat Transfer. – 2006. – № 128. – P. 240–250.
4. Das S.K., Choi S.U. S., Patel H.E. Heat transfer in nanofluids (Review) // Heat Transfer Engineering. – 2006. – Vol. 27, № 10. – P. 3–19.
5. Kim S.J., Bang I.C., Buongiorno J., Hu L.W. Study of pool boiling and critical heat flux enhancement in nanofluids // Bulletin of the Polish Academy of Sciences-Technical Sciences. – 2007. – Vol. 55, № 2. – P. 211–216.
6. Yu W., France D.M., Routbort J.L., Choi S.U. S. Review and comparison of nanofluid thermal conductivity and heat transfer enhancements // Heat Transfer Engineering. – 2008. – Vol. 29, № 5. – P. 432–460.

7. Choi S.U.S. Nanofluids: from vision to reality through research // Journal of Heat Transfer. — 2009. — Vol. 131, № 3. — P. 1–9.
8. Pham Q.T., Kim T.I., Lee S.S., Chang S.H. Enhancement of critical heat flux using nano-fluids for Invesel Retention-External Vessel Cooling // Applied Thermal Engineering. — 2012. — Vol. 35. — P. 157–165.
9. Timofeeva E.V., Yu Wenhua, France D.M., Singh Dileep, Routhort J.L. Nanofluids for heat transfer: an engineering approach // Nanoscale Research Letters. — 2011, 6:182 doi:10.1186/1556-276X- 6-182. The electronic version of this article is the complete one and can be found online at: — <http://www.nanoscalereslett.com/content/6/1/182>
10. Кутателадзе С.С. Основы теории теплообмена. — М. : Атомиздат, 1979. — 416 с.
11. Das S.K., Putra N., Roetzel W. Pool boiling of nanofluids on horizontal narrow tubes // International Journal of Multiphase Flow. — 2003. — № 29. — P. 1237–1247.
12. Tsai C.Y., Chien H.T., Ding P.P., Chan B., Luh T.Y., Chen P.H. Effect of structural character of gold nanoparticles in nanofluid on heat pipe thermal performance // Materials Letters. — 2003. — № 58. — P. 1461–1465.
13. You S.M., Kim J.H., Kim K.H. Effect of nanoparticles on critical heat flux of water in pool boiling heat transfer // Applied Physics Letters. — 2003. — Vol. 8. — P. 3373–3376.
14. Vassallo P., Kumar R. and Damico S. Pool boiling heat transfer experiments in silica-water nanofluids // International Journal of Heat and Mass Transfer. — 2004. — № 47. — P. 407–411.
15. Bang I.C., Chang S.H. Boiling heat transfer performance and phenomena of Al₂O₃-water nanofluids from a plain surface in a pool // International Journal of Heat and Mass Transfer. — 2005. — Vol. 48. — P. 2407–2419.
16. Kim H., Kim J., Kim M. Experimental study on CHF characteristics of water – TiO₂ nanofluids // Nuclear Engineering and Technology. — 2006. — № 38. — P. 61–68.
17. Kim S.J., Bang I.C., Buongiorno J., Hu L.W. Effects of nanoparticle deposition on surface wettability influencing boiling heat transfer in nanofluids // Applied Physics Letters. — 2006. — Vol. 89, № 15. — P. 153107.
18. Kim S.J., Bang I.C., Buongiorno J., Hu L.W. Surface Wettability Change During Pool Boiling of Nanofluids and Its Effect on Critical Heat Flux // International Journal of Heat and Mass Transfer. — 2007. — Vol. 50, № 19–20. — P. 4105–4116.
19. Yulong Ding, Haisheng Chen, Liang Wang, Chane-Yuan Yang, Yurong He, Wei Yang, Wai Peng Lee, Lingling Zhang and Ran Huo. Heat Transfer Intensification Using Nanofluids // KONA. — 2007. — № 25. — P. 23–36.
20. Wen D.S. and Ding Y.L. Experimental investigation into the pool boiling heat transfer of aqueous based γ -Alumina nanofluids // Journal of Nanoparticle Research. — 2005. — № 7. — P. 265–274.
21. Wen D.S., Ding Y.L. and Williams R.A. Pool boiling heat transfer of aqueous based TiO₂ nanofluids // Journal of Enhanced Heat Transfer. — 2006. — № 13. — P. 231–244.
22. Фокин Б.С., Беленький М.Я., Альмяшев В.И. и др. Критический тепловой поток при кипении водной дисперсии наночастиц // Письма в Журнал технической физики. — 2009. — Т. 35, № 10. — С. 1–5.
23. Адамсон А. Физическая химия поверхности. — М. : Мир, 1979. — 568 с.
24. Bondarenko B.I., Moraru V.N., Sidorenko S.V., Komysh D.V., Khovavko A.I. Nanofluids for Energetics : Effect of Stabilization on the Critical Heat Flux at Boiling // Technical Physics Letters. — 2012. — Vol. 38, № 9. — P. 856–860.
25. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. — М. : Наука, 1986. — 206 с.
26. Bondarenko B.I., Moraru V.N., Sydorenko S.V., Komysh D.G. Specialized Test Unit for Investigation of the Critical Heat Flux with Nanofluids Boiling // Book of Abstracts 2-nd Conf. on AMN-APLOC, (Singapore, 5–7 January 2011). — Singapore, 2011. — 74 p.
27. Bondarenko B.I., Moraru V.N., Ilienko B.K., Khovavko A.I., Komysh D.V., Panov E.M., Sydorenko S.V., Snigur O.V. Study of a heat transfer mechanism and critical heat flux at nanofluids boiling // International Journal of Energy for a Clean Environment. — 2013. — Vol. 2–3, № 14. — P. 151–168.
28. Moraru V.N., Lebovka N.I., Chevchenko D.G. Structural transitions in aqueous suspensions of natural graphite // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. — 2004. — Vol. 242. — P. 181–187.
29. van Olphen H. An Introduction to Clay Colloid Chemistry. New York : A Wiley — Interscience Publ. John Wiley Sons, 1977. — 318 p.
30. Cherkasova A.S., Shan J.W. — <http://dx.doi.org/10.1115/1.2928050> // Journal of Heat Transfer. — 2008. — Vol. 130, № 8, Article ID 082406. — 7 p.
31. Nan C.-W., Birringer R., Clarke D. R., Gleiter H. Effective thermal conductivity of particulate composites with interfacial thermal resistance // Journal of Applied Physics. — 1997. — Vol. 81, № 10. — P. 6692–6699.
32. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. — Киев : Наук. думка, 1988. — 248 с.

Поступила в редакцию 02.02.15

**Морару В.Н.¹, канд. хим. наук, Комиши Д.В.¹,
Ховавко О.І.¹, канд. техн. наук, Снігур О.В.¹, Гудков М.М.²,
Сидоренко М.А.², Маринін А.І.³, канд. техн. наук**

¹ Інститут газу НАН України, Київ
вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: vasily.moraru@gmail.com

² Національний технічний університет України «КПІ», Київ
пр. Перемоги, 37, 03056 Київ, Україна, e-mail: invinoveritas78@gmail.com

³ Національний університет хімчових технологій України, Київ
бул. Володимирська, 68, 01033 Київ, Україна, e-mail: a_marunin@ukr.net

Нанорідини на основі українських природних алюмосилікатів — перспективні теплоносії для енергетики

Поряд з наночастинками оксидів та металів для приготування наносусpenзій енергетичного призначення все більше застосовують алюмосилікати. Нанорозмірність, різноманітна форма та анізометрія їх часток, висока гідрофільність поверхні та здатність до самодовільного диспергування у водних розчинах зумовлюють високі теплові параметри таких нанорідин як теплоносії, особливо при кипінні. На установці, що живиться постійним струмом, отримано криві кипіння нанорідин в умовах вільної конвекції для водних нанодисперсій чотирьох природних алюмосилікатів: гідрослюді, монтмориллоніта, атапульгіта та генетичної суміші двох останніх. Вивчено вплив кристалічної структури та анізометрії наночастинок, а також кратності кип'ятіння-охолодження нанорідин та наявності диспергента на їх стійкість, величину критичного теплового потоку та стан поверхні нагріву. Встановлено, що нанорідини на основі атапульгітів та його суміші з монтмориллонітом викликають більш сильне зростання критичного теплового потоку (до 2,5–3 разів) та і коефіцієнта тепловіддачі у порівнянні з водою, ніж нанорідини на основі монтморилоніту (1,4–1,9 разів) при тій самій об’ємній концентрації частинок. Введення в нанорідину 0,05 % (мас.) диспергента призводить до додаткового зростання критичного теплового потоку та коефіцієнта тепловіддачі. Бібл. 32, рис. 5, табл. 1.

Ключові слова: алюмосилікати, нанорідина, питомий тепловий потік, коефіцієнт тепловіддачі, диспергент.

Moraru V.N.¹, Candidate of Chemical Sciences, Komysh D.V.¹,
Khovavko A.I.¹, Candidate of Technical Sciences, Snigur O.V.¹,
Gudkov N.N.², Sydorenko N.A.²,
Marinin A.I.³, Candidate of Technical Sciences

¹ The Gas Institute of National Academy of Science of Ukraine, Kiev
39, Degtyariivska Str., 03113 Kiev, Ukraine, e-mail: vasily.moraru@gmail.com

² National Technical University of Ukraine «Kiev Polytechnic Institute», Kiev
37, Pobedy Ave., 03056 Kiev, Ukraine, e-mail: invinoveritas78@gmail.com

³ National University of Food Technologies of Ukraine, Kiev
68, Vladimirskaya Str., 01033 Kiev, Ukraine, e-mail: a_marunin@ukr.net

Nanofluids on the Basis of Ukrainian Natural Aluminosilicates are Promising Heat-Carriers for Power Engineering

Ukrainian natural aluminosilicates — montmorillonite, attapulgite and their genetic mixture with montmorillonite with scaly, plate-like and needle shape of nanoparticles were used to create nanodispersions for energetics. The nanodimension, the different form and anisometry of their particles, high wetting ability of surface and the ability to spontaneous dispersion in water solutions — all these characteristics predetermine high heat parameters of these nanofluids as heat agents especially at boiling. The boiling curves of nanofluids in conditions of free convection have been obtained. The aim of this study is to investigate the influence of nanoparticles shape (anisometry), as well as ratio of nanofluids boiling-cooling and presence of dispersants on their stability, critical heat flux and the state of the heating surface. It was found that attapulgite nanofluid with particles of similar size, but having a greater anisometry, causes a stronger increase of critical heat flux (up to 2,5–3 times) than the montmorillonite nanofluid (1,4–1,9 times) with the same particles volume concentration. *Bibl. 32, Fig. 5, Table 1.*

Key words: aluminosilicates, nanofluids, specific heat flux, dispersant.

References

1. Xuan Y. and Li Q. Heat transfer in nanofluids (Review), *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 2000, 21 (1), pp. 58–64.
2. Das S.K., Putra N., Roetzel W. Pool boiling characteristics of nanofluids, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2003, (46), pp. 851–862.
3. Buongiorno, J. Convective Transport in Nanofluids, *Journal of Heat Transfer*, 2006, 128 (3), pp. 240–250.
4. Das S. K., Choi S. U. S., and Patel H. E. <http://dx.doi.org/10.1080/01457630600904593> Heat transfer in nanofluids (Review), *Heat Transfer Engineering*, 2006, 27 (10), pp. 3–19.
5. Kim S. J., Bang I. C., Buongiorno J., and Hu L. W. Study of pool boiling and critical heat flux enhancement in nanofluids, *Bulletin of the Polish Academy of Sciences-Technical Sciences*, 2007, 55 (2), pp. 211–216.
6. Yu W., France D.M., Routbort J.L., and Choi S.U.S. Review and comparison of nanofluid thermal conductivity and heat transfer enhancements, *Heat Transfer Engineering*, 2008, 29 (5), pp. 432–460.
7. Choi S.U.S. Nanofluids: from vision to reality through research, *Journal of Heat Transfer*, 2009, 131 (3), pp. 1–9.
8. Pham Q.T., Kim T.I., Lee S.S., Chang S.H. Enhancement of critical heatflux using nanofluids for InvesSEL Retention-External Vessel Cooling, *Applied Thermal Engineering*, 2012, 35, pp. 157–165.
9. Timofeeva Elena V., Yu Wenhua, France David M., Singh Dileep and Routbort Jules L. Nanofluids for heat transfer: an engineering approach, *Nanoscale Research Letters*, 2011, 6:182 doi:10.1186/1556-276X-6-182. The electronic version of this article is the complete one and can be found online at: — <http://www.nanoscalereslett.com/content/6/1/182>
10. Kutateladze S.S. Osnovy teorii teploobmena. Moscow : Atomizdat, 1979, 416 p. (Rus.)
11. Das S.K., Putra N. and Roetzel W. Pool boiling of nanofluids on horizontal narrow tubes, *International Journal of Multiphase Flow*, 2003, (29), pp.1237–1247.
12. Tsai C.Y., Chien H.T., Ding P.P., Chan B., Luh T.Y. and Chen P.H. Effect of structural character of gold nanoparticles in nanofluid on heat pipe thermal performance, *Materials Letters*, 2003, (58), pp. 1461–1465.
13. You S.M., Kim J.H. and Kim K.H. Effect of nanoparticles on critical heat flux of water in pool

- boiling heat transfer, *Applied Physics Letters*, 2003, 8, pp. 3373–3376.
14. Vassallo P., Kumar R. and Damico S. Pool boiling heat transfer experiments in silica-water nanofluids, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2004, (47), pp. 407–411.
 15. Bang I.C. and Chang S.H. Boiling heat transfer performance and phenomena of Al_2O_3 -water nanofluids from a plain surface in a pool, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2005, 48, pp. 2407–2419.
 16. Kim H., Kim J. and Kim M. Experimental study on CHF characteristics of water- TiO_2 nanofluids, *Nuclear Engineering and Technology*, 2006, (38), pp. 61–68.
 17. Kim S.J., Bang I.C., Buongiorno J. and Hu L.W. Effects of nanoparticle deposition on surface wettability influencing boiling heat transfer in nanofluids, *Applied Physics Letters*, 2006, 89 (15), pp. 153107.
 18. Kim S.J., Bang I.C., Buongiorno J., Hu L.W. Surface Wettability Change During Pool Boiling of Nanofluids and Its Effect on Critical Heat Flux, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2007, 50 (19–20), pp. 4105–4116.
 19. Yulong Ding, Haisheng Chen, Liang Wang, Chaneyuan Yang, Yurong He, Wei Yang, Wai Peng Lee, Lingling Zhang and Ran Huo. Heat Transfer Intensification Using Nanofluids, *KONA*, 2007, (25), pp. 23–36.
 20. Wen D.S. and Ding Y.L. Experimental investigation into the pool boiling heat transfer of aqueous based γ -Alumina nanofluids, *Journal of Nanoparticle Research*, 2005, (7), pp. 265–274.
 21. Wen D.S., Ding Y.L. and Williams R.A. Pool boiling heat transfer of aqueous based TiO_2 nanofluids. // *Journal of Enhanced Heat Transfer*, 2006, (13), pp. 231–244.
 22. Fokin B.S., Belen'kij M.Ja., Al'mjashev V.I. i dr. Kriticheskij teplovoj potok pri kipenii vodnoj dispersii nanochastic, *Technical Physics Letters*, 2009, 35 (10), pp. 1–5.
 23. Adamson A. Fizicheskaja himija poverhnostej. Moscow : Mir, 1979, 568 p. (Rus.)
 24. Bondarenko B.I., Moraru V.N., Sidorenko S.V., Komyshev D.V., Khovavko A.I. Nanofluids for energetics : Effect of Stabilization on the Critical Heat Flux at Boiling, *Technical Physics Letters*, 2012, 38 (9), pp. 856–860.
 25. Derjagin B.V. Teorija ustojchivosti kolloidov i tonkih plenok. Moscow : Nauka, 1986, 206 p. (Rus.)
 26. Bondarenko B.I., Moraru V.N., Sydorenko S.V., Komyshev D.G., Specialized Test Unit for Investigation of the Critical Heat Flux with Nanofluids Boiling. *Book of Abstracts 2-nd Conf. on AMN-APLOC*, (Singapore, 5–7 Jan. 2011), 2011, p. 74.
 27. Bondarenko B.I., Moraru V.N., Ilienko B.K., Khovavko A.I., Komyshev D.V., Panov E.M., Sydorenko S.V., Snigur O.V. Study of a heat transfer mechanism and critical heat flux at nanofluids boiling, *International Journal of Energy for a Clean Environment*, 2013, 2–3 (14), pp. 151–168.
 28. Moraru V.N., Lebovka N.I., Chevchenko D.G. Structural transitions in aqueous suspensions of natural graphite, *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, 2004, 242, pp. 181–187.
 29. van Olphen H. An Introduction to Clay Colloid Chemistry. New York: A Wiley - Interscience Publ. John Wiley Sons, 1977, 318 p.
 30. Cherkasova A.S. and Shan J.W. — <http://dx.doi.org/10.1115/1.2928050>, *Journal of Heat Transfer*, 2008, 130 (8), Article ID 082406, 7 p.
 31. Nan C.-W., Birringer R., Clarke D. R., and Gleiter H. Effective thermal conductivity of particulate composites with interfacial thermal resistance, *Journal of Applied Physics*, 1997, 81 (10), pp. 6692–6699.
 32. Tarasevich Yu.I. Stroenie i himija poverhnosti sloistyh silikatov, Kiev : Naukova dumka, 1988, 248 p. (Rus.)

Received February 2, 2015

Шевель Е.В., канд. техн. наук, Мельник Р.С.

Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев
пр. Победы, 37, корп. 5, 03056 Киев, Украина e-mail: euge28@bigmir.net

Исследование проницаемости металловолокнистых капиллярно-пористых структур вдоль плоскости войлокования

Развитие техники и радиоэлектронной аппаратуры ставит новые задачи в области регулирования температурных режимов. Для этого активно используются тепловые трубы, основной структурной частью которых есть капиллярные пористые структуры. Пористые структуры также активно используются в других устройствах. Достаточно широко они используются в качестве фильтров. При использовании пористых структур учитывают их характеристики: пористость, наличие закрытых пор и т.д. Проницаемость структур является одной из важнейших характеристик, которая используется при расчетах тепловых труб. На данном этапе развития начинается использование капиллярных структур, изготовленных из волокон, диаметр которых меньше 10 мкм. Проницаемость таких структур мало исследована. В данной статье описываются результаты исследования проницаемости таких структур. Библ. 4, рис. 2, табл. 2.

Ключевые слова: капиллярно-пористая структура, проницаемость, тепловая труба.

Современное развитие электроники и оптоволоконной техники проходит в направлении уменьшения размеров и увеличения мощности устройств, что приводит к повышению уровня их тепловыделения. Увеличение удельных тепловых потоков значительно усложняет обеспечение температурных режимов, необходимых для нормального функционирования радиоэлектронной аппаратуры и отдельных, наиболее теплонагруженных ее компонентов.

Для обеспечения нормального функционирования теплонагруженных элементов радиоэлектронной аппаратуры используются различные методы регулирования температурных режимов. Активные методы требуют дополнительного источника питания, что увеличивает их габаритные размеры. В условиях современной тенденции уменьшения размеров радиоэлектронной аппаратуры использование таких методов не является оправданным. В таких случаях используют методы пассивного охлаждения, которые не требуют дополнительных источников энергии, что дает им существенное преимущество перед активными методами для использования в компактных устройствах.

Наиболее распространенными устройствами пассивного охлаждения являются термосифон и тепловые трубы [1]. Основным конструктивным элементом тепловой трубы являются капиллярная структура, которая обеспечивает перенос теплоносителя из зоны охлаждения в зо-

ну нагрева и равномерно распределяет его по всей ее поверхности [2].

Постановка задачи

Одним из видов капиллярных структур, которые хорошо себя зарекомендовали и достаточно подробно изучены, являются металловолокнистые [3]. Они успешно применялись в конструкциях тепловых труб в течение длительного времени. Существуют экспериментально полученные зависимости для определения пористости, проницаемости, капиллярного напора. Эти структуры изготавливались в основном из волокон диаметром около 30 мкм, а на данном этапе развития промышленности возможно изготовление структур на основе сверхтонких волокон диаметром 6–10 мкм. Для таких капиллярных структур данные по приведенным выше характеристикам мало представлены в литературе либо отсутствуют.

Цель данного исследования — определить одну из важных характеристик металловолокнистой капиллярно-пористой структуры — коэффициент проницаемости.

Результаты исследований

Исследуемые образцы представляли собой плоские диски капиллярной структуры с припеченными к обеим поверхностям тонкими пластинами из нержавеющей стали. Характеристики опытных образцов представлены в табл.1.

Таблица 1. Характеристики образцов

Номер образца	Пористость, %	Толщина, мм	Диаметр волокон, мкм	Диаметр образца, мм
1	93,2	5,38	22	60,3
2	96,5	3,52	12	58,6
3	97,9	1,35	6,5	57,4

Стенд для исследования проницаемости структур (рис.1) представляет собой напорный бак с жидкостью (1), из которого через регулирующий вентиль (3) жидкость подается в напорный цилиндр (2). Последний — полый стеклянный цилиндр, который обеспечивает равномерную подачу жидкости в исследуемый образец (10). Благодаря отводам (4–7) можно устанавливать заданный уровень жидкости, то есть всегда четко определять гидростатический напор, действующий на исследуемый образец (10). К отводам (4–7) присоединяется бак (9) для сбора избытка жидкости. Жидкость после образца попадает в воронку (11) и в мерную емкость (12). Зажим (8) используется при смене образца, чтобы не опустошать напорный цилиндр (2).

Опытный элемент (10) состоит из образца металловолокнистой структуры (14), который припечен между стальных пластин (13, 15). Верхняя пластина имеет по центру отверстие, к которому присоединяется трубка (17) для подачи жидкости в исследуемый образец.

В качестве рабочей жидкости использовалась 96 %-й раствор этилового спирта, образцы

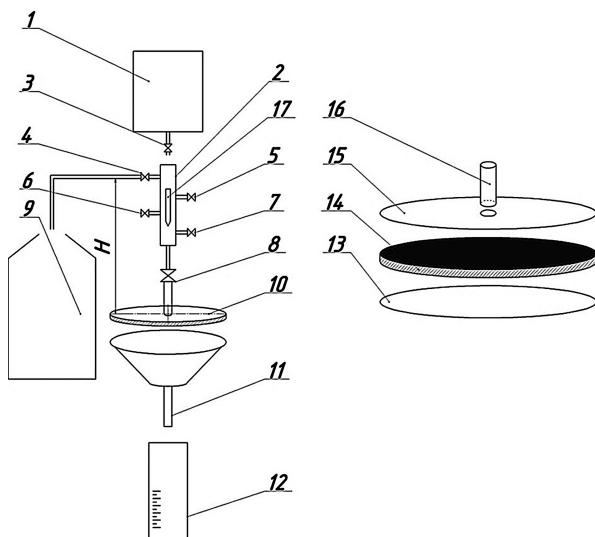


Рис.1. Стенд для определения коэффициента проницаемости вдоль плоскости образца: 1 — напорный бак; 2 — напорный цилиндр; 3 — вентиль; 4–8 — зажимы; 9 — бак для сбора избытка жидкости; 10 — опытный элемент; 11 — лейка; 12 — мерная емкость; 13 — нижняя пластина; 14 — опытный образец; 15 — верхняя пластина; 16 — подводящая трубка; 17 — термометр.

замачивались в нем на 1–2 сут для вытеснения воздуха из структуры. Перед каждым экспериментом исследуемый элемент четко горизонтировался, таким образом исключалась гравитационная составляющая, которая не учитывалась при дальнейшей обработке экспериментальных данных. Далее на исследуемый элемент (10) подавалась жидкость из напорного цилиндра (2), в котором измерялась ее температура с помощью термометра (17). Уровень жидкости (H) регулировался зажимами (4–7). Каждый образец исследовался при пяти уровнях жидкости, при каждом из которых было проведено по три испытания. После этого находился объем жидкости и окончательно объемный расход через образец.

В ходе проверки пористости и геометрии образцов были обнаружены отклонения от запланированных значений. Для дальнейших расчетов использовались размеры, которые были определены с помощью измерительного микроскопа. Пористость каждого образца определялась объемно-весовым методом.

Для данных опытов коэффициент проницаемости K (m^2) определялся по формуле:

$$K = [v V_1 \ln (r_0/r_i)]/(2\pi g H \delta),$$

где v — кинематический коэффициент вязкости, $\text{м}^2/\text{с}$; V_1 — объемный расход, $\text{м}^3/\text{с}$; r_0 — радиус образца, м ; r_i — радиус подачи жидкости, м ; H — высота столба жидкости, м ; δ — толщина образца, м .

