

УДК 628.52/53:621

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ ГОРІННЯ РІДКОГО ПАЛИВА, АКТИВОВАНОГО В ЕЛЕКТРОМАГНІТНОМУ ТА ЕЛЕКТРИЧНОМУ ПОЛЯХ ЗА ПРИСУТНОСТІ КАТАЛІЗАТОРУ

ГРОМИКО А.В., СТОЛЯРЕНКО Г.С.

Черкаський державний технологічний університет

Проведено дослідження горіння рідкого палива, активованого в електрокаталітичному реакторі, в зоні дії «тихого» розряду на поверхні каталізатору, з наступною додатковою активацією в полі дії електромагніту.

There are researches of burning of the liquid fuel activated in the electrocatalytic reactor, in field of the quiet discharge on the surface of the catalyst with the subsequent additional activation in the field of a constant magnet submitted.

Проведены исследования горения жидкого топлива активизированного в электрокаталитическом реакторе, в зоне действия «тихого» разряда на поверхности катализатора с последующей дополнительной активацией в поле действия электромагнита.

Постановка проблеми. Забруднення атмосфери відпрацьованими газами двигунів внутрішнього згорання (ДВЗ) – найбільш складна і актуальна проблема захисту навколишнього середовища. За оцінками фахівців такі пристрої є постачальниками 50 – 80 % від загальної кількості оксиду вуглецю (II) та оксидів азоту. За останні 60 років кількість експлуатуємих пристроїв зросла від 40 до більш як 700 млн., а за прогнозами до 2010 року ця цифра зросте до 920 млн. [1].

Основною причиною утворення токсичних речовин у вихлопних газах є неповне згорання палива. Існуючі конструкції пристроїв та їх модернізація дозволяють наразі використовувати потенційну енергію пристроїв для спалювання рідкого палива лише на 40%.

Принцип роботи ДВЗ ґрунтується на перетворенні хімічної енергії різного палива в теплову і далі в механічну. В даний час для живлення двигунів широко використовують як рідке так і газоподібне паливо, основними складовими якого є вуглеводні.

Рідке паливо представляє собою складні суміші вуглеводнів різних класів органічних сполук. До його складу входять олефінові, парафінові, нафтеніві та ароматичні вуглеводні, вміст яких складає, % [1]:

- | | |
|-----------------------------|--------|
| а) для легких рідких палив: | |
| - нафтеніві | 10,54, |
| - парафінові | 25,24, |
| - ароматичні | 4,04; |
| б) для важких рідких палив: | |
| - нафтеніві | 14,0, |
| - парафінові | 28,5, |
| - ароматичні | 53,0, |
| - ненасичені | 4,5. |

Найважливішими з точки зору охорони навколишнього середовища властивостями, що характеризують високоякісні палива варто вважати: детонаційну стійкість, відповідні точку кипіння і фракційний склад, а також нездатність до утворення відкладень, накипу в робочій порожнині пристроїв та шкідливих компонентів у відпрацьованих газах. Детонаційна стійкість рідких палив залежить від групового складу палива, а також від хімічної структури

окремих складових вуглеводнів. Узагальнено зростання октанового числа вуглеводнів за однакової кількості вуглецю в молекулі відбувається в такій послідовності: *n*-парафінові, *n*-олефінові, ізопарафінові та ароматичні. Октанове число палив залежить, головним чином, від вмісту ароматичних вуглеводнів.

Здатність рідкого палива до детонаційного згорання, а також величина викиду токсичних компонентів залежать від процентного вмісту в ньому окремих груп вуглеводнів. Олефінові вуглеводні, що входять до складу рідких палив, впливають на антидетонаційні властивості, поліпшуючи октанову характеристику, особливо при роботі двигунів в діапазоні малих навантажень і в режимі прискорення. Однак вміст олефінів у рідкому паливі не повинен перевищувати 15 – 25%, тому що вихлопні гази, після їх згорання, мають здатність утворювати фотохімічний смог. Встановлено також, що при зниженні вмісту олефінів у рідких паливах зменшується утворення смогу. Ароматичні вуглеводні забезпечують високу детонаційну стійкість, але сприяють підвищенню фотохімічної активності відпрацьованих газів, і збільшенню викиду альдегідів [3].

В останні роки виконано багато дослідних робіт, що стосуються визначення раціональних способів зниження ступеня забруднення атмосферного повітря токсичними викидами двигунів внутрішнього згорання.

В роботах розглядаються пристрої, принципи роботи яких можна віднести до способів зниження токсичності відпрацьованих газів двигунів на стадії утворення паливо-повітряної суміші (зміна конструкції пристроїв; вдосконалення камери згорання; ежекторне впорскування, озонування палива, магнітна та електрична обробка палива) та ті, що можна віднести до способів подавлення токсичних домішок у вихлопних газах (рециркуляція відпрацьованих газів, полум'яні нейтралізатори, використання каталізаторів, присадки до палива). Кожен із способів має свої переваги та недоліки. До основних недоліків використання даних способів можна віднести ускладнення конструкції двигуна та складність управління роботою системи зниження токсичності вихлопних газів пристроїв для спалювання рідких палив [2].

Останнім часом активно досліджується напрямок використання електричної та магнітної активації палива перед подачею в камеру згорання. Серед них: обробка палива короткочасним високовольтним розрядом, дія на потік паливо-повітряної суміші електростатичним та магнітним полями, іонізація молекул повітря та палива. Дослідники говорять про зниження токсичності вихлопних газів пристроїв для спалювання рідкого палива за рахунок утворення активних молекул в паливі, інтенсивного його переміщення з окисником та зростання повноти згорання [6, 7, 8].

Основний матеріал дослідження. Нами розроблено та перевірено в лабораторних умовах спосіб електричної активації рідкого палива за присутності каталізатору. В основу даного способу покладено попередню обробку палива в зоні дії «тихого» розряду на поверхні каталізатору з наступною активацією в електромагнітному полі, перед змішуванням палива з повітрям та спалюванням.

Установка на якій проводилися дослідження представлена на рисунку 1 і включає в себе компресор 1, буферну ємність для повітря 2, ротаметр 3, пальник 4, ємність для води 5, термопару 6, міліамперметр 7, ємність для палива 8, електрокаталітичний активатор 9, перетворювач напруги 10, акумулятор 11, стандартну котушку запалювання для автомобілів 12, електромагніт 13, штатив 14.

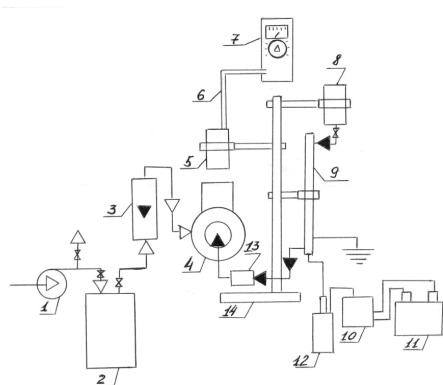


Рисунок 1 – Схема установки електрокаталітичної активації вуглеводнів палива

Дослідження проводилися наступним чином.

Перед початком проведення експериментів включають компресор 1, який нагнітає повітря через буферну ємність 2 в пальник 4. Витрати повітря контролюють за показами ротаметра 3. Далі відміряють 10 см³ рідкого палива і заливають в ємність 8.

В ємність для води 5 наливають 100 см³ води і закріплюють її в штативі 14. Для вимірювання динаміки зміни температури води під час горіння палива в пальнику, в ємність для води опускають термопару 6, клеми якої з'єднані з міліамперметром 7.

Для проведення процесу електрокаталітичної активації вуглеводнів палива перетворювач напруги 10 підключають до акумулятора 11 і через котушку запалення 12 подають високу напругу на клеми електрокаталітичного активатора 9. Електромагніт 13 встановлюють на трубопроводі палива після електрокаталітичного активатора 9. Далі відкривають кран ємності 8 і подають його в електрокаталітичний

активатор. Після проходження зони електрокаталізу вуглеводні палива проходять додаткову активацію в полі дії електромагніту, потім змішуються з повітрям, що подається компресором 1, розпилюються форсункою пальника і згорають. Відносна теплота згорання вуглеводнів палива використовується для нагріву води в ємності для води 5.

