

СПОСОБИ АКТИВАЦІЇ МОЛЕКУЛ-РЕАГЕНТІВ РЕАКЦІЇ ГОРІННЯ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕНЕРГОЕФЕКТИВНОСТІ ПАЛИВНИХ УСТАНОВОК

Ковалишин Б. М.

Національний університет біоресурсів і природокористування України

Розглянуто способи підвищення енергоефективності паливних установок, основані на активації молекул-реактивів реакції горіння. Обґрунтовано спосіб активації молекул-реактивів електричним полем високої напруги.

Постановка проблеми. Підвищення ефективності використання енергоносіїв набуває особливого значення в нашій країні, що входить в групу країн – лідерів за енерговитратністю економіки. Україна витрачає на одиницю валового внутрішнього продукту енергоносіїв вартістю 1400 єкю (умовних грошових одиниць). В той же час країни Євросоюзу і Північної Америки – 500-600 єкю, Японія – біля 400 єкю [10]. Тому підвищення енергоефективності тепло- енергогенеруючого обладнання і технологій є актуальними практично для всіх галузей нашої економіки.

Для виробництва теплової енергії, що отримується в результаті протікання окислювально-відновних хімічних реакцій використовуються традиційні і основна частина нетрадиційних енергоносіїв. Оптимізація цих реакцій є важливою з точки зору підвищення ефективності використання енергоносіїв для тепло-енергогенерації.

Метою даної роботи є теоретичне обґрунтування підвищення енергоефективності протікання окислювально-відновних екзотермічних реакцій горіння.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. До основних енергетичних характеристик палива відносяться теплотворна здатність і температура полум'я. Теплотворна здатність (питома теплота згорання) палива — це кількість теплоти (МДж/кг), яка виділяється при повному згорянні 1 кг твердого чи рідкого палива, або 1 м³ газоподібного палива. На практиці розрізняють вищу Q_v^p і нижчу Q_n^p теплотворну здатність палива [4]. Вища теплотворна здатність є характеристикою палива при повному його згорянні і конденсації утвореної під час горіння водяної пари. Так як в реальних умовах водяна пара викидається в атмосферу, тому у теплотехнічних розрахунках і довідко-

вій літературі під терміном теплотворна здатність палива розуміють Q_n^p .

Термогенерація, в основному, пов'язано з окислювально-відновними екзотермічними реакціями горіння. Для оптимізації цих процесів доцільно розглянути їх з точки зору теорії хімічної кінетики.

Дослідження способів активації молекул. С. Арреніус ще у 1889 році відкрив закон хімічної кінетики [11,14], який характеризує можливість протікання хімічних реакцій між молекулами-реактантами. Він зв'язує константу швидкості реакції з енергією активації (E_A), що є показником енергетичного стану молекули:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}, \quad (1)$$

де k_0 – передекспоненційна константа;
 R - газова стала, рівна 1,987 кал/град·моль;
 T - температура в градусах шкали Кельвіна;
 e - основа натуральних логарифмів.

Після логарифмування обох частин рівняння (1) і заміни натуральних логарифмів на десяткові отримуємо формулу для визначення енергії активації:

$$E_A = (\lg k_0 - \lg k)4,575T, \quad (2)$$

Процес активації молекулярної системи полягає у переведенні енергетичного стану електронів на більш високий енергетичний рівень. Пояснення даного процесу можна проілюструвати за допомогою енергетичної діаграми атома (рис.).