Полученные данные (табл.2) сравнивались с результатами, представленными в [3]. На рис.2 приведено сравнение полученных результатов с литературными данными.

Как видно из графика, значение коэффициента проницаемости возрастает с увеличением пористости образцов, а также с ростом диаметров волокон. Это объясняется увеличением эффективных диаметров пор, при котором увеличивается общее проходное сечение для образца, а также уменьшаются капиллярные силы. При одинаковых значениях пористости для образцов с диаметром волокон 22 мкм (образец 1) значение коэффициента проницаемости, полученное

Таблица 2. Коэффициенты проницаемости опытных образцов

Номер образца	Диаметр волокон, мкм	Пористость, %	Коэффициент проницаемости, $\times 10^{-11}, \text{м}^2$
1	22	93,2	21,5
2	12	96,5	15,3
3	6,5	97,9	4,88

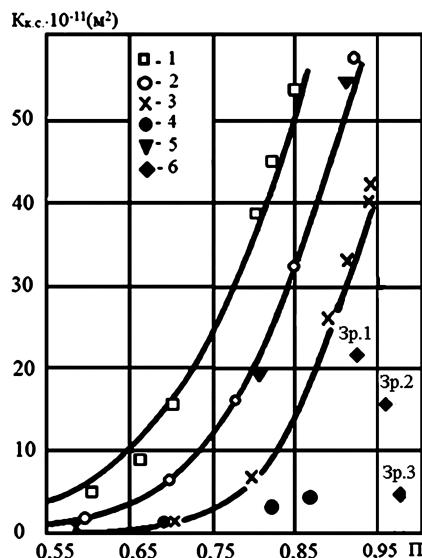


Рис.2. Зависимость коэффициента проницаемости металловолокнистых структур от пористости при разных величинах d_v , мкм: 1 – 70; 2 – 40; 3 – 20; 4 – 10; 5 – 33 [4]; 6 – экспериментальные данные образцов, приведенных в табл.2.

в данной работе, ниже, чем для образцов с диаметром волокон 20 мкм, полученное в работе [3]. Это несоответствие является следствием различных направлений фильтрации жидкости по отношению к плоскости войлокования, а именно: в данной работе фильтрация происходила в плоскости войлокования, а в работе [3] – перпендикулярно этой плоскости.

Выводы

При расчете кризиса работы тепловых труб по гидравлическому пределу данными, полученными в [3], можно пользоваться, если фильтрация происходит поперек волокон, в противном случае результаты дают определенную погрешность. Целесообразность применения капиллярных структур с диаметром волокон меньше 10 мкм заключается в уменьшении средних диаметров пор, при одновременном увеличении пористости. Это повышает капиллярный напор, при неизменном значении коэффициента проницаемости.

Список литературы

- Чи С. Тепловые трубы : Теория и практика / Пер. с англ. В.Я. Сидорова. — М. : Машиностроение, 1981. — 207 с.
- Васильев Л.Л., Гракович Л. П., Рабецкий М. И. и др. Влияние пористого покрытия на испарение из капиллярных канавок // XIV Минский международный форум по тепло- и массообмену : Тезисы докладов и сообщений. — 2012. — Т. 1, ч. 2. — Минск : Институт тепло- и массообмена им. А.В.Лыкова НАН Беларуси.
- Семена М.Г., Гершун А.Н., Зарипов В.К. Тепловые трубы с металловолокнистыми капиллярными структурами. — Киев : Выща шк., 1984. — 215 с.
- Langston L.S., Kunz H.R. Liquid transport properties of some heat pipe wicking materials // ASME Paper. — 1969. — № 17. — Р. 1-11.

Поступила в редакцию 01.04.15

Шевель Е.В., канд. техн. наук, Мельник Р.С.

Національний технічний університет України «КПІ»
пр. Перемоги, 37, корп. 5, 03056 Київ, Україна, e-mail: euge28@bigmir.net

Дослідження проникності металоволокнистих капілярно-пористих структур вздовж площини войлокування

Розвиток техніки та радіоелектронної апаратури ставить нові завдання в області регулювання температурних режимів. Для цього активно використовуються теплові труби, основною структурною частиною яких є капілярні пористі структури. Пористі структури також активно використовуються в інших пристроях. Досить широко вони використовуються як фільтри. При використанні пористих структур зважають на їх характеристики: пористість, наявність закритих пор та ін. Проникність структур є однією з найважливіших характеристик, що використовується при розрахунках теплових труб. На даному етапі розвитку розпочинається використання капілярних структур, виготовлених з волокон, діаметр яких менше 10 мкм. Проникність таких структур мало досліджена. В даній статті описуються результати та дослідження проникності таких структур. Бібл. 4, рис.2, табл. 2.

Ключові слова: капілярно-пориста структура, проникність, теплова труба, металеві волокна.

Shevel E.V., Candidate of Technical Sciences, Melnyk R.S.
National Technical University of Ukraine «KPI», Kiev
37, Pobedy Ave., 03056 Kiev, Ukraine, e-mail: euge28@bigmir.net

Research of Metal Fibrous Capillary Porous Structures Permeability along Felting Surface

Development of technology and electronic equipment poses new challenges in the field of temperature regulation. Heat pipes are widely used, for solving these tasks. The main structural part of heat pipes is capillary porous structure. Porous structures are widely used in various devices. They are also widely used as filters. When porous structures are used their characteristics such as porosity, the presence of closed pores, etc. are taken into account. Structures permeability is one of the most important characteristics which is used in the calculation of heat pipes. At this stage of development the active application of capillary structures which are produced from fibers with a diameter of less than 10 microns occurs. The permeability of these structures is less investigated. This article describes the results and such structures permeability research. *Bibl. 4, Fig. 2, Table 2.*

Key words: capillary porous structure, permeability, heat pipe, metal fibres.

References

1. Chi C. Teplovie trubi : Teoria i praktika. — Moscow : Mashinostroenie, 1981, 207 p. (Rus.)
2. Vasiliev L.L., Grakovitch L.P., Rabetskiy M.I., Tulin D.V., Afanasieva N.A. Vlianije poristogo porkrytiya na ispareniye iz kapillyarnyh kanavok, XIV Minskij mejdunarodnyj forum po teplo- i massoobmeny : Tezisi dokladov i soobcheniy, 2012,
- 1, iss. 2, Minsk : Institut teplo- i massoobmena im. A.V.Lykova NAN Belarusi. (Rus.)
3. Semena M.G., Hershuni A.N., Zaripov V.K. Teplovie trubi s metalovoloknistimi kapillarnymi strukturami, Kiev : Vischa shkola, 1984, 215 p. (Rus.)
4. Langston L.S., Kunz H.R. Liquid transport properties of some heat pipe wicking materials, *ASME Paper*, 1969 (17), pp. 1–11.

Received April 1, 2015

Переработка сырья и ресурсосбережение

УДК 620.197.3

Воробьева В.И.¹, канд. техн. наук, **Чигиринец Е.Э.¹,** докт. техн. наук,
проф., **Воробьева М.И.²,** канд. техн. наук,
Липатов С.Ю.³, канд. техн. наук

¹ Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев

пр. Победы, 37, корп. 4, 03056 Киев, Украина, e-mail: viktorkathebest@yandex.ru

² Украинский государственный химико-технологический университет,
Днепропетровск

пр. Гагарина, 8, 49000 Днепропетровск, Украина

³ Киевский национальный университет технологий и дизайна

ул. Немировича-Данченко, 2, 01011 Киев, Украина, e-mail: lipatovsky@gmail.com

Использование отходов переработки винограда для защиты металла от атмосферной коррозии

Исследованы противокоррозионная эффективность и компонентный состав органических соединений изопропанольного экстракта гребней винограда — промышленных отходов переработки винограда. Изучено влияние растительного экстракта на электрохимическое и коррозионное поведение стали. Поляризационным методом исследования установлено, что данный растительный экстракт тормозит анодную и катодную реакции коррозионного процесса и обеспечивает эффективную защиту от атмосферной коррозии углеродистой стали в условиях периодической конденсации влаги в течение 21 сут. Гравиметрическим методом исследования установлена возможность защиты металла от коррозии водным раствором летучего ингибитора. Методом газовой хромато-масс-спектрометрии установлено, что основными компонентами изопропанольного экстракта гребней винограда являются альдегиды: бензойный, сиреневый и коричный, 2-гексаналь, Е-цитраль; а также терпеновые соединения: карвакрол, гераниол, линолеол, нерол. Библ. 9, рис. 2, табл. 2.

Ключевые слова: летучий ингибитор, атмосферная коррозия стали, экстракт гребней винограда.

Для защиты от атмосферной коррозии применяются ингибиторы, из которых особое место занимают летучие ингибиторы атмосферной коррозии стали (ЛИАК), способные защищать изделия сложной формы из различных металлов [1].

К настоящему времени в качестве ЛИАК исследовано и рекомендовано несколько тысяч соединений, однако большинство из них не соответствует экономическим и технологическим требованиям. Задача синтеза или разработки технологии производства и применения новых

летучих ингибиторов коррозии остается по-прежнему актуальной.

На основе исследований перечня растительных материалов в работах [2–4] было установлено, что летучие экстрактивные соединения шрота рапса, шишек хмеля, травы полыни, скорлупы грецкого ореха обладают определенным уровнем противокоррозионных свойств. Поэтому растительное сырье может успешно применяться при разработке новых летучих ингибиторов коррозии как альтернатива ЛИАК на основе синтезированных органических соединений.

Одним из видов растительного сырья, имеющего промышленное значение, являются отходы переработки плодово-ягодных культур. Вблизи предприятий, перерабатывающих виноград, скапливается огромное количество отходов: семян, жмыха и гребней винограда. До 20 % перерабатываемого винограда составляет вторичное сырье, из которого получают вторичные продукты виноделия: этиловый спирт, винную кислоту, виноградное масло, пищевые красители. При более полном использовании вторичного сырья из него можно получить энантовый эфир (коньячное масло), танин, ферментные и витаминные препараты, аминокислоты, кормовые дрожжи и др. Из жмыха винограда получают муку, используемую при выпечке качественных сортов хлеба и хлебобулочных изделий. Отделяемые при дроблении винограда гребни обычно смочены суслом и содержат небольшое количество сахаров. На некоторых заводах гребни отжимают, получая при этом дополнительно из каждой 1 т винограда до 1 л гребневого сусла, которое используют для получения спирта и уксуса.

Однако перечисленные выше способы переработки винограда применяются редко. В большинстве случаев отделяемые гребни используют как удобрение или корм скоту. Таким образом, использование гребней винограда является актуальным для рационального использования вторичных ресурсов и важным направлением в создании безотходных технологий переработки винограда в Украине.

Цель настоящей работы — изучение противокоррозионных свойств экстракта гребней винограда для получения летучих ингибиторов атмосферной коррозии стали.

Экспериментальная часть

Экстракцию гребней винограда производили изопропиловым спиртом. Для этого мелко измельченное растительное сырье (размер частиц 1–2,5 мм, гидромодуль 1 : 10) настаивали в течение 1 сут в закрытой емкости с последующей фильтрацией. В качестве ЛИАК использовали изопропанольный экстракт гребней винограда.

В общем случае эффективность ЛИАК определяется не только ингибиторными свойствами, то есть способностью органических соединений изменять кинетику коррозионно-электрохимических реакций, но также летучестью и распределением вещества между водной и газовой фазами. Таким требованиям отвечают испытания, в которых металлические образцы экспонируют над раствором ЛИАК. Проведение данного эксперимента аппаратурно доступно и хорошо воспроизводит условия, возникающие на практике, например, при гидроиспытаниях металлоизделий с использованием жидкостей, содержащих ЛИАК. В связи с этим оценку эффективности растворов ЛИАК оценивали при парофазной защите (экспонировании образца над водным раствором ингибитора) и при периодической конденсации влаги.

По первой методике испытания проводили в стеклянных ячейках емкостью 250 мл, на дно которых наливали по 20 мл растворов ЛИАК в дистиллированной воде в соотношении 1 : 100. Прямоугольные образцы из стали Ст3 крепили вертикально в ячейках так, чтобы верхняя часть образца находилась в 5 см над раствором, после чего ячейки закрывали и следили за развитием коррозии при еженедельных осмотрах образцов.

Согласно второй методике, противокоррозионное действие летучих фракций оценивали в условиях периодической конденсации влаги. Ускоренные коррозионные испытания ЛИАК проводили в герметичном сосуде, помещенном в термокамеру, содержащем на дне дистиллированную воду, и емкость с летучим ингибитором. Режим периодической конденсации влаги на металлических образцах осуществляли за счет колебаний температуры по циклам. Цикл испытаний составлял 8 ч при 40 °C и 16 ч при 25 °C. Общая длительность испытаний составила 30 сут.

Коррозионные исследования проводили на образцах стали Ст3 размером 50 × 20 × 1 мм следующего состава, %: C — 0,18; Mn — 0,5; Si — 0,21; P — 0,04; S — 0,05; Cr — 0,3; Ni — 0,3; Cu — 0,3; As — 0,08.

Поляризационные исследования проводили на армированных в тефлон цилиндрических образцах ($S = 0,385 \text{ см}^2$) с использованием потенциостата ПИ-50-1 и программатора ПР-8. Потенциал стального электрода измеряли относительно насыщенного ртутно-сульфатного элек-

трома и пересчитывали на нормальную водородную шкалу; вспомогательным электродом служила пластина.

Компонентный состав летучих веществ экстракта гребней винограда исследовали методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе «FINNIGAN FOCUS» в качестве детектора с газовым хроматографом. Условия хроматографирования были следующими: капиллярная колонка HP-5MS ($l = 30$ м, $d = 0,25$ мм); температура инжектора $+250$ °С; температура детектора $+280$ °С; толщина фазы — $0,25$ мкм; газ носитель — гелий; поток газоносителя — $1,5$ мл/мин; программа 100 °С \rightarrow 10 °С/мин \rightarrow 280 °С; диапазон масс — 30 – 500 дальтон; Split Flow — 15 мл/мин; объем пробы — 2 мкл. Относительное количественное содержание химических компонентов экстракта рассчитано методом внутренней нормализации площадей пиков без корректирующих коэффициентов чувствительности.

Результаты и обсуждение

Результаты ускоренных коррозионных испытаний свидетельствуют, что исследуемый растительный экстракт обеспечивает достаточно высокую защиту стали при периодической конденсации влаги и при экспонировании металлического образца над водным раствором ЛИАК. В табл.1 показано влияние времени обработки стали Ст3 летучими соединениями изопропанольного экстракта гребней винограда на ее коррозионную стойкость (в течение 21 сут) в условиях периодической конденсации влаги. Пленка, формируемая из парогазовой фазы экстракта гребней винограда, обеспечивает степень защиты металла (сталь Ст3) в условиях периодической конденсации влаги 75–78 %.

Установлено, что максимальная защитная эффективность формируемой пленки на поверхности металла происходит после 48 ч экспозиции в паровой фазе изопропанольного экстракта.

Таблица 1. Степень защиты металла Ст3 в условиях периодической конденсации влаги

ЛИАК	Время формирования пленки, ч	Скорость коррозии, г/(м ² .ч)	Степень защиты, %	Коэффициент торможения
Экстракт гребней винограда	12	0,1102	41,33	1,7
	24	0,0873	53,51	2,2
	48	0,0465	75,24	4,03
	72	0,0396	78,90	4,74
Изопропанол	72	0,1804	4,03	1,03
Без ингибитора	—	0,1879	—	—

та гребней винограда. При дальнейшем увеличении времени формирования пленки наблюдается лишь незначительное повышение ее защитной способности.

Степень защиты стали Ст3 водным раствором ингибитора при экспонировании над ним стального образца составляет 72,9 %. Достаточно высокий уровень ингибирующей эффективности, по-видимому, обусловлен несколькими факторами. Экстракт ингибирующих веществ, вероятно, обладает достаточно высокой упругостью насыщенных паров, которые за счет интенсивной диффузии и хорошей водорастворимости быстро насыщают поверхностную пленку влаги, создавая концентрацию ингибирующих веществ, близкую к объемной. Это обеспечивает формирование на поверхности металла защитной пленки раньше, чем успевают формироваться очаги коррозии [5].

В работе изучено влияние исследуемого растительного экстракта на кинетику протекания анодных и катодных поляризационных кривых в растворе Na_2SO_4 концентрацией $0,5$ моль/л после формирования защитной пленки на поверхности металла в течение 2 сут из паровой фазы ингибитора.

В условиях свободной коррозии сформированная на поверхности металла из газовой фазы исследуемого экстракта гребней винограда пленка влияет преимущественно на анодный процесс растворения стали, сдвигая ее стационарный потенциал (E_{ct}) более в положительную сторону. При наложении поляризации на поверхности стали, обработанной летучим ингибитором в течение 2 сут, тормозятся катодный

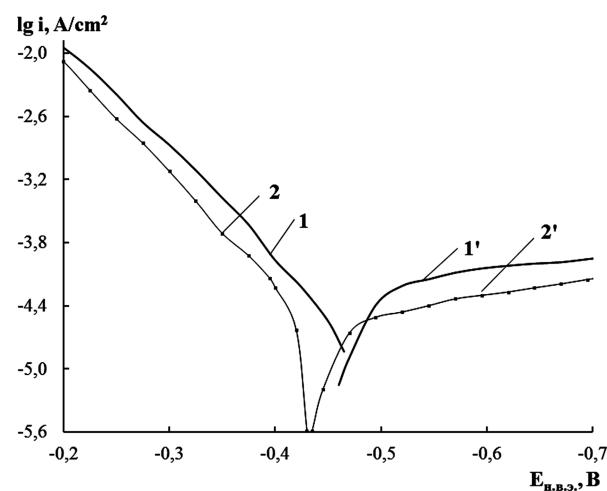


Рис.1. Потенциостатические поляризационные анодные (1, 2) и катодные (1', 2') кривые Ст3 в растворе Na_2SO_4 (0,5 моль/л) без (1, 1') и с пленкой (2, 2'), полученной экспонированием образцов в течение 2 сут в парах летучего ингибитора.

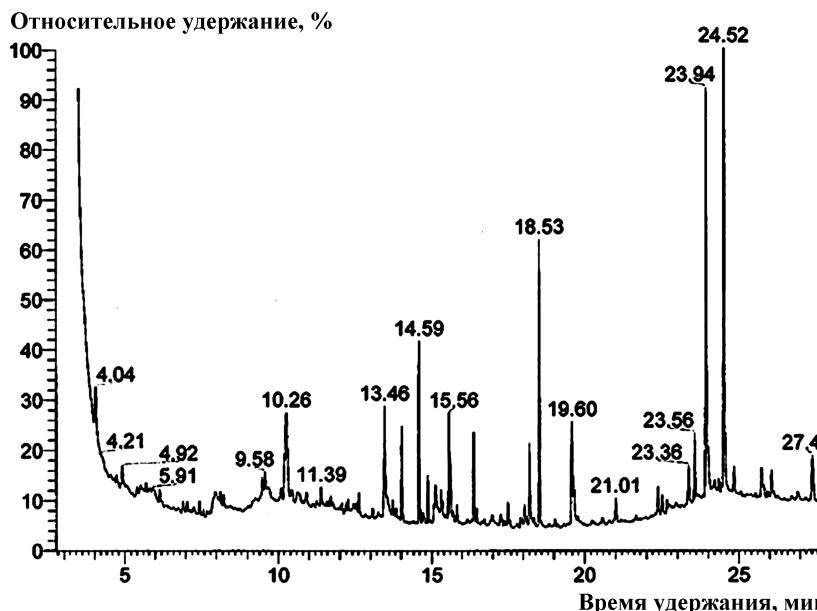


Рис.2. Хроматограмма изопропанольного экстракта гребней винограда (*Vitis vinifera L.*) (коэффициент торможения при $E = -0,645$ В составляет 2,26) и анодный коррозионные процессы (рис.1). Однако остается невыясненным компонентный состав химически активных органических соединений экстрактивной части гребней винограда. Поэтому в работе исследован компонентный состав изопропанольного экстракта гребней винограда, а также определены компоненты, вносящие основной вклад в противокоррозионную эффективность растительного экстракта.

Согласно полученным данным хромато-масс-спектрального анализа, в составе соединений изопропанольного экстракта гребней винограда содержится 22 индивидуальных компонента, присутствующих в количестве более 0,2 % (рис.2, табл.2). Все они являются известными соединениями и легко идентифицируются по масс-спектрам и линейным индексам удерживания. Основными компонентами являются спирты: гексан-2-ол, бензиловый и фенилэтиловый; а также альдегиды: бензойный, сиреневый и коричный, 2-гексаналь, Е-цитраль. В экстракте гребней винограда находится повышенное содержание терпеновых соединений: линалоола, гераниола, карвакрола, камфена и нерола, а также по 1 % сложных эфиров и гетероциклов.

Большинство из перечисленных соединений известны как ингибиторы коррозии в различных средах или являются основными компонентами их комбинаций. Так, авторами установлено, что основными классами высокоеффективных соединений изопропанольного экстракта шишек хмеля являются альдегиды (ванилин, сиреневый альде-

гид), монотерпеновые фенолы (тимол, карвакрол, ментол) и терпеновые соединения (линалоол, гераниол).

На основе комплекса исследований шрота рапса установлено, что противокоррозионная эффективность его экстракта обусловлена гликозидами (гуанозин, ксантоzin), жирными кислотами (олеиновая, линолевая, пальмитиновая) и альдегидами (сиреневый). Исследованиями [6, 7] было доказано, что сиреневый альдегид (3,5-диметокси-4-гидроксибензальдегид) является одним из основных действующих компонентов обоих видов растительного сырья при их использовании в качестве летучих ингибиторов атмосферной коррозии стали и при нанесении из пылевой фазы формирует на поверхности металла пленку, обеспечивающую степень защиты стали (в условиях периодической конденсации влаги) около 76 %.

Результаты хромато-масс-спектрального анализа компонентного состава изопропанольного

Таблица 2. Компонентный состав изопропанольного экстракта гребней винограда

Компонент	Время удерживания, мин	Количество, %
Гексан-2-ол	4,04	1,1
Бензиловый спирт	4,21	1,0
Этилбутаноат	4,92	0,9
(Z)-2-Гексен-1-ол	5,91	0,9
2-Гексаналь	9,58	2,4
Бензойный альдегид	10,26	2,6
Фенилэтиловый спирт	11,39	1,3
Сиреневый альдегид	13,46	5,9
Камфен	13,89	1,4
Коричный альдегид	14,01	5,8
Карвакрол	14,59	8,9
Е-Цитраль	14,92	1,9
Гераниол	16,06	9,9
Нерол	18,53	15,9
Борнеол	18,24	1,1
Линалоол	19,60	14,1
α -Кариофилен	21,01	1,5
Индол	22,02	2,1
α -Терпениол	23,94	10,5
Лупеол	24,52	9,0
Бетулин	27,41	1,8

экстракта гребней винограда указывают на присутствие в экстракте в превалирующем количестве ароматических, в том числе сиреневого альдегида, и непредельных альдегидов. Анализ литературных данных [8, 9] свидетельствует, что альдегиды, содержащие α , β -связь C=C, к которым относятся ароматические альдегиды Е-цирталь и коричный, присутствующие в исследуемом экстракте, известны своими высокими противокоррозионными свойствами за счет адсорбционной способности посредством двойной C=C связи. Достаточно высокой ингибитирующей способностью обладают также нерол и линалоол, находящиеся в экстракте гребней винограда среди терпеноидов, являющихся основными действующими компонентами экстракта шишек хмеля [7, 8].

Из результатов анализа видно, что в составе экстракта гребней винограда присутствует значительное количество спиртов, обладающих определенной противокоррозионной эффективностью. Однако по защитной способности они, как правило, значительно уступают перечисленным выше соединениям.

Можно предположить, что более высокая ингибитирующая эффективность экстракта гребней винограда (~ 78 %) по сравнению с экстрактом шишек хмеля (~ 70 %), вероятно, обусловлена наличием в нем более широкого спектра соединений класса альдегидов и терпеноидов. В то же время по защитной эффективности экстракт гребней винограда уступает экстракту шрота рапса (~ 90 %), что, по-видимому, связано с отсутствием в его составе жирных кислот и гликозидов.

Таким образом, изучение состава экстракта гребней винограда показало, что в нем присутствует набор компонентов, обладающий способностью к ингибированию скорости атмосферной коррозии. Сопоставление химического состава экстрактов шрота рапса и шишек хмеля с установленным составом гребней винограда показывает, что противокоррозионную эффективность его изопропанольного экстракта обеспечивают главным образом альдегиды и терпеновые соединения.