За допомогою термопари й секундоміра заміряють швидкість нагрівання води за хвилину, час нагрівання води до температури 90 °С та загальний час горіння бензину. В подальшому проводять розрахунок експериментальної теплоти згорання палива за формулою:

$$Q = \frac{V_{\text{вод}} \cdot \rho \cdot 4,19 \cdot \Delta T \cdot 1000}{\omega_T \cdot 0,725 \cdot \tau}$$

де $V_{\text{вод}}$ - кількість нагріваємої води, см³;

ρ - густина води, г/см³;

ΔT - різниця температур нагрітої води і води до нагрівання, °С;

ω_T - швидкість подачі палива в пальник, см³/с;

0,725 - густина палива, г/см³;

τ - час нагріву води на ΔT , с;

Q - експериментальна теплота згорання вуглеводнів палива, МДж/кг.

Лінійно-коліристичним (за допомогою індикаторних трубок) методом замірялася також концентрація оксиду вуглецю (II) та вуглеводнів палива у газах спалювання.

Окремо проводилися дослідження з електричної активації вуглеводнів рідкого палива в зоні дії «тихого» розряду на поверхні каталізатору без додаткової магнітної активації та в зоні дії інших видів розряду (коронний, тліючий).

Дані отримані під час проведення експериментів, після опрацювання занесено до таблиць 1 та 2, а також представлено у вигляді графічних залежностей на рисунках 2 і 3.

Таблиця 1 – Значення експериментальної теплоти згорання рідкого палива, що пройшло електричну активацію на поверхні каталізатору

№ п/п	Експериментальна теплота згорання рідкого палива, Q, МДж/кг				
	9кВ	10кВ	11кВ	12кВ	13кВ
1	11,61	12,11	11,47	13,11	14,64
2	11,58	11,92	12,1	13,09	14,58
3	11,77	12,28	13,21	13,35	14,82
4	11,26	11,67	12,58	14,22	14,38
5	11,99	12,3	13,66	13,2	14,29
Q _{ср.}	11,64	12,05	12,61	13,39	14,55

де $Q_{\text{ср.}}$ - середнє значення експериментальної теплоти згорання

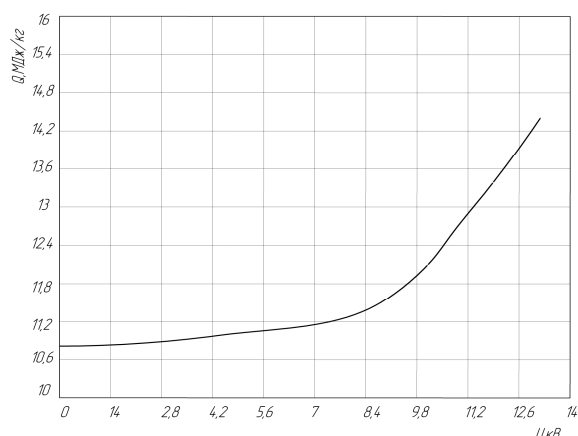


Рисунок 2 – Графічна залежність зміни експериментальної теплоти згорання рідкого палива від напруги на клеммах електрокаталітичного активатора

Q - експериментальна теплота згорання рідкого палива, МДж/кг; U - напруга на клеммах електрокаталітичного активатора, кВ.

Таблиця 2 – Експериментальні значення теплоти згорання рідкого палива, що пройшло електромагнітну активацію

№ п/п	Експериментальна теплота згорання Q рідкого палива, МДж/кг.	
	Напруга на клеммах електромагніту 20В	Напруга на клеммах електромагніту 30В
1	12,2016	13,4841
2	11,9466	13,5395
3	12,2043	13,2138
4	12,0497	13,1942
5	14,2677	14,2677
6	13,2427	13,2427
7	10,9991	12,381
8	12,5829	12,5829
9	11,3463	13,2017
10	12,5829	13,0989
$Q_{\text{сеп.}}$	12,3424	13,2206



Рисунок 3 – Графічна залежність зміни експериментальної теплоти згорання рідкого палива від напруги на клеммах електромагніту

Q - експериментальна теплота згорання рідкого палива, МДж/кг; U - напруга на клеммах електромагніту, В

Проводилися також дослідження по вивченню сумісного впливу електрокаталітичного та електромагнітного полів на процес горіння рідкого палива.

Дані, отримані під час проведення експериментів занесено до таблиці 3 та представлено у вигляді графічної залежності на рисунку 4.

Таблиця 3 – Значення експериментальної теплоти згорання (Q) рідкого палива, що пройшло електрокаталітичну та електромагнітну активацію

№ п/п	Експериментальна теплота згорання рідкого палива, МДж/кг				
	9кВ	10кВ	11кВ	12кВ	13кВ
1	13,6255	14,97	16,02	15,78	16,05
2	13,923	14,28	13,16	15,00	15,59
3	13,9599	13,96	14,02	14,62	15,98
4	13,7097	13,94	15,18	15,18	15,12
5	13,4224	13,42	14,62	14,45	15,5
$Q_{\text{сеп.}}$	13,73	14,11	14,6	15,01	15,64

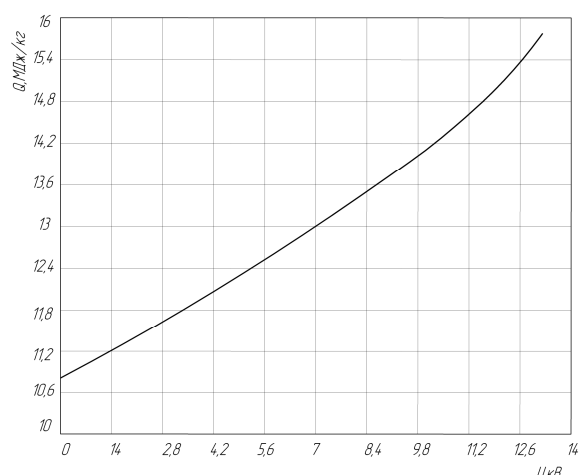


Рисунок 4 – Графічна залежність зміни експериментальної теплоти згорання рідкого палива (Q) від напруги на клеммах електрокаталітичного активатора (U), при напрузі на клеммах електромагніту 30В

Q - експериментальна теплота згорання рідкого палива, МДж/кг; U - напруга на клеммах електрокаталітичного активатора, кВ

Обґрунтування отриманих наукових результатів. Аналізуючи отримані результати можна зробити наступні висновки:

- інтенсивний вплив електрокаталізу (рис. 2) на зміну експериментальної теплоти згорання рідкого палива починається при напрузі на клеммах електроактиватора 9кВ та зі збільшенням напруги до 13кВ зростає. У порівнянні з теплою згорання не активованого палива вплив електрокаталітичної активації приводить до зростання експериментальної теплоти згорання палива на 4% - при напрузі 9кВ; при

напрузі 10кВ – на 9%; при напрузі 11кВ – на 13%; при напрузі 12кВ – на 22%, а при напрузі 13кВ – на 27%.

Таке підвищення експериментальної теплоти згорання рідкого палива можна пояснити утворенням на поверхні каталізатору проміжних активних часток палива, які в подальшому активно реагують в об'ємі палива з молекулами олефінів, активуючи процес розриву ненасичених зв'язків. В подальшому утворені радикали вуглеводнів активно реагують з киснем повітря, утворюючи кисневмісні сполуки в об'ємі паливо-повітряної суміші, що в кінцевому результаті призводить до рівномірного розподілу окислювача в об'ємі палива і підвищує повноту його згорання. Різке зростання експериментальної теплоти згорання палива при підвищенні напруги на клеммах електроактиватора до 13кВ, пояснюється зростанням активної поверхні каталізатору під дією електричного розряду.

Як видно із рисунка 3 дія електромагнітного поля позитивно впливає на експериментальну теплоту згорання, підвищуючи її від 12% до 20% в залежності від напруженості електромагнітного поля. Це можна пояснити набуванням полярними молекулами палива заряду в електромагнітному полі, що в подальшому полегшує їх реагування з парамагнітними молекулами кисню і приводить до рівномірного розподілу окислювача в об'ємі паливо-повітряного заряду.

Сумісна дія електромагнітного і електрокаталітичного полів в процесі активації рідкого палива збільшує експериментальну теплоту згорання активованого палива на 13,5% у порівнянні з теплою згорання палива активованого електрокаталітичним методом, та на 42% у порівнянні з теплою згорання не активованого палива. Такий результат можна пояснити взаємним впливом електрокаталітичного і магнітного полів на молекули палива, що в цілому систематизує утворення кластерів і полегшує їх взаємодію з парамагнітними молекулами кисню і сприяє повноті процесу гомогенізації палива з окисником.

При спалюванні активованого палива відмічено зниження вмісту в газах спалювання оксиду вуглецю на 10 – 20 %; вуглеводнів палива на 8 – 18 %.

Висновки з проведених досліджень. Застосування пристроїв електрокаталітичної та електромагнітної активації палива пропонується провести на двигунах внутрішнього згорання (ДВЗ).