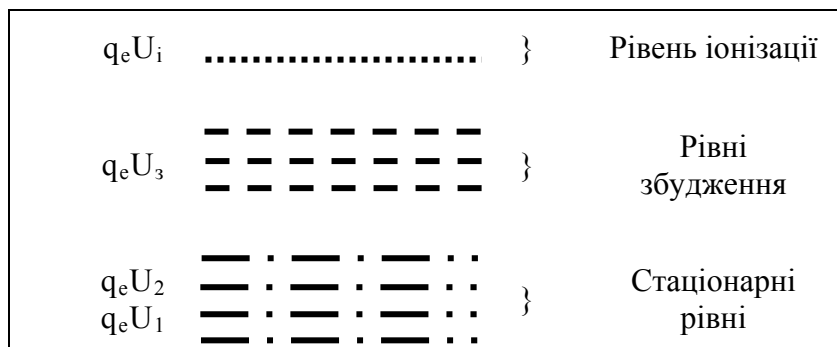


Рисунок 1 – Енергетична діаграма атома

Процес збудження атома полягає в переході під дією енергетичного чинника одного або кількох валентних електронів із стаціонарної оболонки в атомі на нестаціонарні, що відповідають підвищеним рівням збудження.

На енергетичній діаграмі атома, приведений на рис. 1, стаціонарні енергетичні рівні зображені штрих-пунктирними лініями, а рівні збудження – штриховими. Точкова пунктирна пряма відповідає мінімальному енергетичному рівню енергії електрона, при якому стає можливим їх іонізація. Іонізовані атоми і молекули мають дещо інші фізико-хімічні властивості, порівняно з нейтральними.

За нашою робочою гіпотезою, для активації молекул-реагентів, крім теплової (E_{AT}), можна використовувати й енергію від інших зовнішніх джерел (E_{AZ}). Якщо ж джерела зовнішньої енергії ще й забезпечують подачу пульсуючої енергії, частота якої відповідає резонансній частоті молекул реагентів, то можна досягти ефекту їх переведення в активний стан з суттєво меншими енергетичними затратами. Доповнивши формулу (4) ефектом дії на молекули-реагенти іншими факторами отримаємо:

$$E_A = E_{AT} - E_{AZ} = [(lg k_0 - lg k)4,575 T] - Wb \quad (3)$$

де W – енергія, отримана від зовнішніх джерел,
 b – коефіцієнт використання зовнішньої енергії молекулами-реагентами.

Із формули (3) видно, що тепла енергія активації може бути знижена за рахунок використання інших зовнішніх джерел активації молекул.

До джерел зовнішньої енергії для активації молекул-реагентів можна віднести, наприклад, електромагнітне випромінювання або опромінення потоком заряджених частинок. В [6] описано спосіб отримання молекул із заданими властивостями хімічних зв'язків при дії на них електромагнітним випромінюванням або потоком заряджених частинок. З допомогою потоку електромагнітного та інфрачервоного лазерного випромінювання досягали ініціалізації і збільшення реакційної здатності речовин [2].

При отриманні молекулами квантів енергії більших за роботу виходу електрона їх електрони можуть вийти з молекули, тобто проходить процес іонізації молекул [1,12].

Для виходу електрона з молекули метану вона повинна отримати квант енергії у 12,6 еВ [11], для етану і пропану – по 11,5 еВ, для молекули кисню – 15,5 еВ [14]. При отриманні молекулами квантів енергії не менших за роботу виходу електрона проходить їх іонізація. При квантовій енергії меншій за енергію іонізації, але достатній для переведення електрона у збуджений стан, молекула чи атом, тим самим, готуються для участі в реакції. В зв'язку з недостатньою вивченістю питання енергії активації молекул приймемо величину кванта енергії активації молекули на 5 % нижчою за його енергію іонізації.

Активация молекули світлом (фотозбудження) полягає у непружному зіткненні молекули і кванта світла [13]. При достатній енергії кванта електромагніт-

ного випромінювання електрони молекули переходять із стаціонарних енергетичних рівнів на рівні збудження. Для цього енергія падаючого кванта повинна бути достатньою для активації молекули – виконання переходу одного або кількох електронів на рівні збудження. Енергія кванту світла E_c розраховується за формулою:

$$E_c = h_o \nu, \quad (4)$$

де h_o – стала Планка ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с);
 ν – частота електромагнітної хвилі (Гц).