Выводы

Исследование состава изопропанольного экстракта гребней винограда показало, что в нем содержится около 22 индивидуальных компонентов, в основном альдегиды и терпеновые соединения. Среди основных компонентов отмечено высокое содержание линалоола, карвакро-

ла, гераниола. Полученные данные существенно дополняют и расширяют результаты исследований химического состава промышленных отходов переработки винограда, что позволяет расширить сырьевую базу для получения летучих ингибиторов атмосферной коррозии.

Установлено, что экстракт отходов переработки гребней винограда обеспечивает высокую (до 75 %) противокоррозионную эффективность в условиях периодической конденсации влаги в течение 21 сут. Исследуемый растительный экстракт является ингибитором смешанного типа, тормозящим анодный и катодный коррозионные процессы.

Список литературы

- Кузнецов Ю.И. Органические ингибиторы атмосферной коррозии металлов // Вестник Тамбовского Университета. – 2013. – Т. 18, № 5. – С. 2126–2131.
- Vorobyova V.I., Chygrynets' O.E. Natural products as volatile inhibitor atmospheric corrosion // Scientific journal «Aspect». – Donetsk : Tsyfrovaya tipografia Ltd., 2012. – Р. 37–40.
- Chygrynets' O.E., Vorob'iova V.I. Anticorrosion Properties of the Extract of Rapeseed Oil Cake as a Volatile Inhibitor of the Atmospheric Corrosion of Steel // Materials Science. – 2013. – Vol. 49, № 3. – Р. 318–325.
- Vorobyova V., Chygrynets' O. Evaluation of various plant extracts as vapor phase corrosion inhibitor for mild steel // British Journal of Science, Education and Culture. – 2014. – Vol. 6, № 2. – Р. 43–49.
- Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И., Федорова Т.В. О защите стали от коррозии растворами летучих ингибиторов // Защита металлов. – 2001. – Т. 37, № 1. – С. 5–13.
- Chygrynets' O.E., Vorobyova V.I. A study of rapeseed cake extract as eco-friendly vapor phase corrosion inhibitor // Chemistry and Chemical Technology. – 2014. – Vol. 8, № 2. – Р. 235–242.
- Чигиринец О.Е., Гальченко Г.Ю., Вороб'юва В.І., Пилипенко Т.М., Ліпатов С.Ю. Протикорозійні властивості шишок хмлю // Наукові вісті «КПІ». – 2012. – № 2. – С. 137–148.
- Znini M., Bouklah M., Majidi L., Kharchouf S. Chemical Composition and Inhibitory Effect of *Mentha Spicata* Essential Oil on the Corrosion of Steel in Molar Hydrochloric Acid // International Journal of Electrochemical Science. – 2011. – № 6. – Р. 691–704.
- Halambek J., Berkovic K., Vorkapic J. The influence of *Lavandula angustifolia* L. oil on corrosion of Al-3Mg alloy // Corrosion Science. – 2010. – № 52. – Р. 3978–3983.

Поступила в редакцию 07.04.15

Воробйова В.І.¹, канд. техн. наук, Чигиринець О.Е.², докт. техн. наук, проф., Воробйова М.І.², канд. техн. наук, Ліпатов С.Ю.³, канд. техн. наук

1 Національний технічний університет України «КПІ», Київ

пр. Перемоги, 37, корп. 4, 03056 Київ, Україна, e-mail: viktorkathebest@yandex.ru

2 Український державний хіміко-технологічний університет, Дніпропетровськ

пр. Гагаріна, 8, 49000 Дніпропетровськ, Україна

3 Київський національний університет технологій та дизайну

бул. Немировича-Данченка, 2, 01011 Київ, Україна, e-mail: lipatovsky@gmail.com

Використання відходів переробки винограду для захисту металів від атмосферної корозії

Досліджено протикорозійну ефективність та компонентний склад органічних сполук ізопропанольного екстракту гребенів винограду — промислових відходів переробки винограду. Вивчено вплив рослинного екстракту на електрохімічну та корозійну поведінку сталі. Поляризаційними методами дослідження встановлено, що даний рослинний екстракт гальмує анодну та катодну реакції корозійного процесу та забезпечує ефективний захист від атмосферної корозії вуглецевої сталі в умовах періодичної конденсації вологи протягом 21 доби. Гравіметричним методом дослідження встановлено можливість захисту металу від корозії водним розчином леткого інгібітора. Методом газової хромато-мас-спектрометрії встановлено, що основними компонентами екстракту гребенів винограду є альдегіди: бензойний, бузковий та коричний, 2-гексаналь, Е-цитраль; а також терпенові сполуки: карвакрол, гераніол, ліналоол, нерол. *Бібл. 9, рис. 2, табл. 2.*

Ключові слова: леткий інгібітор, атмосферна корозія сталі, екстракт гребенів винограду.

Vorobyova V.I.¹, Candidate of Technical Sciences, Chygrynets' O.E.¹, Doctor of Technical Sciences, Professor, Vorobyova M.I.², Candidate of Technical Sciences, Lipatov S.Yu.³, Candidate of Technical Sciences

1 National Technical University of Ukraine «KPI», Kiev

37, Pobedy Ave., Build. 4, 03056 Kiev, Ukraine, e-mail: viktorkathebest@yandex.ru

2 Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk

8, Gagarin Ave., 49000 Dnepropetrovsk, Ukraine

3 Kiev National University of Technologies and Design

2, Nemirovich-Danchenko Str., 01011 Kiev, Ukraine, e-mail: lipatovsky@gmail.com

Use of a Waste of Processing of Grapes for Metal Protection from Atmospheric Corrosion

The goal of the study was investigation of the inhibition efficiency and quantitative composition volatile components the extract of bunch grapes - industrial waste processing grapes as volatile corrosion inhibitor. It was studied the influence of plant extract on electrochemical and corrosion behavior of steel. It was established that the extract of bunch grapes acts as inhibitor of mixed type inhibiting both anodic and cathodic reactions. A novel volatile corrosion inhibitor, the extract of bunch grapes, was developed for temporary protection of carbon steel with periodic moisture condensation. Gravimetric method

research the possibility of protecting the metal from corrosion with an aqueous solution of a volatile inhibitor. Volatile compounds isopropanol extract of bunch grapes was studied by gas chromatography-mass spectrometry. Found that the major components of the extract of bunch grapes are aldehydes: benzaldehyde, syringaldehyde, cinnamaldehyde, E-citral, (E)-2-Hexenal; terpene compound: carvacrol, geraniol, linalool, nerol. *Bibl. 9, Fig. 2, Table 2.*

Key words: volatile inhibitor corrosion, atmospheric steel corrosion, rapeseed extract.

References

1. Kuznecov Yu.I. Organicheskie ingibitory atmosfernoj korrozii metallov. *Vestnik Tambovskogo Universiteta*, 2013, 18 (5), pp. 2126–2131. (Rus.)
2. Vorobyova V.I., O.E. Chygrynets' Natural products as volatile inhibitor atmospheric corrosion. *Scientific journal «Aspect»*. Donetsk : Tsyfrovaya tipografia Ltd, 2012, pp. 37–40.
3. Chyhrynets' O.E., Vorob'iova V.I. Anticorrosion Properties of the Extract of Rapeseed Oil Cake as a Volatile Inhibitor of the Atmospheric Corrosion of Steel. *Materials Science*, 2013, 49 (3), pp. 318–325.
4. Vorobyova V., Chygrynets' O. Evaluation of various plant extracts as vapor phase corrosion inhibitor for mild steel. *British Journal of Science, Education and Culture*, 2014, 6 (2), pp. 43–49.
5. Andreev N.N., Kuznetsov Ju.I, Fedorova T.V. O zashhite stali ot korrozii rastvorami letuchih ingibitorov. *Zashhita metallov*, 2001, 37 (1), pp. 5–13. (Rus.)
6. Chygrynets' O.E., Vorobyova V.I. A study of rapeseed cake extract as eco-friendly vapor phase corrosion inhibitor. *Chemistry and Chemical Technology*, 2014, 8 (2), pp. 235–242.
7. Chygrynets' O.E., Vorobyova V.I. Gal'chenko G.Yu. Protikorozijni vlastivosti shishok hmelju. *Naukovi visti «KPI»*, 2012, (2), pp. 137–148. (Ukr.)
8. Znini M., Boukla M., Majidi L., Kharchouf S. Chemical Composition and Inhibitory Effect of *Mentha Spicata* Essential Oil on the Corrosion of Steel in Molar Hydrochloric Acid. *International Journal of Electrochemical Science*, 2011, (6), pp. 691–704.
9. Halambek J., Berkovic K., Vorkapic J. The influence of *Lavandula angustifolia* L. oil on corrosion of Al-3Mg alloy. *Corrosion Science*, 2010, (52), pp. 3978–3983.

Received April 7, 2015

Охрана окружающей среды

УДК 628.31

Яворський В.Т., докт. техн. наук, проф.,

Гнатишин Н.М., Знак З.О., докт. техн. наук, проф.

Національний університет «Львівська політехніка», Львів

вул. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна, e-mail: znak_zo@ukr.net

Безреагентне очищення стічних вод від натрію гіпохлориту у кавітаційних полях

Виконано комплекс досліджень з розкладу натрію гіпохлориту як компонента стічних вод за ізотермічних умов у кавітаційних полях, що виникають під дією акустичних коливань ультразвукового діапазону. Встановлено вплив початкової температури середовища та потужності ультразвукового випромінювання на головні кінетичні параметри процесу, його тривалість та питомі енергетичні витрати на розклад натрію гіпохлориту. Висловлено припущення, що під час кавітаційного розкладу натрію гіпохлориту утворюються сильні окисники, наприклад, озон. Показано, що розклад натрію гіпохлориту під дією ультразвукових коливань відбувається значно інтенсивніше, ніж у промисловому каталітичному процесі, питомі енерговитрати на розклад натрію гіпохлориту є суттєво меншими. *Бібл. 13, рис. 3, табл. 2.*

Ключові слова: стічні води, натрію гіпохлорит, очищення, кавітація.

Вступ та постановка проблеми

Стічні води, що містять натрію гіпохлорит, утворюються у таких технологічних процесах: електрохімічне виробництво каустичної соди та хлору; одержання магнію електролізом розплаву магнію хлориду або карналіту; гідрометалургія дорогоцінних та кольорових металів, зокрема, золота; очищення вентиляційних газів від хлору розчинами лугів та ін. Наприклад, стічні води, що утворюються у виробництві каустичної соди та хлору на ВАТ «Карпатнафтотехім», містять близько 40 г/дм³ натрію гіпохлориту, тому їх можна розглядати як рідкі відходи виробництва. Вони є некондиційними, тому повторному використанню у технологічних процесах не підлягають [1].

Натрію гіпохлорит належить до сильних окисників, яким притаманна дуже виражена дезінфікуюча дія [2, 3]. Тому скидання гіпо-

хлоритних стічних вод в очисні біологічні споруди, тим паче у довкілля не припустиме, бо може нанести значної шкоди екосистемам зазначених біоценозів або навіть спричинити їх глибоку деградацію. Отже, необхідне практично повне знешкодження стічних гіпохлоритних вод. Зараз зазначені стічні води знешкоджують внаслідок каталітичного розкладу NaOCl за температури 50 °C. Як каталізатори використовують Нікелю та Купруму сульфати. Оскільки стічні води є лужними (pH 11–12), то іони Нікелю та Купруму зв'язуються гідроксил-іонами з утворенням малорозчинних гідроксидів ($D\Gamma(Cu(OH)_2 = 2,2 \cdot 10^{-20}$; $D\Gamma(Ni(OH)_2 = 1,6 \cdot 10^{-14})$). Ці сполуки разом із знешкодженими стічними водами скідають у шламонакопичувач, тому вони втрачаються безповоротно.

При переробці нагрівають стічні води гострою водяною парою; тривалість процесу сягає

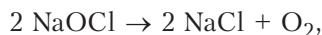
32 год. При цьому витрата теплової енергії на розклад натрію гіпохлориту є дуже високою: згідно з технологічним регламентом, вона становить понад $15 \cdot 10^9$ Дж/м³. Зараз, коли у країні відчувається гострий дефіцит енергоресурсів, а їх вартість є високою, то актуальним є розроблення альтернативних енерго- та ресурсоощадних технологій знешкодження шкідливих гіпохлоритних стічних вод.

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Для знешкодження гіпохлоритів запропоновано низку методів, що відрізняються фізико-хімічними зasadами. До них належать термічні некatalітичні, фотохімічні із застосуванням ультрафіолетового (УФ) випромінювання [4], каталітичні [5, 6], реагентні з використанням неорганічних та органічних сполук [7–9].

Термічне некatalітичне знешкодження разом практично не використовують через дуже високу енергоемність процесів. Його можна застосовувати лише у разі наявності необхідних обсягів вторинних енергетичних ресурсів. Фотохімічний розклад натрію гіпохлориту лімітується глибиною проникнення УФ-променів у товщу стічних вод. Він відбувається лише у тонкому шарі рідини, що через наявність у стічних водах дисперсних частинок не перевищує декількох сантиметрів. Тому продуктивність процесу є низькою, а енергоемність високою. Окрім того, необхідне періодичне очищення джерел УФ-випромінювання, що ускладнює технологічний процес.

Зараз у промисловості переважно застосовують каталітичне очищення стічних вод із використанням сполук металів зі змінним ступенем окиснення. У порядку зменшення активності ці метали можна розмістити у ряді: Ir > Co > Ni > Cu > Fe > Mn [5]. Оскільки гіпохлоритні стічні води мають лужну реакцію ($\text{pH} > 11$), то розклад NaOCl відбувається за кисневим механізмом:



тобто утворення шкідливих побічних продуктів, наприклад, хлору або хлоратів за нижчих значень pH не відбувається [10]. Але у разі, якщо гіпохлоритні стічні води є сильно лужними, то, як зазначалось вище, каталізатор втрачається. Для зменшення втрат каталізатора використовують не солі, а практично нерозчинні оксиди зазначених вище металів, з яких формують частинки каталізатора, що розташовують у реакторі у вигляді фільтруючого шару. При цьому процес розкладу натрію гіпохлориту відбува-

ється як гетерогенний та визначається площею поверхні контакту рідини з частинками каталізатора. Однак уникнути втрат каталізатора практично не можна, а наявність фільтруючого шару збільшує гідрравлічний опір рухові рідкої фази. З урахуванням вартості сполук вказаних металів, а також значних втрат каталізатора під час очищення гіпохлоритних стічних вод найчастіше як каталізатори застосовують сполуки Нікелю та Купруму або їх суміші.

Реагентні методи потребують великих витрат реагентів. Вони, як правило, є товарними продуктами (карбамід [8], сполуки Сульфуру: натрію сульфіт, сульфід, тіосульфат [7] тощо), що потребує додаткових витрат на їх придбання, а також вимагає точного дозування до стічних вод, щоб уникнути їх вторинного забруднення. Тому реагентні методи застосовують лише у разі низьких концентрацій гіпохлоритів або для доочищення стічних вод.

Зазначені й інші недоліки існуючих методів очищення рідких відходів від гіпохлоритів зумовлюють необхідність виконання досліджень, спрямованих на розроблення ефективної, екологічно та економічно обґрунтованої технології знешкодження гіпохлоритних стічних вод. Аналіз джерел інформації [11] її пошукові дослідження, виконані нами, дають підстави стверджувати, що значний практичний інтерес для знешкодження гіпохлоритних стічних вод становлять методи, що ґрунтуються на здійсненні процесів у кавітаційних полях.

Мета роботи — дослідження розкладу натрію гіпохлориту в кавітаційних полях, які генеруються під дією акустичних випромінювань УЗ-діапазону, а також оцінка енергетичної ефективності процесу.

Методика виконання роботи

Дослідження з розкладу натрію гіпохлориту в кавітаційних полях виконували на лабораторній установці, зображеній на рис.1. Кавітаційні поля генерували акустичними випромінюваннями ультразвукового діапазону за допомогою ультразвукового випромінювача (УЗВ) магнітострикційного типу. Потужність УЗВ змінювали дискретно у межах від 8,0 до 12,5 Вт; частота випромінювання — 22 кГц. Дослідження здійснювали в ізотермічних умовах за температури 20, 30, 40 °C. Початкова концентрація усереднених виробничих стічних вод дорівнювала 37 г/дм³ (0,503 моль/дм³).

Величину окисно-відновного потенціалу (ОВП) реакційного середовища впродовж процесу фіксували іономіром ЭВ-74, а величину pH — pH-метром И-160 з використанням

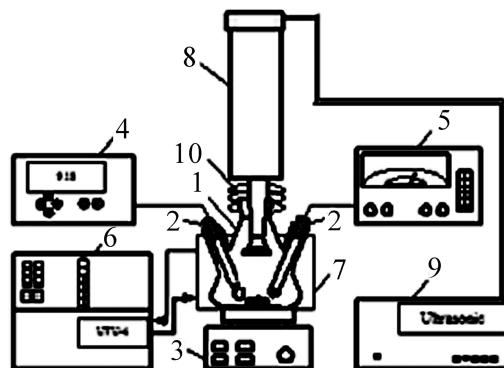


Рис. 1. Схема лабораторної установки для дослідження розкладу натрію гіпохлориту в кавітаційних полях: 1 – реакційна колба; 2 – електроди; 3 – магнітна мішалка; 4 – іономір І-160; 5 – іономір ЭВ-74; 6 – ультратермостат; 7 – терmostатна ванна; 8 – УЗ-випромінювач; 9 – блок живлення; 10 – сильфон.

відповідних електродів вимірювання та порівняння. Концентрацію натрію гіпохлориту визначали за стандартним іодометричним методом.

У контрольному досліді вивчали каталітичний процес розкладу натрію гіпохлориту за умов, за яких знешкоджують стічні води на ЗАТ «Карпатнафтохім»: температура – 50–55 °C; каталізатори гіпохлоритних стічних вод, г/дм³: NiSO₄·7H₂O – 0,103; CuSO₄·5H₂O – 0,0825.

Енергетичну ефективність кавітаційного та каталітичного способів знешкодження гіпохлоритних стічних вод визначали за величиною питомої витрати енергії (E), витраченої на розклад NaOCl, кДж/моль:

$$E = N \cdot \tau \cdot 3600 / (V \cdot C),$$

де N – потужність електронагрівача (у каталітичному процесі) або УЗ-випромінювача (у кавітаційному процесі), Вт; τ – тривалість процесу розкладу, год; V – об'єм стічної гіпохлоритної води, яку піддавали розкладу (V = 1 дм³); C – концентрація натрію гіпохлориту, моль/дм³.

Результати досліджень та їх обговорення

Тривалість контрольного досліду становила близько 20 год. Менша тривалість досліду, ніж промислового процесу, пояснюється значно кращими умовами теплопередачі та меншими втратами теплоти у довкілля (установка для знешкодження виробничих гіпохлоритних вод розташована на відкритому майданчику). Витрата енергії на розклад натрію гіпохлориту у контрольному досліді дорівнювала 623 кДж/дм³, або 1238 кДж/моль.

Розклад натрію гіпохлориту під дією УЗ-випромінювань в ізотермічних умовах за

температур, навіть нижчих, ніж у контрольному досліді, відбувається значно швидше. Залежність зміни концентрації натрію гіпохлориту від часу в контрольному досліді наведено на рис.2 (крива 1), у полі дії УЗ-випромінювань за температури 20, 30, 40 °C – криві 2–4, 5–7, 8–10 відповідно.

Як видно з рис.2, з часом зміна концентрації натрію гіпохлориту відбувається повільніше. Розклад натрію гіпохлориту під дією УЗ-випромінювань можна пояснити особливістю перебігу цього процесу за умови створення кавітаційного поля. Відомо, що випромінювання УЗ-діапазону спричиняють у водному середовищі явище кавітації з утворенням кавітаційних бульбашок. В області змикання кавітаційної бульбашки локальна температура може зростати до 1000 K та більше (за деякими даними, навіть до 10000 K) [12]. Саме локальне виділення великої кількості енергії й спричиняє дуже швидкий розклад гіпохлорит-іонів. За рахунок високої тепло провідності водного середовища та інтенсифікації дифузійних явищ теплова енергія дуже швидко дисипує в об'ємі середовища. Тому середньомасова температура середовища зростає повільно. Окрім того, у разі створення ізотермічних умов здійснення процесу теплота, що виділяється внаслідок кавітації, відводиться теплоносієм.

Область існування кавітаційного поля локалізована лише під магнітостриктором (рис.3). Тому лише саме у цій області за низької температури середовища й відсутності каталізаторів відбувається розклад NaOCl. У міру його витрачання ймовірність надходження гіпохлорит-іонів в область кавітації зменшується. Відтак селективність дії енергії, що виділяється внаслідок цього явища, впродовж перебігу про-

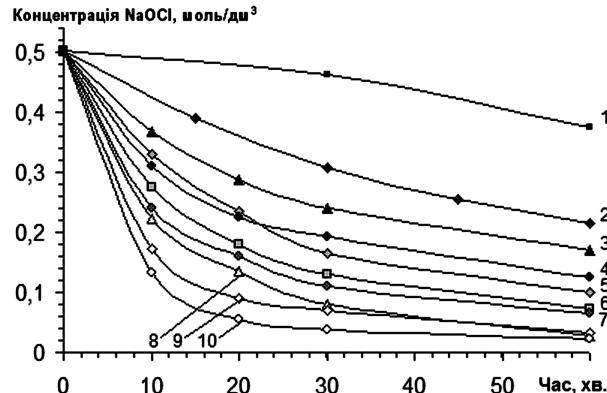


Рис.2. Залежність концентрації NaOCl від часу під час його розкладу за різних умов: 1 – каталітичний (50 °C; каталізатор – NiSO₄; CuSO₄); 2–10 – під дією УЗ-випромінювань. Потужність УЗ-випромінювань, Вт: 2, 5, 8 – 8,0; 3, 6, 9 – 10,2; 4, 7, 10 – 12,5. Температура, °C: 2–4 – 20; 5–7 – 30; 8–10 – 40.

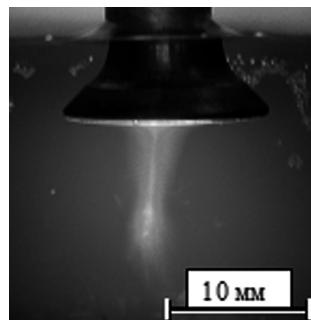
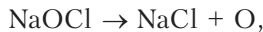


Рис.3. Фотографія області кавітації під магнітостриктором УЗ-випромінювача за потужності УЗ-випромінювання 10,2 Вт.

цесу зменшується: все менша її кількість витрачається на розклад натрію гіпохлориту, а дедалі більше трансформується на теплову.

На підставі залежностей концентрації NaOCl від часу методом графічного диференціювання Вант-Гоффа розраховано головні кінетичні параметри процесу, наведені у табл.1. З неї видно, що в усіх випадках (для термічного каталітичного розкладу та під дією УЗ-випромінювань) порядок реакції є близьким до 1. У лужному середовищі розклад натрію гіпохлориту відбувається за кисневим механізмом. Проміжним продуктом розкладу є атомарний Оксиген:



що має властивості радикала, оскільки водіє неспареним електроном. Порядок реакції, близький до 1, опосередковано підтверджує радикальний механізм процесу розкладу.

Залежність величини ОВП реакційної системи від часу є схожою на типову криву окисно-відновного титрування (рис.4), тобто характеризується наявністю стрибка потенціалу близько 400 мВ.

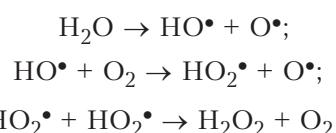
Таблиця 1. Кінетичні параметри процесу розкладу натрію гіпохлориту за різних умов

Умови дослідження		Кінетичні параметри процесу		
t, °C	потужність УЗ-випромінювача, Вт	швидкість початкова $\times 10^4$, моль / $\text{дм}^3 \cdot \text{с}$	константа швидкості $k \cdot 10^4$, с^{-1}	порядок реакції за NaOCl
50	–	0,23	0,471	0,93
20	8,0	1,26	2,483	0,71
20	10,2	1,51	4,266	1,03
20	12,5	2,13	6,839	0,99
30	8,0	1,93	4,691	0,79
30	10,2	2,54	7,638	0,85
30	12,5	3,11	11,220	0,85
40	8,0	2,92	10,273	0,89
40	10,2	3,68	13,259	0,87
40	12,5	4,11	16,383	0,66

Однак практично відразу після початку досліду величина ОВП на відміну від типового окисно-відновного титрування починає зростати. Максимальний приріст ОВП досягає 85 мВ приблизно через 2 год, концентрація натрію гіпохлориту не перевищує 0,01 моль / дм^3 (рис.2, крива 10). Отже, у реакційному середовищі відбувається накопичення сполук з окисніми властивостями, які є відносно стабільними у часі. Атомарний Оксиген характеризується дуже малим часом існування й швидко рекомбінує:



У кавітаційних полях можливе утворення гідрогену пероксиду за рахунок сонолізу води:



У лужному середовищі гідрогену пероксид має менш виражені окисні властивості: величина ОВП дорівнює 682 мВ, тоді як величина ОВП реакційного середовища досягає 726 мВ. Найімовірніше, збільшення ОВП реакційного середовища під час оброблення гіпохлоритних стічних вод у кавітаційних полях відбувається за рахунок утворення озону, ОВП якого у лужному середовищі дорівнює 1,27 В, за реакцією



де M — будь-яка молекула середовища, наприклад, води, яка відводить теплоту екзотермічної реакції синтезу озону від утвореної молекули.