Використання електрокаталітичної та електромагнітної активації рідкого палива на ДВЗ дозволить знизити токсичність вихлопних газів та отримати економію палива за рахунок підвищення повноти його згорання.

ЛІТЕРАТУРА

1. Якубовский Ю. Автомобильный транспорт и защита окружающей среды: Пер. с пол.-М.: -Транспорт, 1979.-198с.
2. Малов Р.В., Ерохов В.И., Щетина В.А. Автомобильный транспорт и защита окружающей среды. -М.: -Транспорт, 1982.-200с.
3. Эффективность использования топлива. Равич М.Б. Изд-во «Наука», 1977.-344с.
4. Д.Б. Солдинг. Основы теории горения /Перевод с англ. Л.А. Клячко, М.П. Самозванцева. Под ред. Д.Н. Вырубова. – М.: «Государственное энергетическое издательство», 1959.-320 с.
5. Столяренко Г.С. Теоретические основы гетерофазных озонных процессов и технология денитрации газовых потоков /Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук.-Черкаassy – 2000.-440 с.
6. Способ обработки топливо-воздушной смеси : А.с. 1043338 СССР МКИ F 02 M 27/04/ Н.В. Яловега, А.Х. Абульфат, Я.Р. Гун, О.Б. Пейтер, С.Н. Яловега (СССР). Заявл. 18.12.78; Оpubл. 23.09.83. Бюл. № 35.
7. Пат. 2293871 RU МКИ F 02 M 27/04. Устройство для электростатической обработки хидкого топлива. В.В. Татарнов, Н.Л. Егин, В.П. Татарнов, А.Г. Долгийер (Россия). Заявл. 10.12.2000; Оpubл. 03.09.2001.
8. Пат. 2296238 RU МКИ F 02 M 27/04. Устройство для обработки топлива. А.О. Златкин, В.И. Медведев, Ю.А. Микипорис, И.В. Наганова (Россия). Заявл. 20.06.2003; Оpubл. 23.08.2005.

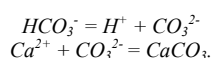
УДК 621.182.12

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПОТЕНЦІАЛУ КАРБОНАТНОГО НАКИПОУТВОРЕННЯ

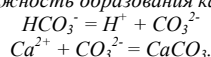
КОНЦЕВОЙ С.А., АСТРЕЛІН І.М., ПОЗДНЯКОВА Н.В.

Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”

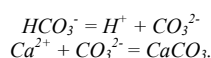
Розроблена методика визначення механізму дисоціації гідрокарбонатів у воді певного складу при заданій температурі. Корозійностійка ємність, в якій вода не контактує з повітрям (це попереджує збільшення рН при виділенні CO₂), нагрівається в термостаті (до 80 °С) або автоклаві (до 180 °С), після чого охолоджується до кімнатної температури. Визначається значення рН, його зменшення відносно вихідного вказує на можливість утворення карбонату кальцію:



Разработана методика определения механизма диссоциации гидрокарбонатов в воде определённого состава при заданной температуре. Ёмкость из нержавеющей стали, в которой вода не контактирует с воздухом (что предотвращает увеличение рН при выделении CO₂), нагревается в термостате (до 80 °С) или автоклаве (до 180 °С), после чего охлаждается до комнатной температуры. Определяется значение рН, его уменьшение относительно исходного указывает на возможность образования карбоната кальция:



Method for determination of hydrocarbonates' dissociation mechanism in water with certain composition at the set temperature was developed. The corrosion-resistant container in which water does not contact with air (it warns the increase of pH during the CO₂ emission) is heated in a thermostat (to 80 °C) or autoclave (to 180 °C), then cooled down to the room temperature. The value of pH is determined, its reduction concerning to initial indicates possibility of calcium carbonate formation:



Економічність роботи водогрійного устаткування (ККД і питома витрата палива) та надійність роботи (відсутність корозійних пошкоджень) безпосередньо залежить від обраного складу води і способів обробки, що забезпечують його. Визначення оптимального складу води, що нагрівається, та відповідна її обробка з прийнятною собівартістю є основою запобігання утворенню накипу на поверхнях нагріву теплообмінних систем. Суттєвою проблемою у цій сфері є відсутність лабораторної методики з визначення потенціалу карбонатного накипоутворення конкретної води, оскільки існуючі способи опираються на розрахунки або на обробку великої кількості даних про стан поверхонь реальних систем.

Таким чином, розробка методики визначення потенціалу карбонатного накипоутворення протягом годин (дів) замість місяців імітування роботи водогрійного устаткування в умовах лабораторії є актуальним науковим завданням.

Це завдання вирішено нами на основі дослідження механізму дисоціації гідрокарбонатів у водних розчинах спочатку при кімнатній температурі в залежності від рН, концентрації іонів кальцію, гідрокарбонатів, а потім - в залежності від рН та температури нагрівання.

Індекси передбачення карбонатного накипу.

Для передбачення утворення накипу широко застосовуються два індекси Ланжельє (охолоджувальні системи, температура до 80 °С) та карбонатний (теплові мережі, температура до 150 °С).

Індекс насичення Ланжельє LSI був першою спробою підрахувати здатність води утворювати накип.

Він визначається як різниця між рН даної системи (вимірюване значення з врахуванням температурної поправки) і рН_s насичення (визначається розрахунком):

$$\text{LSI} = \text{pH} - \text{pH}_s.$$

Значення індексу Ланжельє більше нуля вказує на можливість утворення накипу, менше нуля – на малу імовірність утворення накипу, і значення, рівне нулю вказує на те, що система знаходиться в стані рівноваги.

Карбонатний індекс І_к був розроблений радянськими хіміками-енергетиками для використання у теплових мережах:

$$I_k = T_v \cdot L,$$

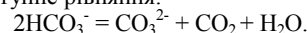
де T_v – твердість води, мг-екв/л;

L – загальна лужність, мг-екв/л.

І_к залежить від максимальної температури на водогрійному устаткуванні, але не залежить від рН у діапазоні 8,3 – 9,5. Тобто не враховує залежність концентрації карбонатів від рН у цьому діапазоні.

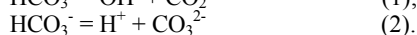
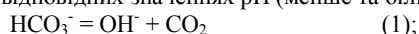
Накипоутворення та вуглекислотна рівновага.

В літературі для опису вуглекислотної рівноваги наводиться наступне рівняння:



Застосовуючи принцип Ле Шательє, автори посібників називають причиною попередження утворення карбонатного накипу наявність у воді розчиненого CO₂, надлишок якого призводить до зміщення рівноваги реакції вліво і, як наслідок, до зменшення концентрації аніонів CO₃²⁻ у воді, в якій вони і так відсутні при рН < 8,3 [1].

Співробітниками нашої кафедри [2] були розроблені наступні рівняння вуглекислотної рівноваги при відповідних значеннях рН (менше та більше 8,3):



Використовуючи ці рівняння можна дослідити залежність концентрації CO_2 і CO_3^{2-} від рН у відповідних діапазонах. Згідно з принципом Ле Шательє при збільшенні концентрації CO_2 при зростанні рН до 8,3 (тобто при збільшенні концентрації гідроксид-іонів) відбудеться зсув рівноваги першого рівняння вліво. При зменшенні рН нижче 8,3 (тобто при збільшенні концентрації іонів H^+) відбувається зсув рівноваги другого рівняння вліво, що призводить до зменшення концентрації іонів CO_3^{2-} .

Таким чином, причиною запобігання карбонатного накипоутворення є не наявність у воді розчиненого CO_2 , а відсутність в ній аніонів CO_3^{2-} при рН менше 8,3.

Було запропоновано [2] називати вуглекислотну рівновагу гідрокарбонатною. Граничне значення рН, при якому співвідношення концентрації гідрокарбонату до сумарної концентрації форм вугільної кислоти максимальне, зручно називати «максимум гідрокарбонатної рівноваги» (МГК).

Визначення розчинених карбонатів у воді. Цікавою проблемою при дослідженні можливості одночасного існування у воді CO_2 і CO_3^{2-} стало аналітичне визначення карбонатів у концентраціях ($K_{\text{кар}}$), що забезпечують утворення карбонату кальцію при нагріванні до заданої температури.