Розрахуємо частоту електромагнітного випромінювання для активації вищеназваних молекул і занесямо результати в таблицю.

Таблиця 1 – Параметри електромагнітного активуючого випромінювання

Молекула	Енергія іонізації, еВ	Енергія активації			Частота світла, Гц	Довжина електромагнітної хвилі, нм
		еВ	Дж/молекула	Дж/моль		
Метан	12,6	11,91	$19,08 \cdot 10^{-19}$	$11,48 \cdot 10^5$	$2,87 \cdot 10^{15}$	104
Етан	11,5	10,87	$17,41 \cdot 10^{-19}$	$10,48 \cdot 10^5$	$2,63 \cdot 10^{15}$	114
Пропан	11,5	10,87	$17,41 \cdot 10^{-19}$	$10,48 \cdot 10^5$	$2,63 \cdot 10^{15}$	114
Кисень	15,5	14,65	$23,47 \cdot 10^{-19}$	$14,12 \cdot 10^5$	$3,54 \cdot 10^{15}$	85

Як видно із отриманих результатів, для активації молекул можна використовувати ультрафіолетове, так зване вакуумне, випромінювання з довжиною хвилі в межах 100 нм і менше. Отримання в нормальних умовах випромінювання з такими параметрами є проблематичним. Тому фотоактивация молекул без спеціальної підготовки параметрів оточуючого середовища, з нашої точки зору, недостатньо ефективна.

Позитивний вплив неоднорідного стаціонарного електричного поля на протікання реакції горіння описаний в [7,8,9]. Одним з найбільш прийнятних способів активації молекул-реагентів окислювально-відновлювальної реакції горіння є електроактивация в електричному полі високої напруженості. При використанні гольчастої електродної системи для отримання такого поля, початкові значення напруженості E_0 (кВ/см) електричного поля і напруги U_0 (кВ) визначаються за формулами [5]:

$$E_0 = 31\rho_{II} \left(1 + \frac{0,308}{\sqrt{\rho_{II}r}} \right), \quad (5)$$

$$U_0 = 0,82 \cdot E_0 \cdot r \cdot \ln \frac{2h}{r}, \quad (6)$$

де ρ_n – відносна питома провідність повітря;
 r – радіус кривизни вістря електроду, см;
 h – відстань від коронуючих електродів і плоским електродом, см.

Формули (7) і (8) застосовуються при $h > 15g$.

Енергію активації молекул-реагентів у полі коронного розряду можна знайти з виразу:

$$W = I_K U_0 t, \quad (7)$$

де I_K – струм у колі коронного розряду,
 t – час, за який протікає 1 моль (22,4 л) газу, який піддається активації.

Використовуючи емпіричні формули (5) і (6) та формулу (7) отримаємо вираз для визначення енергії активації молекул реагуючої системи

$$E_A = [(\lg k_0 - \lg k) 4,575 T] - 0,82 \cdot I_K \cdot b \cdot t \cdot [31 \cdot \rho_{II} \left(1 + \frac{0,308}{\sqrt{\rho_{II} \cdot r}} \right) \cdot r \cdot \ln \frac{2h}{r}], \quad (8)$$

За формулою (9) можна констатувати, що витрати теплової енергії на активацію молекул-реагентів екзотермічної реакції, будуть зменшені на величину ефективної енергії активації від зовнішнього джерела (коронного розряду) E_{A3} .

Тому на величину E_{A3} буде збільшена корисна тепла енергія при спалюванні вуглеводневого або іншого виду палива, що свідчить про підвищення його теплотворної здатності.

Висновки:

1. Теплотворна здатність не є величиною константною для різних видів палив і залежить від рівня активації молекул як окислювача, так і відновника в екзотермічній реакції горіння.

2. Фотоактивація молекул ультрафіолетовим випромінюванням неефективна без спеціальної підготовки параметрів оточуючого середовища.

3. Активація молекул – компонентів реакції горіння електричним полем високої напруги призводить до підвищення теплотворної здатності палива за рахунок зменшення втрат теплової енергії на термоактивацію молекул.