Розчинність озону у водних середовищах є більшою від розчинності кисню майже у 10 разів, а період напіврозпаду за температури 40 °C становить близько 20 хв [13]. Тому,

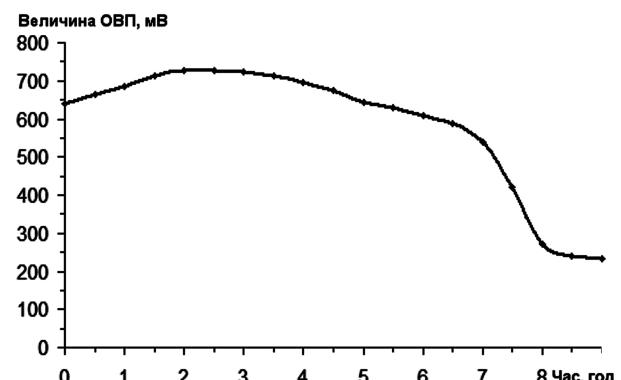


Рис. 4. Залежність середньої величини ОВП розчину NaOCl від часу при розкладі NaOCl під дією УЗ-випромінювання (температура 40 °C, потужність УЗ-випромінювача 12,5 Вт).

Таблиця 2. Характеристики процесу знешкодження гіпохлоритних стічних вод

Потужність УЗ-випромінювача, Вт	Тривалість процесу, год			Питомі енерговитрати на розклад NaOCl, кДж/дм ³ (кДж/моль)		
	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C
8,0	18,3	15,0	13,5	527 (1048)	432 (859)	389 (773)
10,2	14,8	12,4	9,8	543 (1080)	455 (905)	360 (715)
12,5	12,8	10,6	7,9	576 (1145)	477 (948)	356 (707)

Примітка. У контрольному досліді (50 °C, каталізатор) – відповідно 20 °C та 623 (1238).

найімовірніше, саме він спричиняє підвищення ОВП системи впродовж деякого часу. Під час дії УЗ-випромінювання концентрація сполук-окисників з часом зменшується, що спричиняє стрибкоподібне зменшення ОВП. Цей момент відповідає закінчення процесу знешкодження гіпохлоритних стічних вод.

Важливими показниками процесу знешкодження гіпохлоритних стічних вод є його тривалість та питома витрата енергії. На підставі аналізу залежностей зміни концентрації натрію гіпохлориту в часі встановлено, що підвищення потужності УЗ-випромінювача та збільшення температури середовища призводять до зменшення тривалості процесу внаслідок пришвидшення розкладу NaOCl порівняно з контролльним дослідом.

У табл.2 наведені значення тривалості процесу та питомої енергії, витраченої на повний розклад натрію гіпохлориту, за ізотермічних умов дослідів (температура 20, 30, 40 °C). Можна бачити, що за нижчих температур (20 та 30 °C) зі збільшенням потужності випромінювання питомі енерговитрати дещо зростають (щонайбільше на 6,3 %), за температури 40 °C вони зменшуються на 8,5 %.

Такі результати можна пояснити дією двох чинників. По-перше, збільшенням ефективності внесення енергії УЗ-випромінювання у реакційне середовище з підвищенням температури, тобто з інтенсифікацією явища кавітації. Зі збільшенням температури середовища парціальний тиск водяної пари зростає, тобто в об'ємі середовища виникають зародки парової фази. Отже, покращуються умови для збудження та розвитку явища кавітації, що зумовлює виділення більшої кількості енергії. При цьому розклад натрію гіпохлориту закономірно пришвидшується. По-друге, підвищення температури середовища дає змогу пришвидшити саме хімічну реакцію розкладу NaOCl.

За температур 20 та 30 °C питомі енерговитрати на розклад NaOCl дещо збільшуються із зростанням потужності УЗ-випромінювача. Найімовірніше, це можна пояснити швидшим розкладанням гіпохлорит-іонів в області існування кавітації зі збільшенням потужності УЗ-випро-

мінювача та, як наслідок, витрачанням частини енергії УЗ-випромінювання на соноліз молекул води. У цьому разі швидкість розкладу лімітується саме дифузією гіпохлорит-іонів з об'єму середовища в область існування кавітаційного поля. Як наслідок, витрата енергії на розклад натрія гіпохлориту зростає. За температури 40 °C збільшення потужності УЗ-випромінювача спричиняє певне зменшення питомої енергії на розклад натрію гіпохлориту. Це може бути зумовлене зменшенням в'язкості та густини водного середовища зі збільшенням температури середовища та, відповідно, пришвидшенням дифузії в кавітаційну область, зокрема, іонів гіпохлориту.

На підставі отриманих результатів сформульовано рекомендації для реалізації кавітаційного очищення стічних вод у промислових умовах. Оскільки температура гіпохлоритних стічних вод на виході із цеху каустичної соди та хлору коливається в межах 35–40 °C, то їх доцільно відразу піддавати кавітаційному обробленню для ефективного використання теплоти, акумульованої у цих водах. Варто відмітити, що зараз гіпохлоритні стічні води перепомповують на очисні споруди, де накопичують їх у зберігальній ємності та лише після цього знешкоджують термічним каталітичним методом; однак при цьому температура стічних вод зменшується до температури довкілля.

Висновки

Здійснення процесу знешкодження гіпохлоритних стічних вод із застосуванням УЗ-випромінювань, що збуджують кавітаційні явища, дає змогу порівняно з каталітичним розкладом зменшити тривалість процесу та питомі енергетичні витрати наздійснення цього процесу.

Збільшення початкової температури стічних вод та потужності УЗ-випромінювача забезпечують збільшення константи швидкості процесу та зменшення тривалості розкладу.

Розклад натрія гіпохлориту у кавітаційних полях відбувається за радикальним механізмом з утворенням проміжних сполук, що належать до сильних окисників (наприклад, озону). На

підставі отриманих результатів можна спрогнозувати, що за наявності у реакційному середовищі, окрім натрія гіпохлориту, сполук з відновними властивостями у кавітаційних полях відбуватиметься їх інтенсивне окиснення внаслідок взаємодії з низкою окисників, присутніх у системі: гіпохлорит-іоном, атомарним Оксигеном, озоном, гідрогену пероксидом тощо. Тобто гіпохлоритні стічні води можна знешкоджувати у кавітаційних полях сумісно зі стічними водами, що містять речовини-забруднювачі відновного характеру.

Список літератури

1. Знак З.О., Гнатишин Н.М. Інтенсифікація термічного розкладу натрію та кальцію гіпохлорітів // Восточно-Європейский журнал передових технологий. – 2010. – № 6/6 (48). – С. 40–43.
2. Запольський А.К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод. – Київ : Лібра, 2000. – 552 с.
3. Frank A. Miller. Disinfection with Liquid Sodium Hypochlorite: Principles, Methods, and Lessons Learned // Florida Water Resources Journal. – Apr. 2012. – P. 4–8.
4. Yangang Feng, Daniel W. Smith, Jams R. Bolton. Photolesis of aqueous free chlorine species (HOCl and OCl^-) with 254 nm ultraviolet light // J. Environ. Eng. – 2007. – № 6. – P. 277–284.
5. Lister M.W. Decomposition of sodium hypochlorite; the catalyzed reaction // Canadian Journal of Chemistry. – 2011. – Vol. 4, № 34. – P. 479–488.
6. Kwang-Wook Kim, Eil-Hee Lee, Dong-Yong Chung, Jei-Kwon Moon, Hyun-Soo Shin, Jung-Sik Kim, Dong-Woo Shin. Manufacture characteristics of metal oxide-hydroxides for the catalytic decomposition of a sodium hypochlorite solution // Chemical Engineering Journal. – 2012. – № 8. – P. 200–202.
7. Moorhouse J. Modern Chlor-Alkali Technology. Chichester : MPG Books Ltd., 2001.
8. Гладикова Л.А., Тетерин В.В., Кирьянов С.В., Бездоля И.Н. Применение карбамида для очистки хлорсодержащих газов // Доклады V Международной конференции «Сотрудничество для решения проблемы отходов», Харьков, Украина, 2–3 апр. 2008 г. – Электронный вариант материалов конференции. 2008.
9. Бикбулатов И.Х. Безотходное производство хлоргидринов. – М. : Химия, 2000. – 167 с.
10. Колесников И. В. Устойчивость реальных растворов гіпохлорита натрія // Хим. пром-сть. – 1991. – № 6. – С. 361–365.
11. Кардашев Т.А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии. – М. : Химия, 1991. – 208 с.
12. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. – М. : Химия, 1986. – 288 с.
13. Отчич О. Біологічні аспекти впливу озону на кров // Вісник Львівського університету. Серія біологічна. – 2012. – Вип. 59. – С. 23–36.

Надійшла до редакції 02.02.15

Яворский В.Т., докт. техн. наук, проф.,

Гнатишин Н.М., Знак З.О., докт. техн. наук, проф.

Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна
ул. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна, e-mail: znak_zo@ukr.net

Безреагентная очистка сточных вод от гіпохлорита натрія в кавітаційних полях

Выполнен комплекс исследований по разложению гіпохлорита натрія как компонента сточных вод при изотермических условиях в кавитационных полях, возникающих под действием акустических колебаний ультразвукового диапазона. Установлено влияние начальной температуры среды и мощности ультразвукового излучения на основные кинетические параметры процесса, его длительность и удельные энергетические затраты на разложение гіпохлорита натрія. Сделано предположение, что во время кавитационного разложения гіпохлорита натрія образуются сильные окислители, например, озон. Показано, что разложение гіпохлорита натрія под воздействием ультразвуковых колебаний происходит значительно интенсивнее, чем в промышленном каталитическом процессе, а удельные энергозатраты на разложение гіпохлорита натрія существенно ниже. *Бібл. 13, рис. 3, табл. 2.*

Ключевые слова: сточные воды, гіпохлорит натрія, очистка, кавітация.

Javorskij V.T., Doctor of Technical Sciences, Professor, **Gnatyshyn N.M.**,
Znak Z.O., Doctor of Technical Sciences, Professor
National University «Lviv Polytechnika», Lvov, Ukraine
12, Bandery Str., 79013, Lviv, Ukraine, e-mail:znak_zo@ukr.net

Reagentless Cleaning of Waste Water from Sodium Hypochlorite with Cavitation Fields

The complex of studies on the decomposition of sodium hypochlorite as a component of wastewater under isothermal conditions in the cavitation fields produced under the influence of acoustic vibrations ultrasound range is made. The influence of the initial temperature of the environment and the power of ultrasonic radiation on the main kinetic parameters of the process, its duration and specific energy consumption for the decomposition of sodium hypochlorite are defined. We suggest that during cavitation decomposition sodium hypochlorite strong oxidants such as ozone are produced. It is shown that the decomposition of sodium hypochlorite under the influence of ultrasonic vibrations is much more intense than in industrial catalytic processes, and specific energy consumption for the decomposition of sodium hypochlorite is much lower. *Bibl. 13, Fig. 3, Table 2.*

Key words: wastewater, sodium hypochlorite, cleaning, cavitation.

References

1. Znak Z.O., Gnatyshyn N.M. [Intensification of thermal decomposition of sodium and calcium hypochlorite]. *Vostochno-Evropejskij zhurnal peredovyh tehnologij*, 2010, 48 (6/6), pp. 40–43. (Ukr.)
2. Zapol's'kyj A.K. Fizyko-himichni osnovy tehnologii' ochyshchennja stichnyh vod. Kiev : Libra, 2000, 552 p. (Ukr.)
3. Frank A. Miller. Disinfection with Liquid Sodium Hypochlorite: Principles, Methods, and Lessons Learned, *Florida Water Resources Journal*, April, 2012, p. 4–8.
4. Yangang Feng, Daniel W. Smith, Jams R. Bolton. Photolesis of aqueous free chlorine species (HOCl and OCl^-) with 254 nm ultraviolet light, *J. Environ. Eng.*, 2007, (6), pp. 277–284.
5. Lister M.W. Decomposition of sodium hypochlorite; the catalyzed reaction, *Canadian Journal of Chemistry*, 2011, 34 (4), pp. 479–488.
6. Kwang-Wook Kim, Eil-Hee Lee, Dong-Yong Chung, Jei-Kwon Moon, Hyun-Soo Shin, Jung-Sik Kim, Dong-Woo Shin. Manufacture characteristics of metal oxide–hydroxides for the catalytic decomposi-
- tion of a sodium hypochlorite solution, *Chemical Engineering Journal*, 2012, (8), pp. 200–202.
7. Moorhouse J. Modern Chlor-Alkali Technology. Chichester : MPG Books Ltd., 2001.
8. Gladikova L.A., Teterin V.V., Kir'janov S.V., Bezadolja I.N. [Application of urea to clean gases from chlorine], *Texts from the 5th International Conference «Cooperation for Waste Issues»*, Kharkov, Ukraine, 2–3 Apr. 2008. — The electronic version of the conference materials, 2008. (Rus.)
9. Bikbulatov I.H. [Waste-free production of chlorohydrins]. Moscow : Himija, 2000, 167 p. (Rus.)
10. Kolesnikov I.V. [Stability of real solutions of sodium hypochlorite], *Himicheskaja promyshlennost*, 1991, (6), pp. 361–365. (Rus.)
11. Kardashev T.A. [Physical methods of intensification of the processes of chemical technology]. Moscow : Himija, 1991, 208 p. (Rus.)
12. Margulis M.A. Zvukohimicheskie reaktsii i sonolyuminestsentsiya. Moscow : Himija, 1986, 288 p. (Rus.)
13. Otcych O. [Biological aspects of influence of ozone on blood], *Visnyk Lviv'skogo universitetu. Serija biologichna*, 2012, iss. 59, pp. 23–36. (Ukr.)

Received February 2, 2015

Приборы и оборудование

УДК 620.92:662.997:536.24

Клименко В.В., докт. техн. наук, проф., **Кравченко В.І.**, канд. техн. наук, **Личук М.В.**, канд. фіз.-мат. наук, **Солдатенко В.П.**

Кіровоградський національний технічний університет

пр. Університетський, 8, 25003 Кіровоград, Україна, e-mail: klymvas@ukr.net

Грунтовий теплоакумулятор з покращеними теплотехнічними характеристиками

Проаналізовано результати досліджень щодо впливу на ефективність грунтових теплоакумуляторів теплофізичних характеристик осередку грунтового масиву. Визначено, що для різних типів ґрунтів існують максимальні значення вологості, при яких їх теплофізичні властивості оптимальні. Запропоновано конструкцію грунтового теплоакумулятора, в якому забезпечується підтримка оптимальної вологості грунтового осередку, відокремленого від природного маловологомістного грунтового масиву водонепроникним екраном з ґрунтоцементних паль. Такий акумулятор дозволить підвищити теплотехнічну ефективність використання добової термічної нерівноваги атмосферного повітря в системах тепло-холодопостачання, при цьому поверхня його теплообмінних елементів буде у 2,5 рази менша у порівнянні з поверхнею, потрібною при їх розміщенні безпосередньо у «сухому» (маловологомістному) ґрунті. Бібл. 11, рис. 5.

Ключові слова: теплоакумулятор, осередок ґрунту, теплообмінні елементи, теплофізичні характеристики, температурне поле, ґрунтоцемент.

Обмеженість запасів природних енергоресурсів в Україні призводить до необхідності пошуку нетрадиційних способів виробництва та збереження теплої енергії. Одним із таких способів є використання систем підземної акумуляції теплоти.

Такі системи переважно застосовують як сезонні для підвищення ефективності систем тепло- та холодопостачання інженерних споруд шляхом накопичення-використання літнього «тепла» та зимового «холоду» [1, 2]. Однак підвищувати ефективність систем тепло- та холодопостачання, що використовують теплові насоси, можливо і шляхом застосування теплоакумуляторів (ТА), в яких використовується добовий перепад температур [3]. У таких випадках також можливо застосовувати грунтові

теплоакумулятори, але для підвищення їх конкурентоздатності з традиційними ТА вони повинні мати кращі теплотехнічні характеристики, ніж сезонні акумулятори. Це стосується, насамперед, швидкості переносу енергії від чи до споживача та теплозасвоєння грунтового масиву, які в свою чергу залежать від його теплофізичних властивостей.

Прийнято вважати, в деякій мірі умовно, що грунтовий масив складається з неглибокого верхнього грунтового шару (ґрунту) та нижнього — підгрунтя [4]. Значення теплофізичних характеристик ґрунту, які досить добре вивчені [4, 5], є переважно невисокими, що обумовлює низьку конкурентність ТА, теплообмінні елементи (ТЕ) яких розташовані в ґрунтах горизонтально. Крім того, на ефективність роботи

таких акумулюючих систем не прогнозовано впливають зовнішні чинники: зміна стану атмосфери, опади тощо.

Враховуючи це, а також часто високу вартість досить великих площ земельних ділянок, необхідних для розміщення ґрутових ТА з горизонтальними ТЕ, доцільно використовувати ТА з вертикальним розташуванням ТЕ в ґрутовому масиві [6]. Довжина ТЕ значно перевищує їх діаметр, тому їх теплопровідність знаходитьться переважно у підґрунті.

На сьогодні значення теплофізичних характеристик підґрунтя через труднощі визначення їх у відносно глибоких шарах вивчені недосконалого та в літературі майже відсутні. Основні типи підґрунтя, за класифікацією В.В.Охотіна згідно гранулометричного складу, такі: глина, суглинок, супісок та пісок [4]. При цьому автор за розмірами частинок класифікує підґрунтя так: < 0,005 мм — глина; 0,005–0,25 мм — пил; 0,25–2,0 мм — пісок.

Відомо, що характеристики ґрунтів залежать від їх структурних особливостей, мінерального складу, а також температури, пористості та вологості, які в різних ґруто-кліматичних зонах відмінні та змінюються на протязі року [2, 5].

Осередок ґрунту, який накопичує теплоту, являє собою складну полідисперсну гетерогенну структуру з густиною ρ , що складається з трьох фаз (твердої, рідкої та газоподібної), скелет якої утворено великою кількістю твердих частинок різної форми та розмірів. Проміжки між твердими частинками скелету можуть бути заповнені мінералізованою вологою, газом та парою або тим та іншим одночасно. Тобто середовище, яке заповнює порожнини твердого скелету, може знаходитися у різних агрегатних станах, що впливає на теплофізичні характеристики ґрутового масиву.

В такому складному матеріалі теплопередача може здійснюватися з одночасною дією чотирьох процесів: теплопровідності, конвекції газу або рідини, випромінювання газу та переносу вологи. Однак, вимушена конвекція в ґрунті відсутня, а експериментальні дослідження свідчать, що для виникнення вільної конвекції необхідна наявність в його структурі великих пор та дії значних, неприйнятних для природного стану ґрунту температурних передпайдів [5].

Також з'ясовано і незначний вплив випромінювання в ґрунті, оскільки навіть при температурі 50 °C для частинок діаметром 0,1–1 мм приведений коефіцієнт радіаційної теплопровідності у тисячу разів менше загального

коефіцієнта теплопровідності у гранульованих матеріалах [5]. В загальному процесі теплопровідності в таких системах можна нехтувати і переносом речовини, оскільки тільки у значно нагрітих або з надлишком зволожених ґрунтах помітний вплив масопереносу. Тому у природних ґрунтах, в яких відсутні високі температури, а вологість помірна, домінуючим способом переносу теплоти є процес теплопровідності. Решта теплових процесів майже не впливають на загальний механізм теплопередачі і ними можна нехтувати.

Це дає змогу стверджувати, що ефективність накопичення енергії в ґрутових теплоакумуляторах переважно залежить від теплофізичних властивостей ґрутового масиву: теплоємності c , теплопровідності λ , температуропровідності a та коефіцієнта теплозасвоєння $b = (\lambda c)^{1/2}$.

Коефіцієнт теплопровідності λ осередку ґрунту визначається трьома чинниками: пористістю n , температурою t і вологістю w [2, 5]:

$$\lambda = \varphi(n, w, t).$$

Залежність теплопровідності ґрунту від його пористості суттєва, оскільки теплопровідність твердого скелета ґрунту в сотні разів перевищує теплопровідність повітря, а вплив ґрунту при переході від одного типу до іншого в інтервалі температур 0–50 °C незначно змінює нахил прямої $\lambda = \varphi(t)$ [2]. Для врахування залежності λ від температури при наблизеніх теплотехнічних розрахунках запропоновано загальну формулу, придатну для багатьох типів ґрунтів [2] :

$$\lambda = \lambda_0 (1 + \beta t),$$

де λ_0 , λ — коефіцієнти теплопровідності матеріалу при 0 °C та при t °C; β — коефіцієнт майже одинаковий для всіх ґрунтів (на підставі експериментальних даних $\beta = 0,0025$).

На практиці досить ефективно впливати на теплофізичні характеристики ґрунту з наявною структурою можна переважно зволоженням. Залежність відношення коефіцієнта теплопровідності вологого ґрунту до сухого λ_w/λ_s та питомої теплоємності (c_w/c_s) від вологості при сталій пористості для більшості ґрунтів має зростаючий характер (рис.1) [5]. Наприклад, зміна вологості від 2 до 20 % для супіску збільшує теплопровідність у 5 разів та теплоємність у 1,3 рази, що можна пояснити збільшенням у порах ґрунту вмісту води, яка має високу теплопровідність та теплоємність.

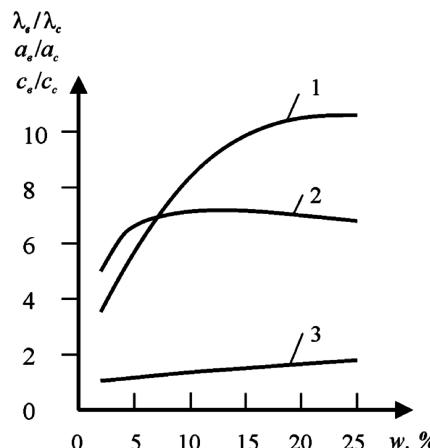


Рис.1. Залежність відношень коефіцієнтів теплопровідності, температуропровідності та теплоємності від вологості для супіску: 1 — λ_b/λ_c ; 2 — a_b/a_c ; 3 — c_b/c_c .

Наприклад, теплоємність води, яка становить 4,2 кДж/(м³·К), у 2,1 рази вище за теплоємність твердої фази ґрунту, теплопровідність води у 25 разів вища, ніж повітря: 0,6 проти 0,024 Вт/(м·К) [4].

Вираз, що відтворює залежність зростання Оскільки

$$\lambda = \lambda_c (d\lambda/dw)w,$$

де λ, λ_c — відповідно коефіцієнт теплопровідності ґрунту у вологому та сухому стані; $d\lambda/dw$ — приріст λ на 1 % вологості.

Для умов реальних ґрунтів спостерігається відхилення від прямолінійності у функції $\lambda = \phi(w)$, тому останній вираз є наближенням, оскільки отриманий на підставі розгляду тепlop передачі в ідеалізованій структурі ґрунту. Здійснивши апроксимацію λ для ґрунтів лінійною функцією вологості, отримали вираз у вигляді [2]:

$$\lambda = \lambda_c (1 + w \delta_w / 100),$$

де δ_w — приріст (у відсотках) л сухого ґрунту на кожен відсоток об'ємної вологи матеріалу, значення яких різні для окремих класів ґрунтів у залежності від їх структури та властивостей.

Зміна співвідношення коефіцієнтів температуропровідності (a_b/a_c) у залежності від вологості має складний характер (рис.2) [5]. Спочатку зі збільшенням вологості показник a для всіх досліджених ґрунтів зростає лінійно та досягає максимальних значень, які відповідають певному типу ґрунту, та з подальшим зростанням вологості у кожному типі ґрунту відбувається нелінійне зменшення a , причому момент початку такого зменшення є також

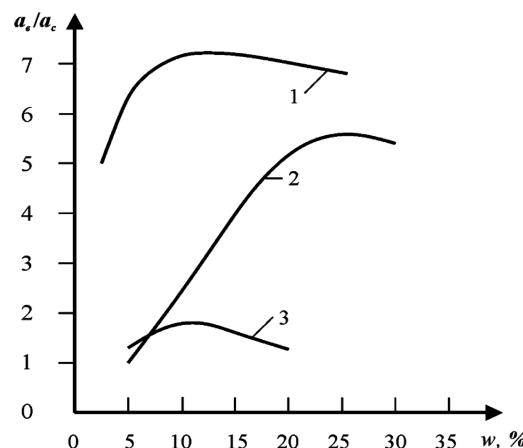


Рис.2. Залежність відношення коефіцієнтів температуропровідності зволоженого та сухого ґрунту від вологості для різних типів ґрунтів: 1 — супісок; 2 — підзолистий ґрунт; 3 — глинистий ґрунт.