У попередній роботі [3] було зроблено визначення дійсно карбонатного індексу (ПІК - приведений) на основі добутку розчинності (ДР):

$$\text{ПІК} = \text{ППР} / f^2 = T_{\text{в}} \cdot K_{\text{кар}},$$

де f – коефіцієнт активності іона,

$$\text{ППР} = 4 \cdot 10^6 \cdot \text{ДР}, \text{ (мг-екв/л)}^2.$$

При мінімальних значенні $f = 0,44$ та температурі 100 – 150 °С, значення ПІК змінюються у діапазоні 0,009 – 0,001 (мг-екв/л)². Тобто при твердості 5 мг-екв/л, концентрація при якій ще не буде утворюватись карбонат кальцію при температурі 100 – 150 °С і яку треба зафіксувати у розчині складає 1,8 – 0,2 мг-екв/л.

Використання потенціометричного титрування концентрацій карбонатів на рівні мкмоль/дм³ є досить ненадійним способом визначення карбонатів у розчині.

При використанні BaCl_2 для якісного визначення карбонатів, у розчині посилюється рушійна сила другого рівняння дисоціації, що може призвести до утворення карбонатів у розчині в якому їх могло й не бути до цього або бути в значно менших концентраціях ніж потрібно для утворення осаду BaCO_3 .

Таким чином, стало зрозумілим що не існує надійної аналітичної методики для визначення таких концентрацій.

Методика досліджень механізму дисоціації гідрокарбонатів при кімнатній температурі

Для дослідження механізму дисоціації гідрокарбонатів у водних розчинах при кімнатній температурі були проведені досліди за наступною методикою. При цьому використовувались робочі розчини гідрокарбонату натрію і хлориду кальцію концентрацій 0,1; 0,01; 0,005; і 0,001 М кожний (так

звані "симетричні" розчини). У робочих розчинах окремо встановлювались певні значення рН шляхом додавання розчину гідроксиду натрію. Після цього розчини змішувались і вимірювалось значення рН одержаної суміші. За ним визначали механізм реакції: якщо рН суміші більше встановленого, то реакція відбувалась за першим механізмом (з утворенням CO_2); якщо рН суміші був менше встановленого, то реакція проходила згідно з другим рівнянням (з утворенням аніонів CO_3^{2-}). Дані з визначення рН суміші розчинів NaHCO_3 та CaCl_2 при їх концентрації 0,005 М представлені у табл. 1.

Таблиця 1 – Дані з визначення рН суміші, яка моделює прісну воду

рН реагентів	8,00	7,70	7,60	7,50
рН суміші	7,91	7,68	7,60	7,52

Фактично метою дослідів було визначення рН МГК при кімнатній температурі для води з різною лужністю і твердістю (представлені у табл. 2).

Таблиця 2 – Залежність значення рН МГК від твердості та лужності.

Концентрація розчинів, М	0,1	0,01	0,005	0,001
Вода що моделюється	морська		прісна	зм'якшена
рН	7,25	7,55	7,60	8,55

Дослідження впливу температури на механізм дисоціації гідрокарбонатів. При нагріванні води до заданої температури механізм дисоціації може залишитись тим самим або змінитись.

Розроблена методика полягала в тому, що водопровідна вода з певним встановленим значенням рН, яке досягалось додаванням до води розчину гідроксиду натрію, заливалась у 2 реактори з нержавіючої сталі (по 150 см³ кожний), які щільно закривались і поміщались у термостат на 30 хвилин. Після термостатування реактори охолоджувались до кімнатної температури у закритому стані. Після охолодження вимірювалось значення рН води в кожному реакторі і розраховувалась величина зміни рН (ΔpH).

За величиною ΔpH судили про механізм дисоціації гідрокарбонатів по (1) або (2) рівнянню. Зменшення рН свідчить про утворення карбонат-іонів, при цьому візуально наявність осаду карбонату кальцію не фіксувалась.

У наведеній методиці дослідження при заданій температурі для регулювання значення рН води до неї додавався розчин гідроксиду натрію. Також були проведені досліди за аналогічною методикою, але значення рН регулювалось нагріванням води. При цьому регулюванням інтенсивності нагріву досягались певні значення рН: при нагріванні до 60 °С рН води коливалось в межах 7,45 – 7,55 (моделювалась циркуляційна вода охолоджувальних систем), при нагріванні до 80 °С досягалось рН близько 8 (вода після

вакуумної деаерації), а при доведенні води до кипіння (імітує воду з гарантованою накипоутворюючою здатністю) – близько 9. Після встановлення певного значення рН вода охолоджувалась. Наступні стадії були таким ж, як і при реагентному регулюванні рН. Термостатували при трьох температурах, (40, 60 і 80 °С), охолоджували, вимірювали значення рН.

Було встановлено що інтенсивність охолодження впливає (хоч і незначно) на значення рН. Отже рекомендується вести охолодження з мінімальною швидкістю.

Значення потенціалу карбонатного накипоутворення

При обробці отриманих результатів величина ΔpH розраховувалась як різниця між початковим значенням рН води і середнім значенням рН після термостатування. Середнє значення визначалось як середнє арифметичне між отриманими у двох паралельних дослідах. Такий розрахунок забезпечує співпадіння за знаком величини ΔpH з індексом Ланжельє. Тобто, якщо ΔpH більше нуля – можливе утворення накипу (тобто реакція відбувається за другим рівнянням), якщо менше нуля – утворення накипу малоймовірне (тобто реакція відбувається згідно першого рівняння). Якщо ΔpH дорівнює нулю, то дисоціація не відбувається.

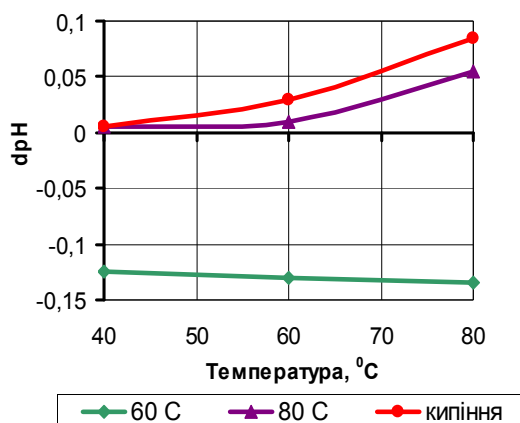


Рисунок 1 – Залежність величини ΔpH від температури термостатування для проб води отриманих попереднім нагріванням до температури 60, 80 та 100 °С

На рисунку наведено залежності величини ΔpH від температури, які були одержані в ході досліджень, проведених за безреагентною методикою. При цьому слід відмітити, що у воді, яка була нагріта до 60 °С і потім термостатувалась, карбонат кальцію не утворюється, оскільки величина ΔpH від'ємна. На графіку це відображається розташуванням відповідної кривої у від'ємній області. Вода ж, яка була доведена до кипіння, має схильність до утворення накипу. Це відображається розташуванням кривої у додатній області. Також видно, що з підвищенням температури схильність води до утворення накипу зростає оскільки зростає абсолютне значення ΔpH .

При моделюванні води, що деаерується при температурі 80 °С (рН близько 8), також отримані додатні значення ΔpH . Це вказує на неможливість використання такої води без попередньої обробки та заперечує попередній висновок про таку можливість [3].

Довірчий інтервал визначення ΔpH складає від 0,007 до 0,014, що дуже близько до похибки приладу «Екотест-2000» (0,01 одиниць рН).

Висновки. 1. Рівняння вуглекислотної (гідрокарбонатної) рівноваги, запропоновані співробітниками кафедри ТНР та ЗХТ, застосовані для експериментального визначення механізму дисоціації гідрокарбонатів. Значення рН максимуму гідрокарбонатної рівноваги (МГК) відповідає стану при якому гідрокарбонат не дисоціює (вода стабільна). Дисоціація іде за рівнянням:

- при рН менше МГК: $HCO_3^- = OH^- + CO_2$;
- при рН більше МГК: $HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-}$.

2. Механізм дисоціації підтверджено методикою розробленою на кафедрі:

- фіксується зміна рН при змішуванні розчинів $CaCl_2$ та $NaHCO_3$ з однаковим рН;
- зростання рН у суміші обумовлено реакцією згідно першому рівнянню;
- зменшення рН у суміші обумовлено реакцією згідно другому рівнянню;
- зміни рН не має у точці МГК (дисоціація не відбувається).

3. Експериментально встановлена залежність рН МГК при кімнатній температурі від твердості і лужності (при їх близьких значеннях). Значення рН МГК збільшується при зменшенні концентрації (солемісту): від 7,4 (при концентрації, що відповідає морській воді) до 8,55 (при концентрації, що відповідає зм'якшеній воді на освітлювачі).

4. Отримані із літературних джерел [4] розрахункові значення рН МГК морської води досить близькі до визначених нами: $pH_{літ} = 7,25-7,55$, $pH_{експ} = 7,4$. Для прісної води зафіксовано суттєва розбіжність значення рН МГК: $pH_{літ} = 8,3$, $pH_{експ} = 7,6$.