4. Можливе підвищення енергоефективності паливних установок при використанні технологій і пристроїв для електроактивації молекул-реагентів реакції горіння.

Список використаних джерел

1. Аношин О. А. Высоковольтные технологии / О. А. Аношин, А. А. Белогловский, И. П. Верещагин и др. [под ред. Верещагина И. П.] – М.: МЭИ, 1999.– 204 с.

2. Багратишвили В. Н. Многофотонные процессы в молекулах в инфракрасном лазерном поле / В. Н. Багратишвили, В. С. Летохов, А. А. Макаров. – М.: Наука, 1988.–245 с.

3. Зисман Г. А. Курс общей физики. Том III / Г. А. Зисман, О. М. Тодес – М.: Наука, 1972.–500 с.

4. Корчемний М. Енергозбереження в агропромисловому комплексі / М. Корчемний, В. Федорейко, В. Щербань. – Тернопіль: Підручники і посібники, 2001. – 976 с.

5. Кудрявцев И. Ф. Электрический нагрев и электротехнология / И. Ф. Кудрявцев, В. А. Карасенко. – М.: Колос, 1975. – 384 с.

6. Патент № 17392 Україна, МКП B01J 19/08/ Спосіб отримання молекул з заданими властивостями

хімічних зв'язків / Мельников В. М., Усачов А. В. (Україна) / Заяв. 27.12.1994; опубл. 15.04.1997. - Бюл.№0, 1997.

7. Патент №24193 Україна, МКП / Спосіб підготування окислювача до спалювання та пристрій для його здійснення / Шкляр В. С., Овсій О. В. (Україна) / Заяв.27.06.1997; опубл. 07.07.1998. - Бюл. №5, 1998.

8. Патент №52845 Україна, МКП F23C 99/00/ Пристрій підготовки окислювача до спалення палива / Мальцев В. О., Кушнір В. М., Педос В. А., Ніколаєв М. М. (Україна) / Заяв.30.05.2002; опубл. 15.01.2003. - Бюл. №1, 2003.

9. Патент №37572 Україна, МКП F23C 99/00/ Спосіб підвищення ефективності паливних установок на вуглеводневному паливі та пристрій для його реалізації/ Ковалишин Б. М. (Україна)/ Заяв.28.07.2006; опубл. 10.12.2008. - Бюл. №23, 2008.

10. Праховник А. В. Энергетичний менеджмент: Навчальний посібник / А. В. Праховник, В. П. Розен, О. В. Разумовський та ін. – К.: Київ. нот.ф-ка, 1999.– 184 с.

11. Физическая химия // под ред. К. С. Краснова. - М.: Высшая школа, 2001. - 512 с.

12. Яворский Б. М. Справочник по физике / Б. М. Яворский, А. А. Детлаф. – М.: изд-во "Наука", 1977. – 944 с.

13. The Open University/ <http://openlearn.open.ac.uk/mod/oucontent>

14. Science Encyclopedia / <http://science.jrank.org/pages/3677/Ion-Ionization-energy.html>

Анотация

СПОСОБЫ АКТИВАЦИИ МОЛЕКУЛ-РЕАГЕНТОВ РЕАКЦИИ ГОРЕНИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ ТОПЛИВНЫХ УСТАНОВОК

Ковалишин Б. М.

Рассмотрены способы повышения энергоэффективности топливных установок, основанные на активации молекул-реагентов реакции горения. Обоснован способ активации молекул-реагентов электрическим полем высокого напряжения.

Abstract

THE METHODS OF MOLECULES- REAGENTS ACTIVATING OF BURNING REACTION FOR ENERGY EFFICIENCY RISING OF FUEL EQUIPMENTS

B. Kovalyshyn

The methods of energy efficiency rising of fuel equipments, based on activating of molecules-reagents of burning reaction are considered. The method of activating of molecules-reagents by the electric high voltage field is grounded.