різним та характерним для кожного окремого ґрунту. Така тенденція обумовлена тим, що в інтервалі невисокої вологості згідно виразу для коефіцієнта температуропровідності $a = \lambda/(rho c)$ домінує зростання теплопровідності над теплоємністю (див. рис.1). Починаючи з деякого значення w , відбувається спадання цієї переваги та в подальшому спостерігається перевага впливу теплоємності над повільно зростаючою теплопровідністю.

Проведений нами короткий аналіз таких ґрунтів, які можуть використовуватися при експлуатації ґрунтових акумуляторів, показує, що на теплопровідність, температуропровідність та теплоємність ґрунту суттєво впливає зміна вологості, максимуми a розглянутих ґрунтів знаходяться в достатньо широкому інтервалі вологості (від 10 до 25 %).

Для подальшого аналізу розглянемо нестационарний процес нагрівання осередку ґрунтового масиву гарячим теплоносієм, що рухається у вертикальному циліндричному ТЕ акумулятора (схема процесу зображена на рис.3).

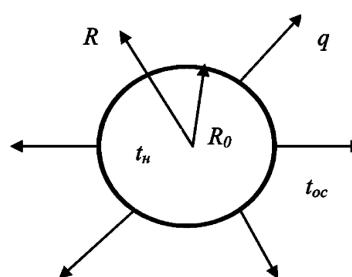


Рис.3. Схема нагрівання осередку ґрунтового масиву теплоносієм.

При математичному описі процесу приймаємо таке:

- у межах розрахункового об'єму неоднорідність та анізотропність осередку ґрунтового масиву незначні та можуть враховуватися відповідним усередненням їх теплофізичних констант, тому масив будемо вважати однорідним та ізотропним;

- початкова температура осередку масиву t_{oc} постійна, дорівнює температурі ґрунтового масиву поза межами ґрунтового акумулятора t_r та для будь-якого робочого горизонту в межах об'єму масиву, що підлягає нагріванню, однакова;

- обмежувальною частиною масиву є колова циліндрична зовнішня поверхня резервуару нескінченnoї довжини;

- коефіцієнт тепловіддачі α від гарячого теплоносія, температура якого t_h , до внутрішньої стінки циліндричного резервуару приймаємо незмінним у часі, товщину стінки резервуару незначною з високим коефіцієнтом теплопровідності, термічний опір масиву від зовнішньої поверхні стінки — сталою величиною.

Припускаючи також, що нагрівання осередка масиву відбувається при незмінній у часі температурі теплоносія циліндричного ТЕ, математичну модель згаданого вище процесу можна записати у такому вигляді:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \left(\frac{\partial^2 t}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial t}{\partial R} \right); \quad (1.1)$$

$$t_{oc} = t_r \text{ при } \tau = 0; \quad (1.2)$$

$$t_{oc} \rightarrow t_r \text{ при } R \rightarrow \infty, \tau > 0; \quad (1.3)$$

$$-\lambda(\partial t / \partial R) - \alpha [t_h - t_r] = 0 \text{ при } R = R_0, \quad (1.4)$$

де (1.1) — диференціальне рівняння теплопровідності у циліндричних координатах при $\partial^2 t / \partial z^2 = 0$; (1.2) — закон початкового розподілу температур; (1.3) — умова необмеженості масиву в радіальному напрямку; (1.4) — закон теплообміну поверхні стінки масиву з теплоносієм ТЕ при $t_h = \text{const}$ з урахуванням незначної товщини стінки та високим коефіцієнтом її теплопровідності.

Якщо температурне поле в масиві вважати одномірним, то рівняння теплопровідності спроститься до виду:

$$\partial \vartheta / \partial \tau = a (\partial^2 \vartheta / \partial x^2), \quad (1.5)$$

де ϑ — різниця температур, $^{\circ}\text{C}$; a — коефіцієнт температуропровідності, m^2/s ; x — координата, m ; τ — час, s .

Розглядаючи осередок ґрунту як напівнескінченнє тіло при інтегруванні рівняння теплопро-

провідності (1.5), одержимо для розподілу температури вираз [7]:

$$\vartheta / \vartheta_0 = \operatorname{erf} z,$$

де $\operatorname{erf} z$ — інтеграл похибок Гауса [2, 7], $\operatorname{erf} z = 2 \pi^{-1/2} \int_0^z \exp(-\beta^2) d\beta$; z — відносна координата.

Оскільки

$$z = x / [2(a \tau)^{1/2}],$$

то з останнього виразу можна знайти час, за який на певній відстані від резервуару шар ґрунту прогріється до певної температури.

Як приклад розглянемо прогрівання підзолистого ґрунтового осередку при різних значеннях його вологості, а отже й при різних його теплофізичних характеристиках. Приймемо, що в початковий момент часу температура ґрунту стала та дорівнює $t_r = 8 ^{\circ}\text{C}$, температура стінки ТЕ, починаючи з моменту часу $\tau = 0$ та під час усього процесу, дорівнює $t_c = 30 ^{\circ}\text{C}$.

Залежність зміни температури підзолистого ґрунту від часу при різних відстанях від зовнішньої стінки ТЕ акумулятора приведено на рис.4. Характер цих кривих показує, що у ґрунті з невисокою вологістю 10–15 %, отже й з низькими значеннями a , для досягнення заданих значень температур необхідно значно більше часу, ніж для ґрунту з вологістю 25 %, при якій a має максимальне значення (див. рис.2).

Густину теплового потоку з поверхні ТЕ для даних умов можна визначити за виразом [7]:

$$q = -(\lambda c)^{1/2} (t_c \pm t_r) (\pi \tau)^{-1/2}.$$

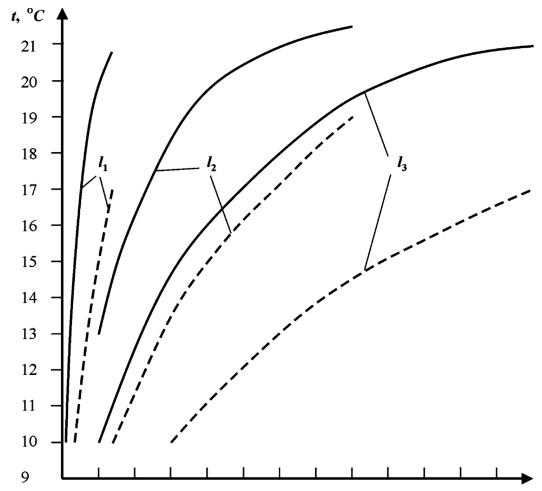


Рис.4. Залежність зміни температури підзолистого ґрунту від часу при різних відстанях від зовнішньої стінки ТЕ акумулятора ($I_1 = 0,1 \text{ м}; I_2 = 0,2 \text{ м}; I_3 = 0,3 \text{ м}$) та різних $w, \%$: штрихована — 10; суцільна — 25.

З цього виразу випливає, що в перші моменти часу швидкість теплообміну найвища та потім поступово зменшується. Причому ця швидкість також зростає з підвищеннем теплофізичних характеристик ґрунту, які об'єднані в коефіцієнт акумуляції теплоти, що визначається як $\varepsilon = (\lambda c \rho)^{1/2}$.

Забезпечення підвищеного теплозасвоєння осередком ґрутового масиву та збільшення швидкості передачі теплоти до чи від споживача може бути здійснено в запропонованій конструкції ґрутового теплоакумулятора, схема якого наведена на рис.5 [8].

Теплоакумулятор складається з циліндричних герметичних резервуарів (теплообмінних елементів) 1 з рідким теплоносієм 2, розподільними камерами 3, 4 та перегородками 5, розміщеними у свердловинах 6, що виконані в осередку 7 ґрутового масиву, гідроізольованого по периметру від навколошного природного ґрунту 8 вертикальними ґрунтоцементними палями 9 до рівня водонепроникного шару, вкритого зверху гідроізольованим матеріалом 10, наприклад, горизонтальним шаром ґрунтоцементу, а також циркуляційного насоса 11.

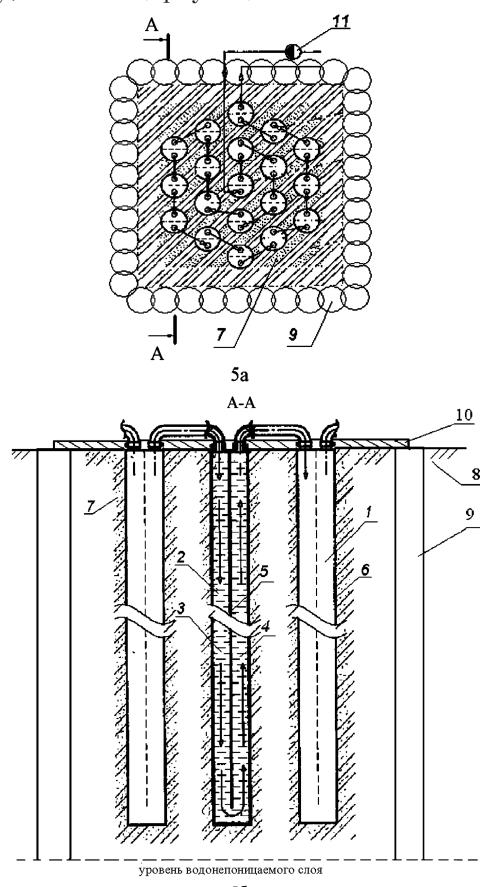


Рис.5. Схема ґрутового теплоакумулятора.

Накопичення теплової енергії в такому акумуляторі здійснюється таким чином. За допомогою циркуляційного насоса 11 рідкий теплоносій 2 рухається по замкнутому контуру акумулятора, послідовно проходячи через циліндричні герметичні резервуари 1 (рух рідкого теплоносія показано на рис.5,а стрілками). Усередині герметичного резервуара 1 рідкий теплоносій 2 рухається вниз по камері 3, обгинає по здовжньо-поперечну перегородку 5 та піднімається нагору по камері 4 до наступного резервуара (рух рідкого теплоносія 2 всередині резервуара 1 показаний стрілками на рис.5,б). Завдяки покращеним теплофізичним характеристикам зволоженого осередку масиву 7 акумулятора відбувається більш інтенсивна передача теплоти від рідкого теплоносія 2 через зовнішні поверхні резервуарів 1 до осередку ґрунту 7 навколо свердловин 6 з накопиченням теплової енергії переважно центральною частиною осередку ґрунту.

Гідроізоляція осередку ґрунту 7 від природного 8 здійснюється із ґрунтоцементних елементів 9, виготовлених за бурозмішувальною технологією без виймання ґрунту [9]. Ґрунтоцемент — це суміш ґрунту, цементу та води, яка з часом тужавіє та утворює водонепроникне кам'яновидне тіло — палю.

Бурозмішувальний метод виготовлення ґрунтоцементу полягає у тому, що за допомогою спеціального обладнання виконують розпушування ґрунту безпосередньо у масиві без його виймання. Одночасно у розпушений ґрунт нагнітається цементна суспензія, виконується перемішування й ущільнення ґрунтоцементної суміші. Внаслідок цього у ґрунті утворюється циліндричний ґрунтоцементний елемент (паля) діаметром 0,3–0,8 м та довжиною до 30 м.

Облаштування ґрутового теплоакумулятора з покращеними теплофізичними властивостями здійснюється таким чином. По периметру запланованої площині ґрутового теплоакумулятора в природному ґрунті 8 пробурюються свердловини заданої глибини до рівня водонепроникного ґрунту та наповнюються ґрунтоцементом. Після його тужавіння утворюються ґрунтоцементні пали 9, які являють собою захисний водонепроникний екран від природного малозволоженого ґрунту 8. Свердловини пробурюються, налягаючи одна на одну, за бурозмішувальною технологією без виймання ґрунту. Потім у створеному осередку ґрунту 7, обмеженому ґрунтоцементними палями 9 виконуються свердловини 6, в які встановлюють циліндричні резервуари (теплообмінні елементи) 1. Шляхом насичення осередку ґрунту 7 водою досягається стан його оптимальної консистенції з покраще-

ними теплофізичними властивостями. Для за- побігання зміни теплофізичних властивостей зваженого ґрунту 7 через відкриту верхню поверхню його вкривають шаром з ґрунтоце- менту 10. Розміри ґрутового теплоакумулято- ра теплоти, його об'єм, профіль та глибина ви- значаються на стадії робочого проектування стосовно конкретної кількості теплової енергії, яку необхідно акумулювати з урахуванням за- безпечення необхідної динаміки режимів заряд- ки-роздрядки.

Розрахувати тепловий потік від чи до тако- го типу ТЕ ґрутового акумулятора можна за формулою [10, 11]:

$$Q = U_a (t_h - t_r),$$

де U_a — здатність до акумулювання теплоаку- мулятора, що залежить від сумарної довжини ТЕ та теплового опору ґрутового масиву; t_h — середня температура теплоносія у теплообмін- нику; t_r — середня температура масиву.

Величина U_a визначається за виразом

$$U_a = (n H) / R_r,$$

де n — кількість циліндричних резервуарів (ТЕ) ґрутового теплообмінника; H — глибина занурення ТЕ; R_r — тепловий опір ґрутового масиву, що розраховується для кола навколо кожного ТЕ.

Для квадратичного або гексагонального їх розташування він описується виразом [11]:

$$R_r = \frac{1}{2\pi\lambda} \left[\ln \left(\frac{\sqrt{A_p}}{r\sqrt{\pi}} \right) - 0,75 \right] + R_c, \text{ при } \frac{\sqrt{A_p}}{r\sqrt{\pi}} \geq 15,$$

де A_p — площа перерізу осередку ґрунту навко- ло кожного теплообмінного елементу кожної свердловини; r — радіус буріння свердловини під циліндричний ТЕ; λ — коефіцієнт теплопровідності ґрутового масиву; R_c — ефектив- ний тепловий опір самої свердловини.

Розрахунки, виконані згідно робіт [2–5, 7, 10, 11], показали, що в порівняннях умовах по- верхня теплообмінних елементів ґрутового акумулятора з осередком ґрунту оптимальної вологості буде приблизно у 2,5 рази менше по- верхні, потрібної при їх розміщенні безпосеред- ньо у «сухому» (маловологовмістному) ґрунті.

Висновки

Обґрунтовано застосування ґрутового теплоакумулятора в добовому циклі зарядка-роздряда з використанням термічної нерівноваги атмосферного повітря. Енергоекспективність таких теплоакумуляторів може бути забезпече-

на при покращеніх теплофізичних властиво- стях осередку ґрутового масиву, які для різних типів ґрунтів залежать в основному від ступеню вологості.

Встановлено, що залежність коефіцієнта температуропровідності від вологості для різних типів ґрунтів має параболічний характер з максимумом при вологості 10–12 % для глинистих ґрунтів та супіску та при близько 25 % для підзолистого ґрунту. Для визначення впли- ву вологості на теплофізичні властивості різних типів підгрунтя осередку ґрутового масиву не- обхідні додаткові дослідження, зокрема, експе- риментальні.

Запропоновано конструкцію ґрутового теплоакумулятора, яка дозволяє підтримувати оп- тимальну вологість ґрутового осередку, від- окремленого від природного маловологовміс- ного ґрутового масиву водонепроникним екра- ном з ґрунтоцементних паль. Такий акумулятор дозволить підвищити теплотехнічну ефектив- ність використання добової термічної нерівно- ваги атмосферного повітря в системах теплохо- лодопостачання, при цьому поверхня його теп- лообмінних елементів буде приблизно у 2,5 рази менше у порівнянні з поверхнею, потрібною при їх розміщенні безпосередньо у «сухому» (маловологовмістному) природному ґрунті.

Список літератури

1. Sanner B. Oberflaechennahe Geothermie-Waerme- und Kaelteversorgung aus dem Untergrund // BBR : Brunnenbau, Bau Wasserwerk, Rohrleitungs- bau. — 1998. — № 10. — Р. 34–40.
2. Забарний Г.М., Кудря С.О., Маслюкова З.В., Примак А.І. Сезонне акумулювання теплоти в підземних акумуляторах. — Київ : ВІОЛ- ПРИНТ, 2009. — 278 с.
- 3 . Клименко В.В., Корниенко В.Н. Рациональное ис- пользование термической неравновесности наруж- ного воздуха // Холодильная техника. — 1989. — № 6. — С. 25–30.
4. Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А. Методы исследо- вания физических свойств почв. — М. : Агропромиздат, 1986. — 416 с.
5. Чудновский А.Ф. Теплообмен в дисперсных сре- дах. — М. : Недра, 1976. — 349 с.
6. Пат. 33302 Укр., МПК F 24 J 3/08. Геотермальний акумулятор теплоти / Ю.П.Морозов, В.Г.Олій- ніченко, А.О.Александров, В.В.Величко. — Опубл. 10.06.08, Бюл. № 11.
7. Лыков А.В. Теория теплопроводности. — М. : Выш. шк., 1967. — 599 с.
8. Пат. 97104 У Укр., МПК F 24 J 3/08. Грутовий теп- лоакумулятор / В.В.Клименко, В.І.Кравченко, М.Л.Зоценко, В.П.Солдатенко, М.В.Кубкін. — Опубл. 25.02.2015, Бюл. № 4.

9. Зоценко М.Л., Великодний Ю.Й., Клименко В.В. Грунтоцементні протифільтраційні завіси для гідротехнічних споруд // Матеріали Міжнародної наук.-практ. конф. «Проблеми розвитку дорожньо-транспортного і будівельного комплексів» (Кіровоград, 3–5 жовт. 2013 р.). — Кіровоград : Кіровоград. нац. техн. ун-т, 2013. — С. 305–308.
10. Федоров П.О., Федорова А.П. Технико-экономические характеристики системы теплоснабжения
- на базе возобновляемых источников энергии в реалиях придонетропровского региона // Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит. — 2013. — № 7. — С. 29–36.
11. Daniel Pahud. The design of a borehole thermal energy storage requires dynamic system simulation, especially for a system without heat pump // SUPSI-DCT-LEE Laboratoria di Energia, Ecologia ed Economia, 12/05/2002. — Р. 66–81.

Надійшла до редакції 12.01.15

Клименко В.В., докт. техн. наук, проф., **Кравченко В.И.**, канд. техн. наук, **Личук М.В.**, канд. физ.-мат. наук, **Солдатенко В.П.**

Кіровоградський національний технічний університет
пр. Університетський, 8, 25003 Кіровоград, Україна, e-mail: klymvas@ukr.net

Грунтовий теплоаккумулятор с улучшенными теплотехническими характеристиками

Проанализированы результаты исследований относительно влияния на эффективность грунтовых теплоаккумуляторов теплофизических характеристик грунтового массива. Определено, что для разных типов грунтов существуют максимальные значения влажности, при которых их теплофизические свойства оптимальны. Предложена конструкция грунтового теплоаккумулятора, в котором обеспечивается поддержка оптимальной влажности части грунта, отделенного от естественного грунтового массива с малым влагосодержанием водонепроницаемым экраном из грунтоцементных свай. Такой аккумулятор позволит повысить теплотехническую эффективность использования суточной термической неравновесности атмосферного воздуха в системах тепло- и хладоснабжения, и при этом поверхность его теплообменных элементов будет (в 2,5 раза меньше в сравнении с поверхностью, необходимой при их размещении непосредственно в «сухом» (с малым влагосодержанием) грунте. *Бібл. 11, рис. 5.*

Ключевые слова: теплоаккумулятор, массив грунта, теплообменные элементы, теплофизические характеристики, температурное поле, грунтоцемент.

Klymenko V.V., Doctor of Technical Sciences, Professor,
Kravchenko V.I., Candidate of Technical Sciences, **Lychuk M.V.**,
Candidate of Physical and Mathematical Sciences, **Soldatenko V.P.**
Kirovograd National Technical University
8, University ave., 25003 Kirovograd, Ukraine, e-mail: klymvas@ukr.net

Ground Heat Accumulator with Improved Thermal Characteristics

The research results regarding to the influence on the efficiency of ground heat accumulators of thermophysical characteristics of the soil mass center are analyzed. It is determined that for the different types of soils there are existed maximum values of humidity at which their thermophysical properties are the optimal. The construction of ground heat accumulator, which provides support of optimal humidity of soil parts, separated from natural soil mass center with small moisture content by waterproof screen from ground-cement piles is proposed. The accumulator will increase the use of thermal efficiency of daily atmospheric air thermal disequilibrium in the systems of heat and cold supply, at the same time the surface of the heat exchange elements will be 2,5 times smaller in comparison with the required surface when the elements are placed directly in «dry» (low water content) soil. *Bibl. 11, Fig. 5.*

Key words: heat accumulator, soil mass center, heat exchange elements, thermal characteristics, temperature field, ground cement.

References

1. Sanner B. Oberflaechennahe Geothermie – Waerme- und Kaelteversorgung aus dem Untergrund, *BBR : Brunnenbau, Bau Wasserwerk, Rohrleitungsbau*, 1998 (10), pp. 34–40. (De)
2. Zabarnij G.M., Kudrja S.O., Masljukova Z.V., Primak A.I. Sezone akumuljuvannja teploti v pidzemnih akumuljatorah. Kiev : VIOL-PRINT, 2009, 278 p. (Ukr.)
3. Klymenko V.V., Kornienko V.N. Racional'noe ispol'zovanie termicheskoy neravnovesnosti naružnogo vozduha, *Holodil'naja tekhnika*, 1989 (6), pp. 25–30. (Rus.)
4. Vadjunina A.F., Korchagina Z.A. Metody issledovaniya fizicheskikh svojstv pochv, Moscow : Agropromizdat, 1986, 416 p. (Rus.)
5. Chudnovskij A.F. Teploobmen v dispersnyh sredah, Moscow : Nedra, 1976, 349 p. (Rus.)
6. Pat. 33302 Ukrayni., IPC F 24 J 3/08. Geotermal'nyj akumuljator teploti / Yu.P.Morozov, V.G.Olijnichenko, A.O.Aleksandrov, V.V.Velichko. – Publ. 10.06.2008, Bul. № 11. (Ukr.)
7. Lykov A.V. Teoriya teploprovodnosti, Moscow : Vyshaja shkola, 1967, 599 p. (Rus.)
8. Pat. UA 97104 U, IPC F 24 J 3/08. Gruntovij teploakumuljator / V.V. Klymenko, V.I.Kravchenko, M.L.Zocenko, V.P.Soldatenko, M.V.Kubkin. – Publ. 25.02.2015, Bul. № 4. (Ukr.)
9. Zocenko M.L., Velikodnj Yu.J., Klymenko V.V. Gruntocementni protyfil'tracijni zavisi dlja gidrotehnichnih sporud, *Materiali Mizhnarodnoj naukovo-praktichnoi konferencij «Problemi rozvitu dorožn'o-transportnogo budivel'nogo kompleksiv»* (Kirovograd, 3–5 zhovtnja 2013). Kirovograd : Kirovograd National Technical University, 2013, pp. 305–308. (Ukr.)
10. Fedorov P.O., Fedorova A.P. Tehniko-jekonomiceskie harakteristiki sistemy teplosnabzhenija na baze vozobnovljaemyh istochnikov jenergii v realijah pridneprovskogo regiona, *Jenergosberezhenie. Jenergetika. Jenergoaudit*, 2013 (7), pp. 29–36.
11. Daniel Pahud. The design of a borehole thermal energy storage requires dynamic system simulation, especially for a system without heat pump, *SUPSI-DCT-LEE Laboratoria di Energia, Ecologia ed Economia*, 12/05/2002, pp. 66–81.

Received January 12, 2015

УДК 66.096.5

Семейко К.В., канд. техн. наук

Институт газа НАН Украины, Киев
ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: k_simeyko@ukr.net

Использование электротермического псевдоожженного слоя в качестве внешнего нагревательного элемента реактора

Перспективными устройствами для проведения высокотемпературных процессов являются реакторы с электротермическим псевдоожженным слоем. Одним из таких реакторов является разработанный в Институте газа НАН Украины лабораторный реактор, где в качестве внешнего нагревательного элемента используется кольцевой электротермический псевдоожженный слой. В данном реакторе проводился пиролиз смеси углеводородных газов на основе пропана с целью получения капсулированного пироуглеродом кварцевого песка, который используется как модель микросферического ядерного топлива (микротвэла). Также полученный материал планируется использовать для дальнейшего карбонатического восстановления кремния. Приведены схема реактора и принцип работы, принципиальная технологическая схема, результаты проведенных опытов, расчеты тепловых характеристик, основные расходные показатели реактора. Данна оценка эффективности реактора при осуществлении пиролиза смеси углеводородных газов на основе пропана. Разработанный реактор возможно использовать для термической обработки материалов, которые не проводят электрический ток (диэлектриков). *Библ. 10, рис. 5, табл. 1.*

Ключевые слова: электротермический псевдоожженный слой, высокотемпературная обработка, пиролиз, пироуглерод, пропан.