Вплив концентрації іонів кальцію на значення МГК обумовлено утворенням карбонату кальцію та (за принципом Ле Шательє) посиленням рушійної сили другого рівняння дисоціації.

5. Існуючі індекси оцінки здатності води до утворення накипу мають розрахунковий характер (індекс Ланжельє) або отримані обробкою великої кількості зразків поверхонь нагріву (карбонатний індекс). Методики експериментального визначення у лабораторії таких індексів (без імітування реальної водогрійної установки) відсутні.

6. Розроблено методику експериментального визначення здатності води до утворення накипу. Ймовірність накипоутворення визначається знаком зміни рН у розчині до та після нагрівання у спеціальній ємності без контакту з повітрям:

$$\Delta pH = pH_{поч} - pH_{кінц}$$

Відсутність цього контакту відповідає умовам реального водогрійного устаткування та попереджає зміну рН при видаленні CO_2 . Також, необхідною умовою є надійне попередження кисневої корозії (що

потрібно і в реальних умовах), яка призводить до збільшення рН розчину.

При такому визначенні ΔpH за знаком співпадає з індексом Ланжельє:

$\Delta pH > 0$ – можливе утворення накипу (дисоціація за другим рівнянням з утворенням карбонатів);

$\Delta pH < 0$ – утворення накипу малоїмовірне (дисоціація за першим рівнянням з утворенням CO_2).

7. Величина ΔpH співпадає з індексом Ланжельє за смислом, коли $\Delta pH = 0$ – вода стабільна. За нашою термінологією – дисоціація гідрокарбонатів у воді не відбувається при даній температурі. Фактично, нами розроблено методику експериментального визначення рН насичення (при $\Delta pH = 0$) яке в індексі Ланжельє та інших (Різнара, Паккоріуса) визначається розрахунком. Окрім цього, розроблена методика може застосовуватись при температурах до $180\text{ }^\circ\text{C}$ і вище із застосуванням автоклава.

8. Розроблена методика підтверджена значеннями ΔpH води (термостатованої при температурах $40\text{-}80\text{ }^\circ\text{C}$) яка попередньо була нагріта у контакт з повітрям до 60 (імітує воду в охолоджувальних системах – рН менше 8) та $100\text{ }^\circ\text{C}$ (імітує воду з гарантованою накипоутворюючою здатністю, рН близько 9):

- отримані від'ємні значення ΔpH (утворення накипу малоїмовірне) при обробці води у першому

випадку, що відповідає відсутності накипу у реальних установках;

- отримані додатні значення ΔpH у другому випадку (можливе накипоутворення), що відповідає фактичним даним при використанні такої води у водогрійних системах.

Суттєво, що при зменшенні рН на $0,1$ ще не утворюється осад. Це свідчить про високу чутливість запропонованого методу визначення потенціалу утворення карбонату кальцію.

ЛІТЕРАТУРА

1. Шкроб М.С., Вихрев В.Ф. Водоподготовка. – М.-Л.: Энергия, 1966. – 416с.
2. Концевой А.Л., Концевой С.А. Углекислотное равновесие и воднохимический режим охладительных систем // Энергетика и электрификация. – 2004. - №9. – С. 8-10.
3. Концевой А.Л., Концевой С.А. Нормирование основных показателей качества сетевой воды// Энергетика и электрификация. – 2005. - №8. – С. 6-9.
4. Mook, W.G., 2006, Introduction to Isotope Hydrology: Stable and Radioactive isotopes of Hydrogen Oxygen and Carbon: Taylor & Francis Group, London, Great Britain, 226 p.

УДК 536.46

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ

СТОЛЯРЕНКО Г.С., ВЯЗОВИК В.Н., ВОДЯНИК О.В., МАРЦИНИШИН Ю.Д., ГОНЧАР С.Н.

Черкасский государственный технологический университет

Приведены теоретические основы процессу горения. Наведены результаты исследований з электрокаталитической интенсификации горения з використанням різних видів електричного розряду.

Приведены теоретические основы процесса горения. Представлены результаты исследований с электрокаталитической интенсификации горения с использованием разных видов электрического разряда.

Theoretical bases of process of burning are resulted. The results of researches are resulted from electro-catalytic intensification of burning from vikoristanniyam of different types of elek of richnogo digit.

Существующая теория гетерогенного катализа базируется на понятии "термическая энергия активации". Эта величина для протекания конкретной газовой реакции отображает необходимость получения системой (Газ - Газ) энергии для преодоления определенного энергетического барьера. Внесение в зону повышенной температуры катализатора (система Газ - Газ - Твердое) изменяет реакционную способность системы, что приводит к необходимости преодоления нескольких энергий активации по стадиям катализа, алгебраическая сумма которых значительно (при правильном выборе катализатора) ниже энергии активации газовой реакции (Газ - Газ). Использование катализатора, таким образом, дает возможность интенсифицировать процесс. Но для протекания реакции в системе с катализатором (например,

для газовой, экзотермической, обратимой реакции) необходимо повышение температуры до определенного (достаточно высокого) уровня - "температуры зажигания" катализатора. В большинстве случаев повышение температуры энергетически невыгодно и экономически не целесообразно. Практически, во всех существующих процессах основным путем достижения реакционноспособного уровня является температура. Активация химических процессов возможна также с использованием ультрафиолетового излучения, плазмохимических процессов, газовых разрядов.

Поэтому нами была поставлена задача: изучить и разработать аппаратуру и метод электрокатализа – частичной замены термической энергии активации на электронно-ионную активацию его в зону электрического

разряда. Электрокаталитический процесс заключается в обработке газа, который находится в зоне электрического разряда. В качестве электрического разряда используется как тихий (барьерный), так и газовый разряд. При этом преодоление энергии активации осуществляется за счет следующих актов: синтеза и гашения кислородсодержащих радикалов; получения энергетически возбужденных и реакционноспособных атомов и молекул за счет потока свободных электронов; волнового влияния разряда на систему в зоне катализатора; ультрафиолетового облучения; термического влияния тихого разряда.

При проведении газовой химической реакции процесса горения на катализаторе в зоне барьерного разряда интенсификация процесса осуществляется по нескольким направлениям:

- изменяется окислительная способность системы из-за того, что в качестве окислителя помимо кислорода

используется радикал HO^\bullet и молекулы озона, а при повышении парциального давления воды - кислородсодержащие радикалы HO^\bullet , HO_2^\bullet , RO^\bullet , RO_2^\bullet ;

- молекулы реагента под воздействием высокого напряжения, потока избыточных электронов, ультрафиолетового облучения и т.д. превращаются в энергетически возбужденные атомы, ионы или ион-радикалы;

- окисление таких реагентов кислородом, озоном и радикалами, протекает спонтанно или при минимуме энергетических затрат;

- компенсация энергетических тепловых расходов возможна за счет повышения температуры системы в зоне разряда, то есть, без использования громоздких теплообменников и котлов-утилизаторов.

Влияние частоты разряда, оптимизация работы стримеров, влияние температуры на выход химической реакции определяется экспериментально по каждой системе.

При электрокаталитической активации при горения ($\text{C}_n\text{H}_m - \text{N}_2 - \text{O}_2$) достигается снижение энергии активации эндотермической составляющей первой стадии горения - разложения углеводородов на углеводородный радикал и протон. Как показали исследования снижение энергозатрат на первую стадию термодеструкции углеводородов топлива приводит к увеличению выделения тепла на целевой теплоносителе, что, в свою очередь, приводит к существенной экономии топлива (15-25 %) [1].

Достижение высоких показателей электрокатализа связано с направленным поиском материала диэлектрика, лазерной обработкой поверхности диэлектрика, изучением разных конструкций озонаторов, как реакторов тихого разряда, изучением условий синтеза высоких концентраций кислородсодержащих радикалов, предпламенной подготовки топлива для топливно-воздушных смесей.

Процесс горения твердого топлива из-за сложного строения и состава угля весьма сложен и неоднороден. Первыми загораются богатые водородом несорбирующиеся органические летучие вещества. В дальнейшем, разогретая пламенем летучих веществ, загорается твердая масса - инертная часть топлива - кокс. Его горение разделяется на две стадии. Сначала вокруг частицы топлива из-за низкого содержания кислорода образуется продукт неполного сгорания - оксид углерода (II). Затем этот газ соединяется с кислородом воздуха и образует продукт полного сгорания - оксид углерода (IV). Горение кокса и дожигание оксида

углерода (II) продолжается после выгорания летучих веществ.

Эти химические преобразования совершаются с различной скоростью и поэтому протекают не одновременно.

Согласно литературным данным, у всех котлов горение заканчивается в нижней части топочной камеры, и в середине топочного объема в газах наблюдается низкая концентрация негоревших частиц. В верхней части топки имеет место медленное догорание, обусловленное наличием в топочных газах небольшого количества кислорода, а также тем, что в этой части топочного пространства отдельные струи газов медленно перемешиваются между собой.

Для более полного сгорания угля необходимо, чтобы все компоненты топлива загорались одновременно и горели с одинаковой скоростью. Достичь этого возможно, только в случае сближения скоростей. Необходимо, чтобы вокруг каждой твердой частицы имелось достаточное количество кислорода, а окислительная способность дутья была повышена за счет синтеза кислородсодержащих радикалов. Если в топливоздушном потоке обеспечивается одновременное воспламенение находящихся в различных фазах компонентов угля, то кислород воздуха будет равномерно израсходован на горение всех компонентов топлива. Таким образом удастся избежать дефицита кислорода при горении угольной частицы.

Отсюда следует, что все компоненты топлива должны загораться в сравнительно узкой зоне воспламенения.

Это возможно только в случае электрокатализа - одновременного введения разряда и катализатора в предпламенную зону.

Присутствие радикального дутья снижает разницу энергий активации первичных эндотермических процессов, расширяет зону воспламенения и нивелирует скорости горения различных компонентов твердого топлива, что приводит к снижению недожога.

Исходя из всего вышесказанного, следует, что предлагаемый способ интенсификации горения твердого топлива, суть которого заключается в использовании озон-радикальных каталитических процессов, должен привести к более полному сгоранию топлива при минимизации коэффициента избытка воздуха. В зоне электроразряда на катализаторе образуются молекулы озона (который в $10^2 - 10^3$ раз активнее как окислитель по сравнению с молекулярным кислородом), а так же атомы и радикалы O ,

HO_2^\bullet , HO^\bullet , RO^\bullet , RO_2^\bullet (активность которых в $10^3 - 10^4$ раз выше, чем у озона). Такое дутье в свою очередь инициирует дополнительные цепи горения топлива, что приведет к более полному выгоранию угля.

Оптимизация горения твердого топлива.

Эксперименты по оптимизации горения твердого топлива (каменного угля) проводились на установке, которая состоит из: камеры сгорания с разрядным устройством; термостата; источника питания разрядного промежутка и компрессора. Разрядное устройство представляет собой комплект сетчатых электродов с нанесенным на них катализатором. Электроды помещены в керамическую трубку камеры сгорания. Камера сгорания помещена в электротермостат, с помощью которого воспламеняется уголь. Воздух, который перед соприкосновением с углем проходил через электроды, подавали снизу в камеру сгорания.

Исследования проводили с углем, частицы которого имели размер около 0,25-2,00 мм. В камеру сгорания

загружали 1 кг угля, который поджигали с помощью электротермостата. После воспламенения электротермостат отключали. Выход тепла определяли по нагреву постоянного количества воды. Замер температуры воды производили через каждые 2 минуты, время окончания горения угля определялось по $\Delta t=0$. Суммарное время подъема температуры воды принимали за время выгорания порции угля максимальной температура до которой проводили нагрев была 90°C. При более высоких температурах начинался процесс локального кипения, при котором возможны большие ошибки в определении количества тепла из-за протекания процесса фазового перехода. Время выгорания угля для навески 1 кг зависит от количества подаваемого воздуха и колеблется от 40 до 50 минут.

Уголь сжигали без включения разрядного устройства (холостой опыт) и с включением разрядного устройства, до полного сгорания угля.

При сжигании угля в зоне с разрядом наблюдается ускоренный нагрев воды, что свидетельствует о выделении большего количества тепла, чем при холостом опыте. На приведенных кривых видно три области: область установления равномерного процесса горения (начало кривых от 0 до 2-3 минут), область равномерного горения угля (прямолинейный участок в середине кривой от 2-3 до 16 минут) и область затухания процесса горения (после 16 минуты). Для расчета энергетического изменения эффективности сгорания выбирали участок равномерного горения. Удельная мощность выделения тепла при холостом опыте достигает 112565 Вт/кг, тогда как при использовании разряда достигает 153842 Вт/кг, что больше на 26,8 % и в свою очередь снижает расход топлива на ту же величину. Расход электроэнергии на создании разряда 3-5 % от избытка энергии.

Определена степень выгорания угля при проведении обоих экспериментов. Для этого была определена зольность угля и степень выгорания угля при горении без разряда и с разрядом. Степень выгорания угля при

холостом опыте составляет $72 \pm 2\%$ (что соответствует котлам имеющим топку с цельной решеткой); степень выгорания угля при использовании разряда достигает 89 %. Увеличение степени выгорания составила в среднем 17,45 %.

При использовании данного метода оптимизации процесса горения твердого топлива наблюдается снижение содержания оксида углерода (II) в дымовых газах на 60-80 %, оксидов азота до 40 %, альдегидов и бен-а-пиренов до 40-55%, сажи до 60%. В связи с возможностью работать при коэффициенте избытка воздуха меньше 1,17-1,19 объем отходящих газов снижается на 5-15% [1].

Таким образом, предлагаемый способ интенсификации процесса горения приводит к более полному выгоранию твердого топлива и повышению КПД котла.

Оптимизация процесса горения газообразного топлива. Эксперименты по оптимизации процесса горения газообразного топлива проводились на стендовой и пилотной установках. Для предотвращения снижения активности катализатора, катализатор был выведен из зоны горения.

Проводили эксперименты, как с чистым газообразным топливом, так и с добавлением в газообразное топливо различных присадок. В качестве топлива использовались метан и пропан-бутановая смесь. Пропан-бутановая смесь имеет сравнительно мягкие условия электроконтакта. Методика эксперимента по определению влияния разряда аналогична.

Засекали время нагрева определенного объема воды от начальной (температуры 8-20°C) до 98°C. Объем воды составлял в циркуляционной системе 1000 дм³, напряжение в зоне генерирования радикалов от 5 до 11 кВ. Каждый эксперимент повторяли минимум 3 раза до воспроизведения результатов. Исследования проводили при времени пребывания газа (τ) в зоне реакции 0,036, 0,018, 0,014 секунды. Результаты исследований представлены в табл.1.

Таблица 1 – Результаты исследования оптимизации горения газообразного топлива

№ п.п	Условия	Начальная температура воды, °C	Объем воды, см ³	Время нагрева воды, с	Напряжение обработки, кВ													
					5		6		7		8		9		10		11	
					Время, с	Экономия, %	Время, с	Экономия, %	Время, с	Экономия, %	Время, с	Экономия, %	Время, с	Экономия, %	Время, с	Экономия, %	Время, с	Экономия, %
1	без H ₂ O $\tau = 0,014c$	20,5	100	364	340	6,6	311	14,6	323	11,2	328	10	328	10	-	-	-	-
2	з H ₂ O $\tau = 0,014c$	20,5	100	326	328	0	309	5,2	320	2	326	0	-	-	-	-	-	-
3	без H ₂ O $\tau = 0,018c$	20,5	100	433	405	6,5	370	14,5	385	11,1	390	10	381	12	424	2	376	13
4	з H ₂ O $\tau = 0,018c$	19,5	100	400	361	9,8	381	4,8	400	0	385	3,8	390	2,5	360	10	379	5,3
5	з CO ₂ $\tau = 0,018c$	20	100	490	444	9,4	425	13,3	451	8	443	9,6	434	11,4	441	10	447	8,8
6	з H ₂ O $\tau = 0,018c$	11,5	50	172	-	-	162	5,8	161	6,4	163	5,2	171	0,6	169	1,7	-	-
7	з H ₂ O $\tau = 0,036c$	11,5	50	216	-	-	200	7,4	192	11,1	203	6	216	0	216	0	-	-

Как видно из табл. 1 наибольшая экономия достигается при использовании чистого газообразного топлива без добавления к нему примесей. Экономия топлива при этом достигается 14,6% при напряжении 6 кВ.

При добавлении к топливу паров воды наблюдается значительное уменьшение экономии топлива - 5,2% при одних и тех же условиях. При добавлении к топливу углекислого газа достигается экономия топлива - 13,3% при напряжении 6 кВ. При одновременном добавлении к топливу паров воды и углекислого газа (моделирование условий дымовых газов) наблюдается увеличение расхода горючего.

Все сказанное объясняется тем, что при добавлении к топливу примесей инициирует протекание разнообразных побочных реакций, которые уменьшают выход радикала CH_3^\bullet , что в свою очередь уменьшает эффект от интенсификации процесса горения.