References

1. Sanner B. Oberflaechennahe Geothermie – Waerme- und Kaelteversorgung aus dem Untergrund, *BBR : Brunnenbau, Bau Wasserwerk, Rohrleitungsbau*, 1998 (10), pp. 34–40. (De)
2. Zabarnij G.M., Kudrja S.O., Masljukova Z.V., Primak A.I. Sezone akumuljuvannja teploti v pidzemnih akumuljatorah. Kiev : VIOL-PRINT, 2009, 278 p. (Ukr.)
3. Klymenko V.V., Kornienko V.N. Racional'noe ispol'zovanie termicheskoy neravnovesnosti naružnogo vozduha, *Holodil'naja tekhnika*, 1989 (6), pp. 25–30. (Rus.)
4. Vadjunina A.F., Korchagina Z.A. Metody issledovaniya fizicheskikh svojstv pochv, Moscow : Agropromizdat, 1986, 416 p. (Rus.)
5. Chudnovskij A.F. Teploobmen v dispersnyh sredah, Moscow : Nedra, 1976, 349 p. (Rus.)
6. Pat. 33302 Ukrayni., IPC F 24 J 3/08. Geotermal'nyj akumuljator teploti / Yu.P.Morozov, V.G.Olijnichenko, A.O.Aleksandrov, V.V.Velichko. – Publ. 10.06.2008, Bul. № 11. (Ukr.)
7. Lykov A.V. Teoriya teploprovodnosti, Moscow : Vyshaja shkola, 1967, 599 p. (Rus.)
8. Pat. UA 97104 U, IPC F 24 J 3/08. Gruntovij teploakumuljator / V.V. Klymenko, V.I.Kravchenko, M.L.Zocenko, V.P.Soldatenko, M.V.Kubkin. – Publ. 25.02.2015, Bul. № 4. (Ukr.)
9. Zocenko M.L., Velikodnj Yu.J., Klymenko V.V. Gruntocementni protyfil'tracijni zavisi dlja gidrotehnichnih sporud, *Materiali Mizhnarodnoj naukovo-praktichnoi konferencij «Problemi rozvitu dorožn'o-transportnogo budivel'nogo kompleksiv»* (Kirovograd, 3–5 zhovtnja 2013). Kirovograd : Kirovograd National Technical University, 2013, pp. 305–308. (Ukr.)
10. Fedorov P.O., Fedorova A.P. Tekhniko-jekonomiceskie harakteristiki sistemy teplosnabzhenija na baze vozobnovljaemyh istochnikov jenergii v realijah pridneprovskogo regiona, *Jenergosberezhenie. Jenergetika. Jenergoaudit*, 2013 (7), pp. 29–36.
11. Daniel Pahud. The design of a borehole thermal energy storage requires dynamic system simulation, especially for a system without heat pump, *SUPSI-DCT-LEE Laboratoria di Energia, Ecologia ed Economia*, 12/05/2002, pp. 66–81.

Received January 12, 2015

УДК 66.096.5

Семейко К.В., канд. техн. наук

Институт газа НАН Украины, Киев
ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: k_simeyko@ukr.net

Использование электротермического псевдоожженного слоя в качестве внешнего нагревательного элемента реактора

Перспективными устройствами для проведения высокотемпературных процессов являются реакторы с электротермическим псевдоожженным слоем. Одним из таких реакторов является разработанный в Институте газа НАН Украины лабораторный реактор, где в качестве внешнего нагревательного элемента используется кольцевой электротермический псевдоожженный слой. В данном реакторе проводился пиролиз смеси углеводородных газов на основе пропана с целью получения капсулированного пироуглеродом кварцевого песка, который используется как модель микросферического ядерного топлива (микротвэла). Также полученный материал планируется использовать для дальнейшего карбонатического восстановления кремния. Приведены схема реактора и принцип работы, принципиальная технологическая схема, результаты проведенных опытов, расчеты тепловых характеристик, основные расходные показатели реактора. Данна оценка эффективности реактора при осуществлении пиролиза смеси углеводородных газов на основе пропана. Разработанный реактор возможно использовать для термической обработки материалов, которые не проводят электрический ток (диэлектриков). *Библ. 10, рис. 5, табл. 1.*

Ключевые слова: электротермический псевдоожженный слой, высокотемпературная обработка, пиролиз, пироуглерод, пропан.

Для проведения высокотемпературных процессов (которые не предусматривают взаимодействия с воздухом) в основном используют следующие устройства: печи сопротивления, индукционные печи, электродуговые плазмотроны. Основная проблема печей сопротивления — окисление нагревательного элемента. К недостаткам индукционных печей относятся большие размеры добавочного оборудования, необходимость высокочастотного тока, а также сложность изготовления индуктора. Современные генераторы плазмы, плазмотроны, позволяют любой газ нагреть до температуры от 3000 до 10000–15000 К [1], однако их эксплуатация требует большого потребления электроэнергии.

Одним из перспективных устройств для проведения высокотемпературных процессов являются реакторы с электротермическим псевдоожиженным слоем (ЭТПС). Значительным преимуществом псевдоожиженных систем является высокая интенсивность переноса тепла от слоя к поверхности теплообмена (или в обратном направлении), что дает возможность применять аппараты с псевдоожиженным слоем в процессах, где необходима высокая интенсивность теплообмена между реагентами.

В большинстве реакторов с электротермическим псевдоожиженным слоем применяется установка электродов в реакционную зону реактора [2–6]. В этом случае определенное влияние на проведение высокотемпературных процессов оказывает плазма микроразряда [4, 7], которая наблюдается при прохождении электрического тока через слой псевдоожиженных частиц. Однако обязательным условием нагревания частиц является их электропроводность. Поэтому данный тип реактора нельзя применить к материалам-диэлектрикам, особенно в процессах, где исключается добавление других сыпучих электропроводных материалов (например, дробленого электродного графита) и диэлектрические свойства частиц псевдоожиженного слоя будут оставаться стабильными, а также где влияние прохождения электрического тока через частицы является нежелательным. Как вариант высокотемпературной обработки диэлектрических материалов является внешний нагрев реакционной зоны. В качестве внешнего нагревателя в Институте газа НАН Украины

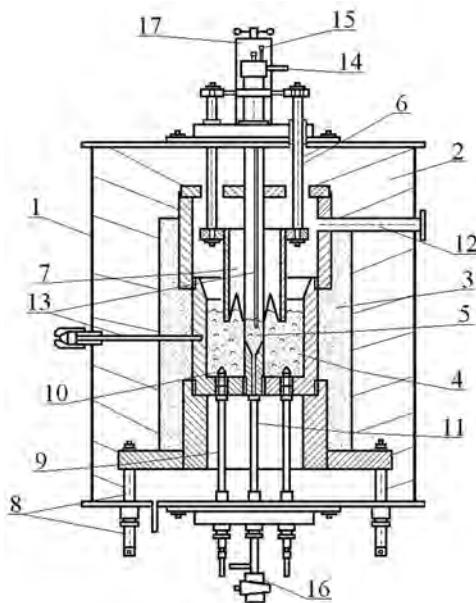


Рис.1. Схема реактора с электротермическим псевдоожиженным слоем: 1 — внешний корпус; 2, 3 — теплоизоляция; 4 — нагревательная камера с кольцевым электротермическим псевдоожиженным слоем; 5 — рабочая зона; 6 — верхний электрод; 7 — корона верхнего электрода; 8 — нижние электроды; 9 — газопроводные колпачки; 10 — газораспределительные колпачки; 11 — центральная газопроводная трубка; 12 — патрубок отходящих газов; 13 — термопары; 14 — штуцер для выхода газа; 15 — трубка для загрузки материала; 16 — кран для выгрузки материала; 17 — механизм регулировки высоты электрода.

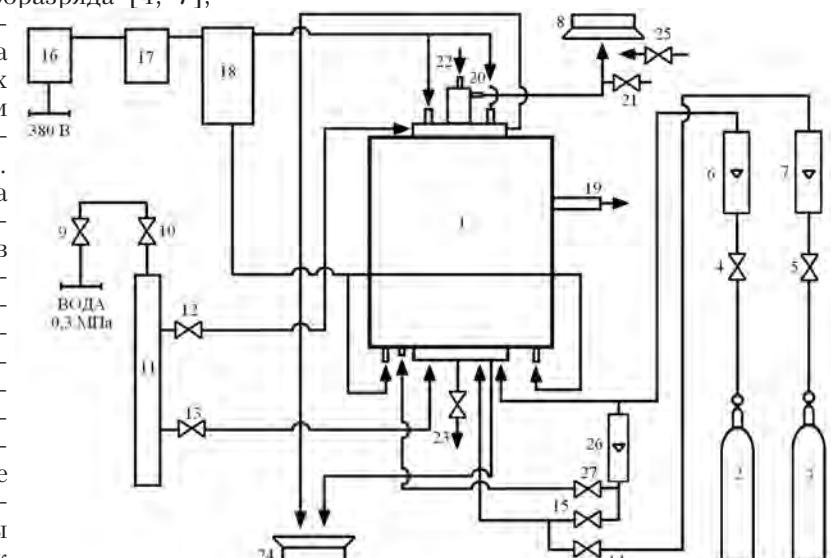


Рис.2. Принципиальная технологическая схема работы реактора: 1 — реактор; 2 — баллон с инертным газом; 3 — баллон с реакционным газом; 4, 5, 14, 15, 27 — вентили; 6, 7, 26 — ротаметры; 8 — вытяжка; 9, 10, 12, 13 — вентили для воды; 11 — распределитель воды; 16, 17 — автоматические выключатели; 18 — силовой трансформатор; 19 — патрубок для выхода инертного газа; 20 — патрубок для выхода газов из рабочей зоны; 21 — вентиль для выхода газа на анализ; 23 — канал выгрузки материала; 24 — слив; 25 — горелка.

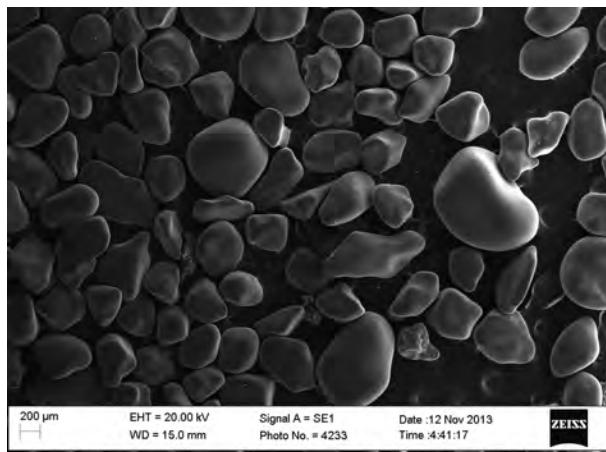


Рис.3. Капсулированый пироуглеродом кварцевый песок (увеличение в 50 раз, полученное на растревом электронном микроскопе ZEISS EVO SO).

предложено использовать кольцевой ЭТПС. На основе этого технологического решения разработан и сконструирован лабораторный реактор (рис.1) [8].

Основной целью разработанного реактора является проведение пиролиза углеводородных газов для получения капсулированного пироуглеродом кварцевого песка, который используется как модель микросферического ядерного топлива (микротвела). Также данный материал планируется использовать для дальнейшего карбонатического восстановления кремния.

Кратко о принципе работы реактора: в нагревательную кольцевую камеру загружают слой электропроводящих частиц, который ожигают инертным газом (азот), через верхний электрод подают ток, который разогревает реактор до 800–1200 °C. В реакционную камеру подают реакционный газ (смесь углеводородов на основе пропана) и загружают кварцевый пе-

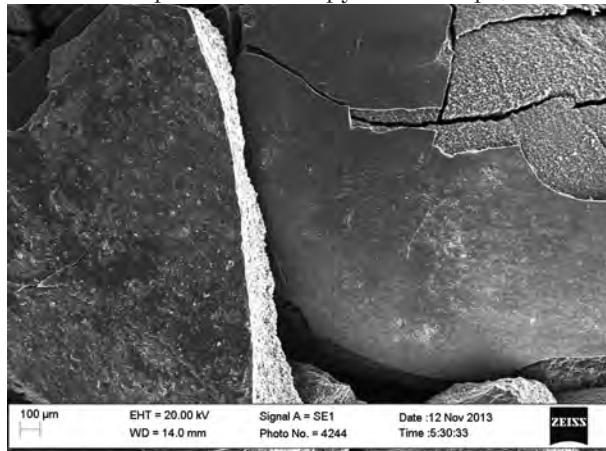


Рис.4. Пироуглерод, осажденный на термопаре (увеличение в 100 раз, полученное растревым электронным микроскопом ZEISS EVO SO).

Значение температуры от времени нагрева и результаты расчета погрешностей

Время, мин	t, °C	Q-критерий	β-критерий
0	20	—	—
10	341	0,160	0,727
15	490	0,673077	1,032
20	670	0,091	0,531
25	762	0,290	1,835
30	836	0,516	1,647
35	897	0,136	1,499

сок. Принципиальная технологическая схема приведена на рис.2.

На описанном выше реакторе проведена серия опытов по получению капсулированного пироуглеродом кварцевого песка. В результате нагрева через графитовую стенку рабочей зоны создаются условия для проведения пиролиза углеводородных газов. При этом пироуглерод осаждается на частицах кварцевого песка (рис.3), на термопаре, размещенной в рабочей зоне (рис.4), а также на стенах внутренней части реактора.

При температуре 1000 °C, согласно данным хроматографического анализа, выделяется около 63 % (об.) водорода, который может иметь широкую область применения. Согласно термодинамическим расчетам, с увеличением температуры выход водорода будет увеличиваться.

Для построения графика динамики нагрева реактора на основе экспериментальных данных рассчитано значение температуры с учетом погрешностей [9] с помощью программы Microsoft Office Excel. Данные для построения графика и критерии погрешности приведены в таблице.

График зависимости температуры от времени нагрева приведен на рис.5. Выход на режим более 900 °C проходит примерно за 35 мин.

С целью оценки теплового КПД, определения структуры и характера распределения электрической мощности, определения путей для оптимизации тепловой работы реактора был рассчитан тепловой баланс реактора. Тепловой баланс рассчитывался при следующих условиях:

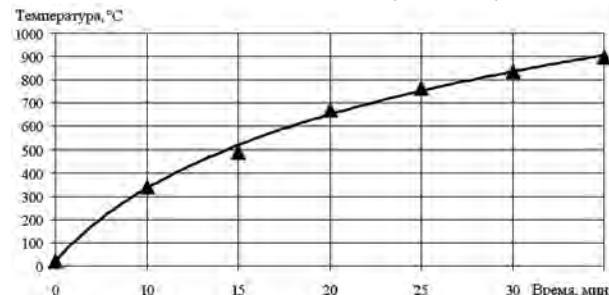


Рис.5. Динамика нагрева реактора.

$T = 960^{\circ}\text{C}$, $p = 0,1 \text{ МПа}$, расход азота — $2,5 \text{ м}^3/\text{ч}$, расход реакционного газа — $0,84 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Уравнение теплового баланса реактора с ЭТПС выглядит следующим образом [10]:

$$Q_0 = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6 + Q_7 + Q_8 \pm \Delta Q. \quad (1)$$

Обозначения приведены ниже:

Q_0 — количество введенной теплоты

Потеря теплоты:

Q_1 — на нагрев реакционного газа

Q_2 — на нагрев азота

Q_3 — на покрытие эндотермических эффектов реакций

Q_4 — на нагрев загружаемого кварцевого песка

Q_5 — с охлаждающей водой

Q_6 — через теплоизоляцию реактора

Q_7 — с газами, покидающими реактор

Q_8 — с песком, который выгружается

ΔQ — дисбаланс

Количество введенной теплоты — электрическая мощность, которая подводится в реактор, — определяется по вольтамперной характеристике:

$$Q_0 = U I; \quad (2)$$

$$Q_1 = G_r C_r (T_2 - T_1), \quad (3)$$

где G_r — расход реакционного газа, $\text{м}^3/\text{ч}$; C_r — теплоемкость реакционного газа, $\text{ккал}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$, теплоемкость реального газа; T_2 — температура процесса, К; T_1 — температура реакционного газа перед подачей в реактор, К.

$$Q_2 = G_a C_a (T_2 - T_1), \quad (4)$$

где G_a — расход азота, $\text{м}^3/\text{ч}$; C_a — теплоемкость азота, $\text{ккал}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$; T_2 — температура процесса К; T_1 — температура азота перед подачей в реактор, К.

$$Q_3 = G_r \Delta b_i c_i \Delta H_{i298}, \quad (5)$$

где

$$\Delta b_i = b_{i\text{пп}} - b_{i\text{к}}, \quad (6)$$

где $b_{i\text{пп}}$ — начальная доля реакционного газа, % (об.); $b_{i\text{к}}$ — конечная доля реакционного газа, % (об.); ρ_i — плотность реакционного газа, $\text{кг}/\text{м}^3$; ΔH_{i298} — теплота образования компонента, $\text{ккал}/\text{кг}$.

$$Q_4 = G_{\text{зп}} C_{\text{кп}} (T_2 - T_1), \quad (7)$$

где $G_{\text{зп}}$ — скорость загрузки кварцевого песка, $\text{кг}/\text{ч}$; $C_{\text{кп}}$ — теплоемкость кварцевого песка, $\text{ккал}/(\text{кг} \cdot \text{К})$; T_1 — температура загружаемого песка, К; T_2 — температура процесса, К.

$$Q_5 = G_B C_B (T_2 - T_1), \quad (8)$$

где G_B — расход воды, $\text{м}^3/\text{ч}$; C_B — теплоемкость воды, $\text{ккал}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$; T_1 — начальная температура воды, К; T_2 — конечная температура воды, К;

$$Q_6 = (T_2 - T_1) / \sum (L_i / \lambda_i F_i), \quad (9)$$

где T_1 — температура внешней стенки реактора, К; T_2 — температура процесса, К; L_i — толщина слоя теплоизоляции, м; λ_i — теплопроводность материала теплоизоляции, $\text{Вт}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{C})$; F_i — площадь поверхности слоя теплоизоляции, м^2 ,

$$F_i = (F_{3\text{Ш}} + F_{B\text{Ш}})/2, \quad (10)$$

где $F_{3\text{Ш}}$ — площадь поверхности внешнего слоя теплоизоляции; $F_{B\text{Ш}}$ — площадь поверхности внутреннего слоя теплоизоляции.

Соответственно конструкции реактора для расчета разделим реактор на три зоны: Q_6^1 , Q_6^2 , Q_6^3 :

$$Q_6 = Q_6^1 + Q_6^2 + Q_6^3; \quad (11)$$

$$Q_7 = G_i C_i (T_2 - T_1), \quad (12)$$

где G_i — расход газа ($\text{м}^3/\text{ч}$); C_i — теплоемкость газа, $\text{ккал}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$; T_2 — температура газа на выходе из реактора, К; T_1 — начальная температура газа, К.

$$Q_8 = G_{\text{вп}} C_{\text{кп}} (T_2 - T_1), \quad (13)$$

где $G_{\text{вп}}$ — скорость выгрузки песка, $\text{кг}/\text{ч}$; T_2 — температура выгруженного песка, К; T_1 — температура внешней среды, К.

Из расчета теплового баланса при следующих условиях: $T = 960^{\circ}\text{C}$, $p = 0,1 \text{ МПа}$, расход азота — $2,5 \text{ м}^3/\text{ч}$, расход реакционного газа — $0,84 \text{ м}^3/\text{ч}$ — получены такие результаты:

$$Q_0 = 9000 \text{ Вт};$$

$$Q_1 = 547 \text{ ккал}/\text{ч} = 636 \text{ Вт};$$

$$Q_2 = 589 \text{ ккал}/\text{ч} = 685 \text{ Вт};$$

$$Q_3 = 1843 \text{ ккал}/\text{ч} = 2141 \text{ Вт};$$

$$Q_4 = 73 \text{ ккал}/\text{ч} = 85 \text{ Вт};$$

$$Q_5 = 2173 \text{ ккал}/\text{ч} = 2525 \text{ Вт};$$

$$Q_6 = 2041 \text{ Вт};$$

$$\begin{aligned} Q_7 &= 701 \text{ ккал/ч} = 815 \text{ Вт}; \\ Q_8 &= 3 \text{ ккал/ч} = 4 \text{ Вт}; \\ \Delta Q &= 68 \text{ Вт}. \end{aligned}$$

Можно отметить значительную потерю теплоты с охлаждающей водой и через теплоизоляцию реактора.

Термический КПД рассчитан как отношение полезно затраченной теплоты к общему объему тепла:

$$\text{КПД} = (Q_1 + Q_3 + Q_4) / Q_0 \approx 31,8 \%. \quad (14)$$

Основные расходные характеристики установки: инертный газ (азот) $\approx 2,08 \text{ м}^3/\text{ч}$, мощность $\approx 9 \text{ кВт}$, вода для охлаждения $\approx 0,10 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Выводы

Высокотемпературный ЭТПС можно использовать в качестве источника теплоты для получения достаточно высокого температурного уровня в отдаленной от него реакционной камере (максимальная температура 1200°C , полученная экспериментально, — далеко не предел). Динамика нагрева показывает относительно быстрый выход на режим, однако, согласно данным теплового баланса, основной расход теплоты приходится на нагрев охлаждающей воды и теплоизоляции — потери, присущие всем тепловым аппаратам. Следовательно, данный реактор имеет невысокую эффективность (термический КПД $\approx 31,8 \%$) при его использовании для процессов получения капсулированного пироуглеродом кварцевого песка. Применение его может быть оправданным, если при этом учитывать дополнительное получение водородсодержащего газа. Одним из преимуществ данного реактора, является возможность высокотемпературной обработки диэлектрических материалов.

Список литературы

- Шаповалов В.О., Шейко І.В., Ремізов Г.О. / За редакцією академіка Б.Є. Патона / Плазмові процеси та устаткування в металургії. — Київ : Хімджест, 2012. — 384 с.

- Махорин К.Е., Карп И.Н., Кожан А.П. Высокотемпературная печь с электротермическим кипящим слоем для нагрева водорода // Информационное письмо Института газа АН УССР. — 1970. — № 15. — 32 с.
- Pat. 4543240 A USA, B 01 J 12/00, Fluidized beds, silicon carbide production / William M. Goldberger // Applicant and patent holder: Superior Graphite Co. — № 06/691,076; applic. date: 14.01.1985; publ. date: 24.09.1985.
- Бородуля В.А., Виноградов Л.М., Гребеньков А.Ж., Михайлов А.А., Рабинович О.С. Синтез мелкозернистого карбida кремния методом карбонатического восстановления кремнезема в электротермическом кипящем слое // Тез. докл. IX Междунар. конф. «Кремний-2012», Най єд-ї Ѽд-ї Ѽд-ї Ѽд-ї, 9–13 Ѽр Ѽї 2012 Ѽ. — СПб. : Ѽе-ї-ї-ї. Ѽ-ї-ї. А.О. Ѽ-ї-ї-ї. Ѽ-ї-ї. 2012. — С. 280.
- Богомолов В.А., Кожан А.П., Бондаренко Б.И., Ховавко А.И., Семейко К.В. Капсулирование кварцевого песка пироуглеродом в электротермическом псевдоожженом слое // Энерготехнологии и ресурсосбережение. — 2013. — № 5. — С. 36–40.
- Gubynskyi M.V., Barsukov I.V., Fedorov S.S., Livitan M.V., Gogotsi O.G., Upendra S. Rohatgi Study of aerodynamic properties of continuous high temperature reactors // Conference ASME 2013 Fluids Engineering Division Summer Meeting, Incline Village, NV, July 2013. — 7 p.
- Simeyko K. Thermal influence of microdischarge plasma on the process of receiving of quartz sand encapsulated by pyrocarbon // Proceedings of the National Aviation University. — 2014. — № 2. — P. 131–135.
- Пат. 86131 Укр., МПК (2013.01) B 01 J 8/18 (2006.01), B 01 J 12/00. Реактор для высокотемпературных процессов / В.О.Богомолов, Б.І.Бондаренко, О.П.Кожан, К.В.Сімейко; заявник і патентовласник: Інститут газу НАН України. — № u201309320; заявл. 25.07.2013. — Опубл. 10.12.13, Бюл. № 23.
- Чумак В.Л., Іванов С.В., Максимюк М.Р. Основи наукових досліджень. — Київ : Нац. авиац. ун-т, 2009. — 304 с.
- Богомолов В.А. Исследование процесса и разработка технологии пиролиза природного газа в дисперсных средах : Автoref. дис. ... канд. техн. наук. — Киев, 1982. — 21 с.

Поступила в редакцию 17.02.15

Сімейко К.В., канд. техн. наук
Інститут газу НАН України, Київ
 вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: k_simeyko@ukr.net

Використання електротермічного псевдозрідженошару як зовнішнього нагрівального елемента реактора

Перспективними пристроями для проведення високотемпературних процесів є реактори з електротермічним псевдозрідженим шаром. Одним з таких реакторів, є розроблений в Інституті газу НАН України лабораторний реактор, де у якості зовнішнього нагрівального елементу використовується кільцевий електротермічний псевдозріджений шар. У даному реакторі проводився піроліз суміші вуглеводневих газів на основі пропану. Метою проведення даного процесу є одержання капсульованого піровуглецем кварцевого піску, який використовується як модель мікросферичного ядерного палива (мікротвела). Також даний матеріал планується використовувати для подальшого карботермічного відновлювання кремнію. У статті наведені: схема реактору і принцип роботи, принципова технологічна схема, результати проведених дослідів, розрахунки теплових характеристик, основні витратні показники реактору. Дано оцінка ефективності реактору при проведенні піролізу суміші вуглеводневих газів на основі пропану. Серед можливих варіантів використання розробленого реактора є термічна обробка матеріалів, які не проводять електричний струм (діелектриків). *Бібл. 10, рис. 5, табл. 1.*

Ключові слова: електротермічний псевдозріджений шар, високотемпературна обробка, піроліз, піровуглець, пропан.

Simeiko K.V., Candidate of Technical Sciences

The Gas Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev
 39, Degtyariivska Str., 03113 Kiev, Ukraine, e-mail: k_simeyko@ukr.net

Applying of Electrothermal Fluidized Bed as the Outer Heating Element of Reactor

Promising of high-temperature devices is the reactors with electrothermal fluidized bed. One of such reactors was developed at the Gas Institute of NAS of Ukraine. It is the laboratory reactor applying circular electrothermal fluidized bed as the external heating element. Pyrolysis of mixture of hydrocarbon gases on the basis of propane was carried out in this reactor. The purpose of this process is to obtain quartz sand encapsulated with pyrolytic carbon, which is used as the model of microspherical nuclear fuel (coated particle fuel). Besides, this material is planned to be used for further carbothermic reduction of silicon. The article presents: the scheme of the reactor and its operational principle, process flow diagram, the experimental result, the calculations of the thermal characteristics, the basic consumption parameters of the reactor. The efficiency of the reactor while carrying out the pyrolysis of mixture of hydrocarbon gases on the basis of propane. Thermal processing of materials that do not conduct the current (dielectric materials) is one of the possible kinds of application of developed reactor. *Bibl. 10, Fig. 5, Table 1.*

Key words: electrothermal fluidized bed, high temperature processing, pyrolysis, pyrocarbon, propane.

References

1. Shapovalov V.O., Shejko I.V., Remizov G.O. / Ed. by academician B.E.Paton, Plazmovi procesi ta ustatkuvannja v metallurgii [Plasma processes and equipment in metallurgy]. Kiev: Himdzhest, 2012, 384 p. (Ukr.)
2. Makhordin K.E., Karp I.M., Kozhan A.P. Vysokotemperaturnaja pech's jelektrotermicheskim kipjashhem sloem dlja nagreva vodoroda [High-temperature furnace with electrothermal fluidized bed for hydrogen heating], *Informacionnoe pis'mo Instituta gaza AN USSR* [Information Letter of Gas Institute of Academy of Sciences of Ukrainian]

- Soviet Socialist Republic]. Kiev: Naukova Dumka, 1970, (15), 32 p. (Rus.)
3. Pat. 4543240 A USA, B 01 J 12/00. Fluidized beds, silicon carbide production / William M. Goldberger // Applicant and patent holder: Superior Graphite Co. — № 06/691,076; applic. date: 14.01.1985; publ. date: 24.09.1985.
 4. Borodulya V.A., Vinogradov L.M., Grebenkov A.G., Mikhailov A.A., Rabinovich O.S. Sintez melkozernistogo karbida kremnija metodom karbotermicheskogo vosstanovlenija kremnezjoma v jelektrotermicheskem kipjashhem sloe [Synthesis of fine silicon carbide by carbothermal reduction of silica in the electrothermal fluidized bed]. *Tezisy dokladov IX Mezhdunarodnaja konferencija «Kremnij-2012»* [IX International Conference «Silicon-2012». Book of abstracts]. St.Petersburg, 9–13 July 2012. St.Petersburg : Fiziko-tehnicheskij institut [Ioffe Institute], 2012, p. 280 (Rus.)
 5. Bogomolov V.O. Kozhan A.P., Bondarenko B.I., Khovavko O.I., Simeyko K.V. Kapsulirovaniye kvarcevogo peska piroglerodom v jelektrotermicheskem psevdoozhizhennom sloe [Research of the process of quartz sand encapsulation by pyrolytic carbon]. *Jenergotehnologii i resursozberezenie [Energy Technologies and Resource Saving]*, 2013, (5), pp. 36–40. (Rus.)
 16. Gubynskyi M.V., Barsukov I. V., Fedorov S.S., Livitan M. V., Gogotsi O.G., Upendra S. Rohatgi Study of aerodynamic properties of continuous high temperature reactors // Conference ASME 2013 Fluids Engineering Division Summer Meeting, Incline Village, NV, July 2013, 7 p.
 7. Simeyko K. Thermal influence of microdischarge plasma on the process of receiving of quartz sand encapsulated by pyrocarbon. *Proceedings of the National Aviation University*. 2014, (2), pp. 131–135. (Eng.)
 8. Pat. 86131 Ukraine, B 01 J 8/18 (2006.01), B 01 J 12/00. Reaktor dlja visokotemperurnih procesiv [Reactor for high temperature processes] / V.O. Bogomolov O.P. Kozhan, B.I. Bondarenko, K.V. Simeyko; Applicant and patent holder: Gas institute of National academy of science of Ukraine. — № u201309320; applic. date: 25.07.2013; publ. date: 10.12.2013. — Bull № 23. (Ukr.)
 9. Chumak V.L. Ivanov S.V., Maksimjuk M.R. Osnovi naukovih doslidzhen' [Bases of scientific researches]. Kiev : Nacionalnyi aviacionnyi universitet, 2009, 304 p. (Ukr.)
 10. Bogomolov V.A. Issledovaniye processa i razrabotka tehnologii piroliza prirodnogo gaza v dispersnyh sredah [Research of process and technology development of pyrolysis of natural gas in dispersion phases] : dissertation of the candidate of technical sciences. Kiev, 1982, 211 p. (Rus.)

Received February 17, 2015

УДК 621.184.4/.5

**Галянчук І.Р., Мисак Й.С., докт. техн. наук., проф.,
Кузнецова М.Я., канд. техн. наук**

**Національний університет «Львівська політехніка»
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна, e-mail: kuznetsovam83@gmail.com**

Визначення наслідків режимних змін повітропідігрівача котла ТП-100

Розглянуто основні проблеми, які виникають під час вирішення задачі оптимізації роботи теплотехнічного устаткування, коли в умовах експлуатації фактичний стан його істотно відрізняється від проектного. Застосовано метод режимних розрахунків, який дає змогу визначити наслідки внесених змін у тепlop передавальну систему на основі відомих тільки вхідних та вихідних температур теплоносіїв у початковому режимі. Котел ТП-100 зображене у вигляді поєднання конвективних поверхонь нагріву (повітропідігрівач, економайзер, первинний пароперегрівач та проміжний пароперегрівач), які розглядаються як конвективна тепlop передавальна система котла. Розроблено спеціальну структурну схему та відповідну математичну модель повітропідігрівача котла ТП-100 як системи взаємозв'язаних теплообмінників. Отримані результати можна використати як новий методичний апарат розрахунків повітропідігрівачів, а також як апарат для виявлення можливих удосконалень об'єкту. *Бібл. 7, рис. 3, табл. 2.*

Ключові слова: тепlop передавальна система, поверхні нагріву, режимні розрахунки, температура теплоносіїв, повітропідігрівач.

- Soviet Socialist Republic]. Kiev: Naukova Dumka, 1970, (15), 32 p. (Rus.)
3. Pat. 4543240 A USA, B 01 J 12/00. Fluidized beds, silicon carbide production / William M. Goldberger // Applicant and patent holder: Superior Graphite Co. — № 06/691,076; applic. date: 14.01.1985; publ. date: 24.09.1985.
 4. Borodulya V.A., Vinogradov L.M., Grebenkov A.G., Mikhailov A.A., Rabinovich O.S. Sintez melkozernistogo karbida kremnija metodom karbotermicheskogo vosstanovlenija kremnezjoma v jelektrotermicheskem kipjashhem sloe [Synthesis of fine silicon carbide by carbothermal reduction of silica in the electrothermal fluidized bed]. *Tezisy dokladov IX Mezhdunarodnaja konferencija «Kremnij-2012»* [IX International Conference «Silicon-2012». Book of abstracts]. St.Petersburg, 9–13 July 2012. St.Petersburg : Fiziko-tehnicheskij institut [Ioffe Institute], 2012, p. 280 (Rus.)
 5. Bogomolov V.O. Kozhan A.P., Bondarenko B.I., Khovavko O.I., Simeyko K.V. Kapsulirovaniye kvarcevogo peska piroglerodom v jelektrotermicheskem psevdoozhizhennom sloe [Research of the process of quartz sand encapsulation by pyrolytic carbon]. *Jenergotehnologii i resursozberezenie [Energy Technologies and Resource Saving]*, 2013, (5), pp. 36–40. (Rus.)
 16. Gubynskyi M.V., Barsukov I. V., Fedorov S.S., Livitan M. V., Gogotsi O.G., Upendra S. Rohatgi Study of aerodynamic properties of continuous high temperature reactors // Conference ASME 2013 Fluids Engineering Division Summer Meeting, Incline Village, NV, July 2013, 7 p.
 7. Simeyko K. Thermal influence of microdischarge plasma on the process of receiving of quartz sand encapsulated by pyrocarbon. *Proceedings of the National Aviation University*. 2014, (2), pp. 131–135. (Eng.)
 8. Pat. 86131 Ukraine, B 01 J 8/18 (2006.01), B 01 J 12/00. Reaktor dlja visokotemperurnih procesiv [Reactor for high temperature processes] / V.O. Bogomolov O.P. Kozhan, B.I. Bondarenko, K.V. Simeyko; Applicant and patent holder: Gas institute of National academy of science of Ukraine. — № u201309320; applic. date: 25.07.2013; publ. date: 10.12.2013. — Bull № 23. (Ukr.)
 9. Chumak V.L. Ivanov S.V., Maksimjuk M.R. Osnovi naukovih doslidzhen' [Bases of scientific researches]. Kiev : Nacionalnyi aviacionnyi universitet, 2009, 304 p. (Ukr.)
 10. Bogomolov V.A. Issledovaniye processa i razrabotka tehnologii piroliza prirodnogo gaza v dispersnyh sredah [Research of process and technology development of pyrolysis of natural gas in dispersion phases] : dissertation of the candidate of technical sciences. Kiev, 1982, 211 p. (Rus.)

Received February 17, 2015

УДК 621.184.4/.5

**Галянчук І.Р., Мисак Й.С., докт. техн. наук., проф.,
Кузнецова М.Я., канд. техн. наук**

**Національний університет «Львівська політехніка»
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна, e-mail: kuznetsovam83@gmail.com**

Визначення наслідків режимних змін повітропідігрівача котла ТП-100

Розглянуто основні проблеми, які виникають під час вирішення задачі оптимізації роботи теплотехнічного устаткування, коли в умовах експлуатації фактичний стан його істотно відрізняється від проектного. Застосовано метод режимних розрахунків, який дає змогу визначити наслідки внесених змін у тепlop передавальну систему на основі відомих тільки вхідних та вихідних температур теплоносіїв у початковому режимі. Котел ТП-100 зображене у вигляді поєднання конвективних поверхонь нагріву (повітропідігрівач, економайзер, первинний пароперегрівач та проміжний пароперегрівач), які розглядаються як конвективна тепlop передавальна система котла. Розроблено спеціальну структурну схему та відповідну математичну модель повітропідігрівача котла ТП-100 як системи взаємозв'язаних теплообмінників. Отримані результати можна використати як новий методичний апарат розрахунків повітропідігрівачів, а також як апарат для виявлення можливих удосконалень об'єкту. *Бібл. 7, рис. 3, табл. 2.*

Ключові слова: тепlop передавальна система, поверхні нагріву, режимні розрахунки, температура теплоносіїв, повітропідігрівач.

Вирішення задачі оптимізації роботи тепло-технічного устаткування ТЕС, фактичний стан якого внаслідок тривалої експлуатації істотно відрізняється від проектного, є складною технологічною проблемою. Основні труднощі виникають через те, що в експлуатаційних умовах практично недоступною є потрібна для перевірочных розрахунків інформація про фактичний стан устаткування, його зношенність та забруднення поверхонь нагріву, стан нещільностей, втрати теплоносій у газоходах та ін.[1, 2].

Таким чином, для оптимізації та налагодження роботи теплотехнічного устаткування необхідно використовувати принципово інші методики режимних розрахунків та дослідженій поверхонь нагріву котла: окремих теплообмінних вузлів та всієї їх сукупності у взаємодії. При цьому необхідно використовувати найбільш доступну в умовах роботи устаткування початкову інформацію: значення температури теплоносій в одному з відомих режимів роботи устаткування. Результатами таких розрахунків є залежності значень переданої між тепло-

носіями потужності та значень вихідних температур теплоносій від зміни вхідних температур, а також від відносної зміни поверхні тепlopерації та витрати теплоносій [3–5].

Для аналізу та дослідження роботи теплоенергетичних об'єктів зручним є використання технологічних схем, у яких елементи установок поділяють за конструктивними чи технологічними ознаками, однак ефективнішим є зображення енергоустановки у вигляді системи, елементи якої виділяються за термодинамічними ознаками: стиснення та розширення, генерування та поглинання тепла, розділення та змішування теплоносій, тепlopерація, атмосфера. Вказані восьми типів елементів достатньо, щоб зобразити довільну енергоустановку у вигляді термодинамічної системи. При цьому для зображення комплексу конвективних поверхонь нагріву котла достатнім є використання лише трьох типів елементів: конвективні теплообмінники (з шістьма варіантами схем руху теплоносій); дільники потоків теплоносій; змішувачі потоків теплоносій [6].

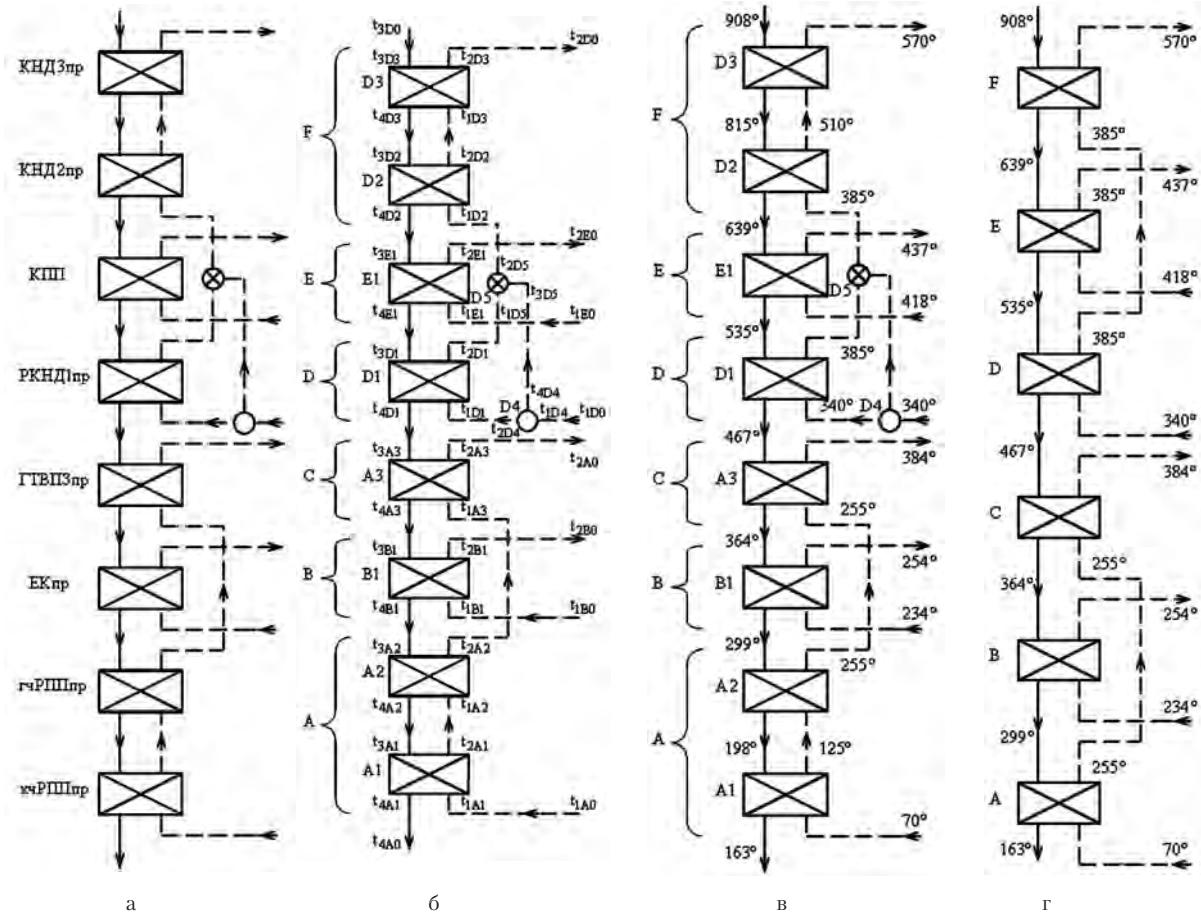


Рис.1. Структурна схема конвективної системи котла ТП-100: а — первинна інформація; б — позначення елементів, підсистем при моделюванні; в, г — значення температур при моделюванні.

Так, котел ТП-100 може бути представлений у вигляді поєднання конвективних поверхонь нагріву (повітропідігрівач, економайзер, первинний та проміжний пароперегрівачі), які розглядаються як конвективна тепло передавальна система котла (рис.1) та використовуються для розроблення схем моделей найбільш типових задач режимних досліджень котлів ТП-100.

Під час моделювання використовували систему позначенів елементів та форми зображення схем тепло передавальної системи з нанесенням номерів елементів, як показано на рис.1, а, б, та позначені температур теплоносіїв – на рис.1, в, г.

Для розуміння системи позначенів елементів тепло передавальної системи наведено пояснення до схем.

1. Тепло передавальна система котла ТП-100 має шість підсистем:

- повітропідігрівач (A₁, A₂), який об'єднує два теплообмінники (РПП_{пр});
- економайзер (B₁), який складається з одного теплообмінника (Е_{кпр});
- повітропідігрівач (A₃), який складається з одного теплообмінника (ГТВП_{3пр});
- проміжний пароперегрівач (D₁), який складається з одного теплообмінника (РКНД_{1пр}), один дільник та один змішувач потоків;
- первинний пароперегрівач (E₁), який складається з одного теплообмінника (КПП);
- проміжний пароперегрівач (D₂, D₃) який об'єднує два теплообмінники (КНД_{пр}).

Проміжний пароперегрівач включає також внутрішній потік – обвід пари – як режимний чинник.

2. Всі елементи пронумеровані в єдиній послідовності по всій системі. Індекс елемента складається з букви (індекс підсистеми) та цифри (номер елементу).

3. Індекси температур:

- перша цифра «1» та «2» – вхід та вихід теплоносія (елемента, підсистеми, системи), який нагрівається; «3» та «4» – вхід та вихід гріючого теплоносія (димових газів);
- друга цифра «0» – загальний вхід чи вихід системи;
- буква – індекс підсистеми;
- кінцева цифра – номер елемента.

4. Прийнято, що всі теплообмінники – протичійні.

5. Прийнято, що в базовому режимі, для якого надана початкова інформація, обвід пари у проміжному пароперегрівачі відключений.

6. Прийнято, що у базовому режимі передана теплова потужність у теплообмінниках A₁ та A₂, D₂ та D₃ є однаковою.

7. Прийнято, що у межах кожної підсистеми питома теплоємність кожного теплоносія не змінюється.

8. Прийнято, що у каналах, які з'єднують елементи, температура теплоносія на вході та виході є однаковою.

Для проведення режимних розрахунків системи конвективних поверхонь нагріву діючих котлів, для яких після тривалої експлуатації змінюються умови тепло передачі та витрати теплоносіїв (забруднення поверхонь нагріву) необхідне розроблення нових методів розрахункових досліджень. Для ефективного застосування такі методи мають використовувати початкову інформацію, в якій замість важкодоступних параметрів тепло передачі та витрати теплоносіїв можна використати відносно доступні в експлуатаційних умовах значення вхідних та вихідних температур теплоносіїв; у конвективних теплообмінниках взаємозв'язки вхідних та вихідних температур теплоносіїв приймаються лінійними; процес розрахунків істотно уніфікується та спрощується при використанні узагальнених безрозмірних параметрів (інваріантів) [7].

Для розробленого методу режимних розрахунків діючих котлів характерні наведені нижче особливості.

1. Сукупність конвективних поверхонь нагріву котла розглядається як тепло передавальна система (ТПС). Основними елементами такої системи є одноходові конвективні теплообмінники з різними схемами руху теплоносіїв (протичійні, прямотечійні, чотири варіанти поперхесного руху теплоносіїв), а також ідеальні дільники та змішувачі потоків теплоносіїв.

Підсистемами ТПС є групи взаємопов'язаних елементів, які забезпечують нагрів конкретного теплоносія (повітря, води, пари).

2. Умовою ідеалізації є те, що зміни температур теплоносіїв (у реальних межах) не впливають на значення витрати та теплоємкості теплоносіїв, а також на площину та коефіцієнт тепло передачі стінки теплообмінників.

3. Прийнято такий поділ параметрів:

- режимні (температури теплоносіїв на вході, виході елементів, підсистем та системи);
- об'єктні – теплоємність потоку (G · c) та тепло передавальність стінки (k · F), де G, c – витрата теплоносія та його питома теплоємність; k, F – коефіцієнт тепло передачі та площа стінки теплообмінника.

4. Враховано, що у конвективних теплообмінниках існує лінійна залежність між вихідними та вхідними температурами теплоносіїв.

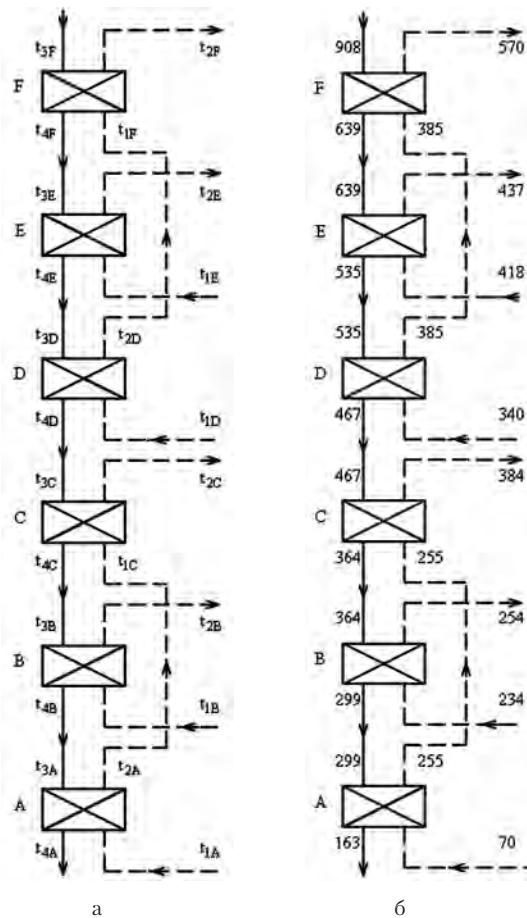


Рис.2. Базова схема тепlop передавальної системи котла ТП-100: а — позначення елементів, підсистем при моделюванні; б — значення температур при моделюванні (цифрами вказані значення температури (°С) теплоносій у початковому режимі).

5. Застосовуються безрозмірні узагальнені параметри. Значення кожного з них може бути визначено на основі різних варіантів початкової інформації: відомих лише вхідних та вихідних температур; відомих тільки об'єктних (не температурних) параметрів. Це забезпечує компактність запису математичних моделей та графічного зображення режимних характеристик, а також уніфікацію форми запису математичних моделей елементів, підсистем та систем.