На интенсификацию процесса горения существенно влияет напряжение разряда. Наибольшая экономия топлива достигается при напряжении $6 \pm 0,5$ кВ. Повышение напряжения сопряжено с ростом концентрации алкильных радикалов, что приводит к ассимиляции кислородсодержащих радикалов и снижению эффекта электрокатализа. Понижение напряжения невозможно из-за затухания барьерного разряда.

На интенсификацию процесса горения влияет время пребывания в зоне разряда. Как видно с табл. 1 наиболее оптимальное время пребывания в зоне разряда составляет 0,018 секунды. Повышение времени пребывания в зоне разряда газового потока выше 0,018 с снижает эффект от интенсификации горения; а при времени пребывания в зоне разряда 0,036 секунды эффект исчезает за счет инициирования реакции ассимиляции углеводородных радикалов. При уменьшении времени пребывания газового потока в зоне разряда ниже 0,0018 с наблюдается дефицит синтезируемых алкильных радикалов, что в свою очередь так же снижает эффект от интенсификации горения.

На рис. 1 представлены результаты исследований с использованием электродов с покрытием и без.

Как видно с рис. 1 при использовании электродов без напыления наблюдается постепенное увеличение температуры воды при одном и том же времени. При использовании электродов с напылением разница температур значительно выше, чем при использовании электродов без напыления.

Обработка газообразного топлива электрокаталитическим методом позволяет достичь экономии топлива до 15-16% без нанесения покрытий на электрод, и 25-28% - при нанесении на электрод покрытия. Кроме того использование покрытий

позволяет значительно уменьшить размеры контактных аппаратов для электрокаталитической активации газообразного топлива.

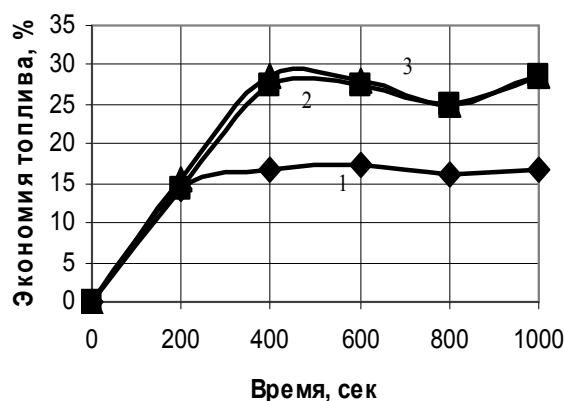


Рисунок 1 – Зависимость экономии топлива от времени пребывания в зоне разряда газового потока при разных видах электродов

1 – электроды без напыления; 2 – электроды с напылением (Al_2O_3 +катализатор); 3 – электроды с напылением Al_2O_3

Потребляемая мощность для приведенных опытов в среднем составляет $5-6 \cdot 10^{-3}$ Вт, что не превышает 5-10% от количества дополнительной энергии, которая была получена в результате электрокаталитической интенсификации процесса горения.

Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что проведение каталитических процессов в зоне электрического разряда позволяет заменить термическую энергию активации на электронно-ионизационную за счет использования озono-радикальных каталитических процессов. Применительно к процессам горения это позволяет снизить расход твердого топлива на 26% и повысить степень выгорания твердого топлива на 17%; экономия газообразного топлива составляет 15-28%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Столяренко Г.С., Вязовик В.Н., Водяник О.В., Марцинишин Ю.Д. Электрокаталитическая интенсификация горения твердого и газообразного топлива// Вісник ЧДТУ – 2008 - №1 – с.165-169.

ЗАСТОСУВАННЯ ЯВИЩА КАВІТАЦІЇ І КАВІТАЦІЙНОГО РЕАКТОРУ ДЛЯ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ ПРОЦЕСІВ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

ЮЩЕНКО С.Л., СТОЛЯРЕНКО Г.С., МИСЛЮК Є.В.

Черкаський державний технологічний університет

Розроблено та досліджено кавітаційний реактор, призначений для інтенсифікації фізико-хімічних та хімічних процесів хімічної технології. Проведено дослідження процесу отримання біодизелю з рослинної олії та метилового спирту за допомогою даного реактора. Отримано залежності характеристик реакційної суміші від часу проведення процесу. Встановлено оптимальні параметри режиму роботи кавітаційного реактора для процесу синтезу біодизелю.

Разработан и исследован кавитационный реактор, предназначенный для интенсификации физико-химических и химических процессов химической технологии. Проведены исследования процесса получения биодизеля из растительного масла и метилового спирта при помощи данного реактора. Получены зависимости характеристик реакционной смеси от времени проведения процесса. Определены оптимальные параметры режима работы кавитационного реактора для процесса синтеза биодизеля

It is developed and investigated a cavitations reactor intended for an intensification of chemical processes of chemical technology. Researches of process of reception of a biodiesel engine from vegetable oil and methanol are carried out by means of the given reactor. Dependences of characteristics of a reactionary mix on time of realization of process are received. Optimum parameters of a mode of operation cavitations reactor for process of synthesis of a biodiesel engine are determined

Однією із важливих проблем хімічної технології є інтенсифікація фізико-хімічних процесів, оскільки при їхній низькій швидкості зростають капітальні витрати на створення технологічних схем, та витрати сировини і енергоресурсів при їхній роботі.

Було поставлено задачу прискорення фізико-хімічних перетворень у гетерофазному середовищі за рахунок використання явища кавітації в кавітаційному реакторі.

Явище кавітації широко відоме в літературі. Воно часто використовується в техніці та технологіях для проведення та прискорення різних процесів: диспергування, змішування та нагрівання речовин, очистки поверхонь, теплогенерації та ін. [1]

Завдяки кавітації в гетерофазній суміші двох рідин, або рідкої та твердої фази відбувається інтенсивне та ретельне їх змішування, швидке нагрівання (найбільш інтенсивне в зоні кавітаційної бульбашки) та максимальне диспергування фаз. При цьому максимально прискорюються масообмінні процеси та швидкості хімічних реакцій (особливо для високомолекулярних сполук).

Розроблено кавітаційний реактор що виконаний у вигляді резервуару, насоса для перекачування рідини і кавітаційного пристрою. Кавітаційний пристрій являє собою трубу, обладнану на вході прискорюючою завиткою що зумовлює вихровий потік рідин, а на виході звуженою ділянкою з вібраційною пластиною. Труба має довжину, яка дорівнює близько десяти її діаметрів. Прискорююча завитка має вигляд циліндричної порожнини, всередині якої розташована спіралеподібна спрямовуюча, з вхідним патрубком інжекційного типу, що розташований по дотичній до порожнини. По центру прискорюючої завитки є основний вихід у трубу, та додатковий байпасний вихід. Труба має звужену ділянку з отвором. Перед отвором симетрично осі труби вмонтована вібраційна пластина,

що виконує роль камертона, з метою вібрування і швидкого гальмування вихрового потоку [2].

Попередньо кавітаційний реактор був успішно досліджений як кавітаційний теплогенератор.

Реактор призначений для проведення хімічних перетворень в емульсіях та суспензіях (при достатньому диспергуванні твердої фази, та легкому перекачуванні рідини).

Нами було створено та досліджено стендову кавітаційну установку продуктивністю – 8 дм³ за один цикл (рис.1).

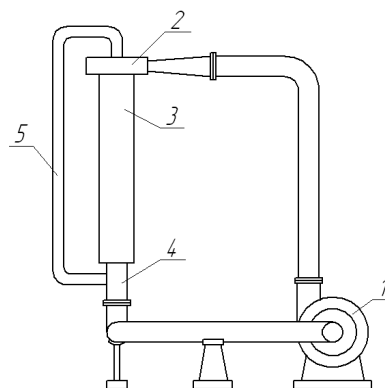


Рисунок 1 – Стендова кавітаційна установка

1 – насос; 2 – прискорююча завитка; 3 – центральна труба звужена ділянкою з отвором та вібраційною пластиною; 4 - 5 – байпасна труба

Робота даної установки відбувається наступним чином: насос (1) перекачує рідину по контуру через кавітаційний пристрій. Спочатку рідина подається в прискорюючу завитку (2), швидко прискорюється та закручується у вихровому русі, розділяючись на два

потоки. Основний потік потрапляє в трубу (3), де переміщується по гвинтовій спіралі біля стінок труби до протилежного кінця, що закінчується звуженою ділянкою з отвором та вібраційною пластиною (4). Інший потік рідини потрапляє у байпасну трубу (5), і в нижній звуженій ділянці з'єднується з основним потоком. В результаті швидкої зміни руху рідини в кавітаційному пристрої відбуваються різкі місцеві перепади тиску, які викликають явище кавітації.