6. Застосовується за певних умов заміщення складних підсистем більш простими режимно-подібними підсистемами, чи навіть елементами.

7. Забезпечені проведення розрахунків прямыми обчисленнями, без послідовних наближень.

8. Для проведення режимних розрахунків необхідна така початкова інформація:

- схема з'єднань підсистем у системі;
- схема з'єднань елементів у підсистемах;
- тип елементів;

— температури теплоносій на вході та виході системи;

— температури теплоносій на вході та виході елементів, у яких здійснюється режимна зміна об'єктних параметрів (для теплообмінників — додатково схема руху теплоносій).

Потреба визначення впливу всіх можливих конструктивних та режимних змін на показники роботи всіх елементів енергоустановки може розглядатися лише як крайній теоретичний випадок. Як правило, необхідними є дослідження впливу лише одного чи декількох факторів на окремі показники роботи установки. При цьому можливо є дуже велика кількість варіантів таких конкретних задач. Для конкретних умов та потреб формуються відповідна структурна схема та математична модель об'єкту.

У певних випадках існує потреба в достатньо універсальних схемах та моделях для вирішення групи задач.

Режимні розрахунки потрібні у таких випадках:

— для визначення взаємозв'язків змін температури теплоносій (наприклад, залежність зміни температури відхідних газів котла від температури холодного повітря);

— для дослідження впливу на об'єкт відносних змін витрати та теплоємності тепло-

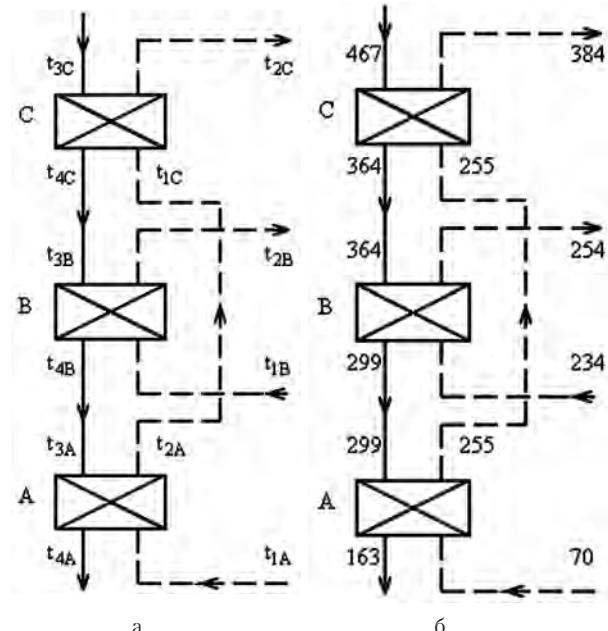


Рис.3. Базова схема повітропідігрівача котла ТП-100, її початкова система рівнянь та параметри: а — позначення елементів, підсистем при моделюванні; б — значення температур при моделюванні; А — повітропідігрівач РПП_{пр}; В — економайзер ЕК_{пр}; С — повітропідігрівач ГТВП_{зпр} (цифрами вказані значення температури (°С) теплоносій у початковому режимі).

Таблиця 1. Формули режимних (об'єктних) коефіцієнтів

t_{iN}	K_{iNIA}	K_{iNIB}	K_{iN3C}
t_{2C}	$\frac{(1 - W_{2C})(1 - W_{2A})}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}$	$\frac{W_{2A}(1 - W_{4B})(1 - W_{2C})}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}$	$\frac{W_{2C} + W_{2A}W_{4B}(W_{4C} - W_{2C})}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}$
t_{4C}	$\frac{(1 - W_{4C})(1 - W_{2A})}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}$	$\frac{W_{2A}(1 - W_{4B})(1 - W_{4C})}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}$	$\frac{W_{4C}}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}$
t_{2B}	$\frac{W_{2B}(1 - W_{4C})(1 - W_{2A})}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}$	$\frac{(1 - W_{2B}) + W_{2A}(1 - W_{4C})(W_{2B} - W_{4B})}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}$	$\frac{W_{2B}W_{4C}}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}$
t_{4B}	$\frac{W_{4B}(1 - W_{4C})(1 - W_{2A})}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}$	$\frac{(1 - W_{4B})}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}$	$\frac{W_{4B}W_{4C}}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}$
t_{2A}	$\frac{1 - W_{2A}}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}$	$\frac{W_{2A}(1 - W_{4B})}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}$	$\frac{W_{2A}W_{4B}W_{4C}}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}$
t_{4A}	$\frac{(1 - W_{4A}) + W_{4B}(1 - W_{4C})(W_{4A} - W_{2A})}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}$	$\frac{W_{4A}(1 - W_{4B})}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}$	$\frac{W_{4A}W_{4B}W_{4C}}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}$

Формування математичної моделі базової схеми повітропідігрівача:

$$t_{4C} = (1 - W_{4C})t_{1C} + W_{4C}t_{3C} = (1 - W_{4C})(1 - W_{2A})t_{1A} + W_{2A}[(1 - W_{4B})t_{1B} + W_{4B}t_{4C}] + W_{4C}t_{3C} = \\ = \frac{(1 - W_{4C})(1 - W_{2A})}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}t_{1A} + \frac{W_{2A}(1 - W_{4B})(1 - W_{4C})}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}t_{1B} + \frac{W_{4C}}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}t_{3C} = t_{3B};$$

$$t_{2A} = (1 - W_{2A})t_{1A} + W_{2A}t_{3A} = (1 - W_{2A})t_{1A} + W_{2A}[(1 - W_{4B})t_{1B} + W_{4B}t_{4C}] = \\ = \frac{1 - W_{2A}}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}t_{1A} + \frac{W_{2A}(1 - W_{4B})}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}t_{1B} + \frac{W_{2A}W_{4B}W_{4C}}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}t_{3C} = t_{1C};$$

$$t_{4A} = (1 - W_{4A})t_{1A} + W_{4A}t_{3A} = (1 - W_{4A})t_{1A} + W_{4A}[(1 - W_{4B})t_{1B} + W_{4B}t_{4C}] = \\ = \frac{(1 - W_{4A}) + W_{4B}(1 - W_{4C})(W_{4A} - W_{2A})}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}t_{1A} + \frac{W_{4A}(1 - W_{4B})}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}t_{1B} + \frac{W_{4A}W_{4B}W_{4C}}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}t_{3C};$$

$$t_{2B} = (1 - W_{2B})t_{1B} + W_{2B}t_{3B} = (1 - W_{2B})t_{1B} + W_{2B}t_{4C} = \\ = \frac{W_{2B}(1 - W_{4C})(1 - W_{2A})}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}t_{1A} + \frac{(1 - W_{2B}) + W_{2A}(1 - W_{4C})(W_{2B} - W_{4B})}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}t_{1B} + \frac{W_{2B}W_{4C}}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}t_{3C};$$

$$t_{4B} = (1 - W_{4B})t_{1B} + W_{4B}t_{3B} = (1 - W_{4B})t_{1B} + W_{4B}t_{4C} = \\ = \frac{W_{4B}(1 - W_{4C})(1 - W_{2A})}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}t_{1A} + \frac{(1 - W_{4B})}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}t_{1B} + \frac{W_{4B}W_{4C}}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}t_{3C} = t_{3A};$$

$$t_{2C} = (1 - W_{2C})t_{1C} + W_{2C}t_{3C} = (1 - W_{2C})t_{2A} + W_{2C}t_{3C} = \\ = \frac{(1 - W_{2C})(1 - W_{2A})}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}t_{1A} + \frac{W_{2A}(1 - W_{4B})(1 - W_{2C})}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}t_{1B} + \frac{W_{2C} + W_{2A}W_{4B}(W_{4C} - W_{2C})}{1 - W_{2A}W_{4B}(1 - W_{4C})}t_{3C}.$$

носій в чи площі та умов теплопередачі у поверхнях нагріву;

— для аналізу впливу обводів, рециркуляції, перетоків, присмоктів та витікань теплоносій;

— для побудови теплових чи температурних характеристик установок, їх підсистем та елементів;

— для визначення поправок до нормативних характеристик устаткування;

— для визначення чутливості до режимних змін;

— для діагностування причин відхилення показників роботи об'єкту від проектних чи очікуваних.

Початковою інформацією для розроблення схеми моделі для найбільш типових задач режимних досліджень та конкретних режимних розрахунків були значення температур середовищ (теплоносіїв) на вході та виході з поверхонь нагріву в котлах ТП-100 Бурштинської ТЕС.

Як відзначалось вище, тепlop передавальна система котла ТП-100 має шість основних підсистем. Особливістю системи є те, що через кожну підсистему послідовно проходить один і той самий гріючий теплоносій (димові гази). Нагрівані теплоносії у всіх підсистемах є різними (повітря, вода, пар). Усі підсистеми є двопотічними (у кожній з них є по два входи та два виходи теплоносіїв).

Якщо режимна задача спрямована лише на визначення взаємозв'язків, взаємопливу підсистем без аналізу внутрішніх змін у підсистемах, то кожна підсистема може бути замінена режимно-подібним теплообмінником. У такого теплообмінника значення вхідних та вихідних температур теплоносіїв мають бути такими, як на відповідних входах та видах у підсистему.

У підсумку схема тепlop передавальної системи котла набуває вигляду, який зображене на рис.2. Елементами системи є підсистеми А, В, С, D, E, F.

Ця система є п'ятипотічною: з п'ятьма входами потоків та відповідно з п'ятьма їх виходами. Система розглядається як автономна: усі вхідні потоки є незалежними. Фактично зміни температури повітря, води та пари дещо впливають на температуру газів у паливні, яка, в свою чергу, впливає на температуру газів на вході у систему. Спеціальний аналіз показав, що цей вплив є слабким, тому у більшості практичних задач його можна не враховувати.

Інформація про стан підсистеми та зміни у ній передається іншим підсистемам тільки значеннями вихідних температур чи їх змінами.

З базової схеми (див. рис.2) видно, що зміни у повітропідігрівачі впливають тільки на його вихідні температури та на економайзер, але на пароперегрівач вони не впливають. Зміни в економайзері впливають на його вихідні температури та на температури у повітропідігрівачі, але на пароперегрівач вони не впливають. Зміни у пароперегрівачі впливають на всі підсистеми.

У даній роботі розроблено математичну модель схеми повітропідігрівача котла ТП-100. Розрахунки значень режимних коефіцієнтів для початкового стану наведені на рис.3 та у табл.1, 2.

Таблиця 2. Значення K_{iN} при початкових значеннях об'єктних параметрів

t_{iN}	K_{iN1A}	K_{iN1B}	K_{iN1C}	ΣK_{iN}
t_{2C}	0,0936	0,1968	0,7096	1,0
t_{4C}	0,1161	0,2442	0,6397	1,0
t_{2B}	0,0179	0,8837	0,0984	1,0
t_{4B}	0,0581	0,6221	0,3198	1,0
t_{2A}	0,2390	0,5026	0,2584	1,0
t_{4A}	0,6175	0,2526	0,1299	1,0

Рівняння елементів:

$$\begin{aligned} t_{2N} &= (1 - W_{2N}) t_{1N} + W_{2N} t_{3N}; \\ W_{2C} &= (384 - 255)/(467 - 255) = 0,6085; \\ t_{4N} &= (1 - W_{4N}) t_{1N} + W_{4N} t_{3N}; \\ W_{4C} &= (364 - 255)/(467 - 255) = 0,5142; \\ N &\in \{A, B, C\}. \end{aligned}$$

Рівняння з'єднань:

$$\begin{aligned} t_{3B} &= t_{4C}; \\ W_{2B} &= (254 - 234)/(364 - 234) = 0,1538; \\ t_{3A} &= t_{4B}; \\ W_{4B} &= (299 - 234)/(364 - 234) = 0,5000. \end{aligned}$$

Узагальнені параметри елементів:

$$\begin{aligned} W_{2N} &= (t_{2N} - t_{1N})/(t_{3N} - t_{1N}); \\ W_{2A} &= (255 - 70)/(299 - 70) = 0,8079; \\ W_{4N} &= (t_{4N} - t_{1N})/(t_{3N} - t_{1N}); \\ W_{4A} &= (163 - 70)/(299 - 70) = 0,4061. \end{aligned}$$

Узагальнений вид моделі:

$$\begin{aligned} t_{2N} &= K_{2N1A} t_{1A} + K_{2N1B} t_{1B} + K_{2N3C} t_{3C}; \\ t_{4N} &= K_{4N1A} t_{1A} + K_{4N1B} t_{1B} + K_{4N3C} t_{3C}; \\ K_{iN1A} + K_{iN1B} + K_{iN1C} &= 1,0. \end{aligned}$$

Взаємозв'язки температур у схемі повітропідігрівача при незмінних початкових значеннях об'єктних параметрів.

Загальний вид математичної моделі:

$$t_{iN} = K_{iN1A} t_{1A} + K_{iN1B} t_{1B} + K_{iN3C} t_{3C},$$

де K_{iN} – коефіцієнт, який охоплює виключно об'єктні параметри ТПС.

Для конкретного t_{iN} існує рівність $\Sigma K_{iN} = 1,0$, де N – символ елементу ТПС ($N \in \{A, B, C\}$).

Взаємозв'язки температур:

$$\begin{aligned}t_{2C} &= 0,0936 t_{1A} + 0,1968 t_{1B} + 0,7096 t_{3C}; \\t_{4C} &= 0,1161 t_{1A} + 0,2442 t_{1B} + 0,6397 t_{3C}; \\t_{2B} &= 0,0179 t_{1A} + 0,8837 t_{1B} + 0,0984 t_{3C}; \\t_{4B} &= 0,0581 t_{1A} + 0,6221 t_{1B} + 0,3198 t_{3C}; \\t_{2A} &= 0,2390 t_{1A} + 0,5026 t_{1B} + 0,2584 t_{3C}; \\t_{4A} &= 0,6175 t_{1A} + 0,2526 t_{1B} + 0,1299 t_{3C}.\end{aligned}$$

Взаємозв'язки змін температур:

$$\begin{aligned}\Delta t_{2C} &= 0,0936 \Delta t_{1A} + 0,1968 \Delta t_{1B} + 0,7096 \Delta t_{3C}; \\&\dots \dots\end{aligned}$$

$$\Delta t_{4A} = 0,6175 \Delta t_{1A} + 0,2526 \Delta t_{1B} + 0,1299 \Delta t_{3C}.$$

Для температури відхідних газів котла маємо:

$$t_{4A} = 0,6175 t_{1A} + 0,2526 t_{1B} + 0,1299 t_{3C};$$

$$\Delta t_{4A} = 0,6175 \Delta t_{1A} + 0,2526 \Delta t_{1B} + 0,1299 \Delta t_{3C}.$$

Тобто при підвищенні температури холодного повітря на 10 °C ($\Delta t_{1A} = 10$ °C) температура відхідних газів зросте на 6,2 °C ($\Delta t_{4A} = 6,2$ °C).

Якщо на 10 °C зросте температура димових газів на вході у повітропідігрівач, то температура відхідних газів збільшиться на 0,8 °C.

Якщо у підсистемі N змінюються її об'єктні параметри, то це відповідно впливає на значення W_{2N} та W_{4N} , а це, в свою чергу, — на значення режимних коефіцієнтів.

Висновки

Під час вирішення задачі оптимізації роботи теплотехнічного устаткування, коли в умовах експлуатації недоступною є інформація про фактичний стан устаткування, необхідно використовувати найбільш доступну в умовах роботи устаткування початкову інформацію (значен-

ня температури теплоносіїв у відомому режимі роботи устаткування).

На основі методу режимних розрахунків розроблено математичну модель для визначення наслідків режимних змін повітропідігрівника котла ТП-100.

Розроблена математична модель може бути ефективно використана для режимних розрахунків поверхонь нагріву діючих котлів на основі відомих лише температур теплоносіїв в одному з режимів роботи устаткування, при цьому витрати теплоносіїв, площа та стан поверхонь нагріву можуть бути невідомими.

Список літератури

- Исащенко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача : Учеб. для втузов. — М. : Энергоиздат, 1981. — 416 с.
- Тепловой расчет котельных агрегатов (Нормативный метод) / Под ред. Н.В.Кузнецова. — М. : Энергия, 1978. — 296 с.
- Чабан О.Й. Анализ неноминальных режимов конвективных ступеней котлов // Наладочные и экспериментальные работы ОРГРЭС. — М. : Энергия, 1970. — Вып. 39. — С. 133–145.
- Чабан О.Й., Крук М.Т. Наладочные расчеты режимов теплоэнергетического оборудования энергоблоков // Энергетика и электрификация. Сер. Эксплуатация и ремонт электростанций : Экспресс-информ. — М. : Информэнерго, 1979. — Вып. 12. — С. 5–41.
- Чабан О.И., Остап'юк Р.В., Сташків М.Г. Взаимосвязь температур в сложных теплообменных установках // Машиностроение. — 1975. — № 4. — С. 28–30.
- Чабан О.Й., Галянчук І.Р. Моделі і розрахунки елементарних конвективних теплообмінників // Вісник ДУ «Львівська політехніка». Сер. Теплоенергетика. Інженерія довкілля. Автоматизація. — 1999. — № 365. — С. 32–40.
- Галянчук І.Р., Кузнецова М.Я. Математичні моделі теплопередавальної системи для дво- та триходового теплообмінників // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2013. — № 2/8 (62). — С. 29–32.

Надійшла до редакції 06.11.14

**Галянчук И.Р., Мысак Й.С., докт. техн. наук., проф.,
Кузнецова М.Я., канд. техн. наук**

**Национальный университет «Львовская политехника»
ул. С. Бандери, 12, 79013 Львов, Украина, e-mail: kuznetsovam83@gmail.com**

Определение последствий режимных изменений воздухоподогревателя котла ТП-100

Рассмотрены основные проблемы, возникающие при решении задачи оптимизации работы теплотехнического оборудования, когда в условиях эксплуатации фактическое состояние его существенно отличается от проектного. Применен метод режимных расчетов, позволяющий определить последствия внесенных изменений в теплопередающую систему на основе известных только входных и выходных температур теплоносителей в начальном режиме. Котел ТП-100 изображен в виде сочетания конвективных поверхностей нагрева (воздухоподогреватель, экономайзер, первичный пароперегреватель и промежуточный пароперегреватель), которые рассматриваются как конвективная теплопередающая система котла. Разработаны специальная структурная схема и соответствующая математическая модель воздухоподогревателя котла ТП-100 в виде системы взаимосвязанных теплообменников. Полученные результаты можно использовать как новый методический аппарат расчетов воздухоподогревателя, а также аппарат для выявления возможных усовершенствований объекта. *Библ. 7, рис. 3, табл. 2.*

Ключевые слова: теплопередающая система, поверхности нагрева, режимные расчеты, температура теплоносителей, воздухоподогреватель.

**Galyanchuk I.R., Mysak J.S., Doctor of Technical Sciences, Professor,
Kuznetsova M.Ja., Candidate of Technical Sciences**

**Lviv Polytechnic National University
12, S. Bandera Str., 79013 Lviv, Ukraine, e-mail: kuznetsovam83@gmail.com**

Determination of Consequences Regime Shifts of Boiler's TP-100 Air Heater

The main difficulties arising when solving thermotechnical equipment optimization problem, when actual equipment status under operation conditions considerably differs from the design status, are considered. Mode calculation method allowing to determine the consequences of the changes made in heat-transfer system based on known inlet and outlet temperatures of heat carriers in the initial mode is used. Boiler TP-100 is represented as a combination of convective heating surfaces (air heater, economizer, primary steam superheater and intermediate steam superheater), which is considered as a convective heat-transfer system of the boiler. Special structure chart and corresponding mathematical model of air heater of boiler TP-100 as a system of interconnected heat exchangers have been developed. The obtained results may be used as a new methodology of air heaters calculation, as well as a tool for detection of possible improvements of the object. *Bibl. 7, Fig. 3, Table 2.*

Key words: heat-transfer system, heating surfaces, mode calculations, heat carriers temperature, air heater.

References

1. Isachenko V.P., Osipova V.A., Sukomel A.S. Heat transfer. Moscow : Energoizdat, 1981, 416 p. (Rus.)
2. Thermal design of steam generating units (Normative method). Pod red. N.V.Kuzn'etsova. Moscow : Energiya, 1978, 296 p. (Rus.)
3. Chaban O.J. Analysis of non-nominal modes of convective stages of boilers. *Naladochnye i eksperimental'nyye raboty ORGRJeS*, 1970, iss. 39, pp.133–145. (Rus.)
4. Chaban O.J., Kruk M.T. Adjustment design of modes of heat-and-power equipment of power-generating units. *Energetika i elektrifikaciya. Seriya Eksploataciya i remont elektrostanciy, ekspress-informaciya*, 1979, iss.12, pp. 5–41. (Rus.)

5. Chaban O.I., Ostap'yuk R.V., Stashkiv M.G. Relationship of temperatures in complex heat exchange systems. *Mashinostroyeniye*, 1975, (4), pp. 28–30. (Rus.)
6. Chaban O.J., Galyanchuk I.R. Models and design of elementary convective heat exchangers. *Visnik DU «L'viv'ska politekhnika». Seriya Teploenergetyka. Inzheneriya doktov*. Avtomatyzaciya, 1999, (365), pp. 32–40. (Ukr.)
7. Galyanchuk I.R., Kuzn'etsova M.Ja. Mathematical models of heat-transfer system for double- and triple-pass heat exchangers. *Vostochno-Yevropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy*, 2013, 2/8 (62), pp. 29–32. (Ukr.)

Received November 6, 2014

Оргкомитет информирует Вас, что совместные VIII Международный симпозиум «ГОРЕНИЕ И ПЛАЗМОХИМИЯ» и Международная научно-техническая конференция «ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ-2015»

будут проведены 16–18 сентября 2015 г. в Алматы, Казахстан

НАУЧНАЯ ПРОГРАММА

- | | |
|---|--|
| 1 Теория горения. Структура пламени. | 8 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез |
| 2 Кинетика и механизм химических реакций | 9 Термические процессы при переработке нефти и газа |
| 3 Наноматериалы и нанотехнология | 10 Эффективность использования традиционных топливно-энергетических ресурсов |
| 4 Турбулентное горение | 11 Альтернативные топлива и возобновляемые источники энергии |
| 5 Моделирование химических процессов | 12 Низкотемпературная плазма в проблеме повышения энергетической эффективности |
| 6 Плазмохимия, фундаментальные и прикладные аспекты | 13 Общие проблемы энергоэффективности, экология и экономика |
| 7 Образование сажи и фуллеренов в процессах горения | |

Программа Симпозиума включает пленарные, устные и стендовые доклады.

Рабочие языки конференции — русский, английский.

Регламент выступления участников: доклад на пленарном заседании 20–25 минут, устные доклады — 10–15 минут.

ОФОРМЛЕНИЕ ДОКЛАДОВ

Регистрационная форма и название доклада принимаются оргкомитетом до 1 мая 2015 г. по e-mail: sestager@mail.ru

Оргкомитет планирует публикацию материалов. Электронный вариант доклада должен быть представлен в формате Word для Windows, шрифт: Times New Roman, 12 пт. Текст объемом не более 3 страниц в формате А4 печатается через 1 интервал без нумерации страниц с полями 2 см. Таблицы, схемы, рисунки должны иметь название. Абзацный отступ 1 см. Название доклада печатать жирным шрифтом ПРОПИСНЫМИ БУКВАМИ, далее через один интервал — жирным шрифтом строчными буквами: Инициалы и Фамилия автора (ов) и полное название учреждения, адрес, e-mail. Еще через один интервал — краткая аннотация (не более трех строк). Ниже через один интервал — непосредственно материал доклада. В конце списка литературы в соответствии с порядком упоминания работ в тексте. Ниже через интервал — аннотация на английском языке.

Оргкомитет принимает тезисы докладов до 1 июля 2015 г.

По окончании Симпозиума оргкомитет предполагает опубликовать расширенные доклады (объемом не более 20 страниц) участников Симпозиума в международных журналах «Eurasian Chemico-Technological Journal» и «Горение и плазмохимия» (Казахстан) и «Энерготехнологии и ресурсосбережение» (Украина).

Организационный взнос участников стран СНГ составляет 200 долл. США, из стран дальнего зарубежья — 300 долл. Оргвзносы можно оплачивать наличными по приезду на Симпозиум.

Важные даты:

1 мая 2015 г. — регистрационная форма и бронирование гостиницы

1 июля 2015 г. — представление тезисов докладов

Контактный адрес: РГП «Институт Проблем Горения» МОН РК, Республика Казахстан, г. Алматы, 050012, ул. Богенбай батыра 172, Тел. +7(727) 2924346, Факс : +7(727) 2925811.

Контактные лица: проф. С.Х. Акназаров — зам. председателя, Танирбергенова С. — секретарь оргкомитета, Тел. +7(727) 2923565, e-mail: sestager@mail.ru