За допомогою даної стендової установки досліджувалася інтенсифікація процесу синтезу біодизелю за рахунок явища кавітації.

Біодизель отримують із рослинної олії та одноатомного спирту (як правило метилового) за рахунок реакції переестерифікації під дією каталізатору (KOH, або NaOH). При цьому реакційна маса спочатку складається з двох рідких фаз – олії та спирту, далі стає гомогенною, після чого поступово знову розділяється на дві фази – гліциринову та естерну. При утворенні гліциринової фази, в ній концентрується основна кількість метилового спирту та продуктів неповного перетворення олії (в основному моногліцириди жирних кислот), та майже весь каталізатор, за рахунок чого ступінь перетворення досягає 95 – 98 %. Проте швидкість реакції на останній стадії лімітується дифузійною продуктів неповного перетворення з естерну фази у гліциринову, яка ускладнюється їхньою великою молекулярною масою. Тому час проведення процесу отримання біодизелю суттєво залежить від ступеню диспергування реакційної суміші [3].

При проведенні процесу реакційна суміш ретельно переміщується, максимально диспергується і нагрівається за рахунок кавітації. Крім того кавітація викликає розрив молекулярних зв'язків, а також утворення вуглеводневих радикалів. Все це сприяє швидкому проходженню реакції переестерифікації, та збільшенню ступеня перетворення.

При синтезі біодизелю в установку завантажується до 8 л реакційної суміші, що складається із стехіометричних кількостей рослинної олії та спиртового розчину каталізатору (метиловий спирт та KOH).

При дослідженні процесу синтезу біодизелю за допомогою кавітаційного реактора було отримано залежності: ступеню перетворення, температури реакційної маси та об'ємного вмісту гліциринової фракції від часу.

Вимірювання температури здійснювалося термопарою, вмонтованою в установку. Для визначення ступеню перетворення та об'ємного вмісту гліциринової фракції, через певні проміжки часу відбиралися проби реакційної маси. Об'ємний вміст гліциринової фази визначався після відстоювання та розділення реакційної маси. При цьому визначався загальний об'єм реакційної маси (проби), та об'єм гліциринової фази, після чого вираховувався її об'ємний вміст. Ступінь перетворення визначався за виділенням гліцирином. Для цього проводилася екстракція гліцирину з проби біодизелю водою, та подальше визначення вмісту гліцирину у екстракті титрометричним методом за методикою наведеною в літературі [4].

Було проведено дві серії дослідів: перший при початковій температурі 20°C, другий при початковій

температурі 40°C. Експериментальні дані наведено у таблицях 1 та 2.

Таблиця 1 – Дані залежності ступеню перетворення від часу (дослід 1)

№ п/п	Час, хв	Температура рідини, що нагрівається (об'єм 8 дм ³), °C	Ступінь перетворення v, %	Об'ємний вміст гліциринової фази
1	5	50	80	22
2	10	60	95	23
3	15	67	96	23
4	20	74	97	24
5	25	80	98	25
6	30	82	98	25
7	35	83,5	99	34
8	40	84,1	98	32
9	45	84,2	98	41
10	50	84,1	98	52

Таблиця 2 – Дані залежності ступеню перетворення від часу (дослід 2)

№ п/п	Час, хв	Температура рідини, що нагрівається (об'єм 8 дм ³), °C	Ступінь перетворення v, %	Об'ємний вміст гліциринової фази v, %
1	5	24	60	25
2	10	29	80	25
3	15	35	90	25
4	20	40	96	25
5	25	45	97	22
6	30	50	98	25
7	35	55	98	22
8	40	59	98	21
9	45	62	98	24
10	50	65	98	27

На рисунку 2 наведено залежність ступеню перетворення олії у біодизель від часу.

Як видно із рисунку 2, ступінь перетворення олії у біодизель вище 95% досягається у першому досліді за 20 хв., у другому досліді за 10 хв. Для порівняння без кавітації та при нагріванні реакційної маси до 60°C (дослідження синтезу біодизелю в лабораторних умовах), даний ступінь перетворення досягається за 80 хв.

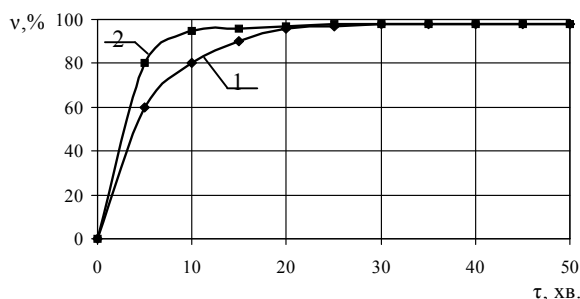


Рисунок 2 – Залежність ступінь перетворення від часу для першої та другої серії дослідів
1 – для першої серії дослідів; 2 – для другої серії дослідів

На рисунку 3 наведено залежність зміни температури реакційної маси від часу. На рисунку 4 наведено залежність зміни об'ємного вмісту гліцеринової фази від часу.

З рисунків видно, що при підвищенні температури реакційної маси вище 60 – 70°C (при тривалому проведенні процесу у реакторі) починає різко зростати об'єм гліцеринової фази (за рахунок утворення калієвих або натрієвих солей жирних кислот в результаті реакції омилення). Тому довго проводити реакцію, та нагрівати реакційну масу вище 70°C не рекомендується.

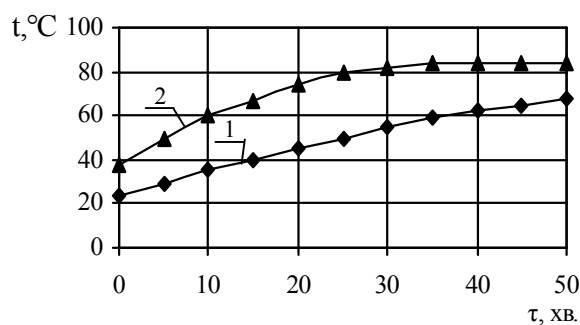


Рисунок 3 – Залежність зміни температури реакційної маси від часу
1 – для першої серії дослідів; 2 – для другої серії дослідів

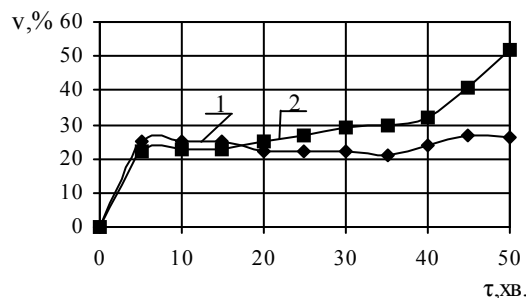


Рисунок 4 – Залежність об'ємного вмісту гліцеринової фази від часу

1 – для першої серії дослідів; 2 – для другої серії дослідів

Наведені вище дані досліджень показують, що використання явища кавітації у кавітаційному реакторі при проведенні процесу отримання біодизелю, значно скорочує час досягнення максимального перетворення олії у біодизель, тобто скорочує тривалість проведення процесу. Це дозволяє значно зменшити металоємкість технологічної схеми. Крім того, кавітація викликає додаткове нагрівання реакційної маси, що в свою чергу дозволяє знизити енергозатрати виробництва.

Перспективним є дослідження використання явища кавітації взагалі, та даного методу зокрема для інтенсифікації хімічних та фізико-хімічних процесів у гетерофазних сумішах рідина – тверда фаза, наприклад при відлужуванні цінних компонентів із твердих відходів різних підприємств: шлаків, пустої породи, та ін.

Дослідний зразок у вигляді пілотної установки виготовлений і випробуваний в Черкаському державному технологічному університеті.

ЛІТЕРАТУРА

1. И. Пирсол Кавитация. Пер. с англ. под ред. проф. Л.А.Епштейна. - М.: "МИР", 1975. – 94 с.
2. Патент України № 19495, С 10 L 1/00, F 24 H 4/00. Установка для одержання біопалива для дизелів / Столяренко Г.С., Мислюк Є.В. Опубл. 15.12.2006, Бюл.№12.
3. Біопалива (технології, машини і обладнання) /В.О. Дубровін, М.О.Корчемний, І.П.Масло, О. Шептицький, А. Рожковський, З. Пасторек, А. Гжибек, П. Євич, Т. Амон, В.В.Криворучко. – К.: ЦТІ "Енергетика і електрифікація", 2004. — 256 с.
4. Полюдек-Фабини Р., Бейрих Т. – Органический анализ : Пер. С нем. – Л.: "Химия", 1981. – 560 с.