

УДК 537.523.3:662.7

## СПОСОБИ АКТИВАЦІЇ МОЛЕКУЛ-РЕАГЕНТІВ РЕАКЦІЇ ГОРІННЯ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ПАЛИВНИХ УСТАНОВОК

Ковалишин Б.М., к.т.н.,

Червінський Л.С., д.т.н.

*Національний університет біоресурсів і природокористування України*

Тел.: (044) 527-87-35

**Анотація** – теоретично та експериментально обґрунтовано використання електроактивації молекул-реагентів реакції горіння для підвищення енергоефективності паливних установок на вуглеводневому паливі. Отримані експериментальні результати спалювання електроактивованих пропан-бутанової суміші і природного газу в повітрі показали відмінності в ефективності цього методу для обох видів газоподібного вуглеводневого палива. Менша ефективність спалювання активованого природного газу в активованому повітрі порівняно з електроактивованими пропан-бутановою сумішшю і повітрям пояснюється ступенем поляризованості молекул-реагентів.

**Ключові слова** – енергоефективність, паливо, молекула, активація, електричне поле, висока напруженість, поляризація.

*Постановка проблеми.* Питання економії енергоносіїв актуальні і своєчасні. В наш час вони пов'язані з прогнозованим швидким вичерпанням запасів природних вуглеводневих палив [1,2] і підвищеною конкуренцією за володіння цими ресурсами. Так як повністю відмовитись від традиційних енергоносіїв неможливо, тому важливим є подовження термінів їх використання. Подовження термінів використання вугілля, нафти і природного газу важливе з трьох причин: перша – отримання часу для проведення досліджень для обґрунтування принципово нових енергогенеруючих технологій та обладнання; друга – збільшення термінів використання невідновлюваних енергоносіїв в хімічній і харчовій промисловості; третя – зменшення шкідливих викидів в навколишнє середовище.

Одним із шляхів зменшення споживання традиційних невідновлюваних енергоносіїв є їх заміна нетрадиційними та альтернативними джерелами енергії. Розвиток нетрадиційної та альтернативної енерге-

тики поки що стримується інерційністю суб'єктів господарювання та економічними чинниками. За даними 2010 року на сонячну і вітрову енергетику припадало біля 0,1 % загального енергетичного балансу України [3]. Дещо вищими є показники використання нетрадиційних енергоресурсів – біологічної сировини, потужностей малої гідроенергетики, геотермальної енергетики, шахтного метану та енергії довкілля (на них припадає приблизно 5 % енергобалансу країни).

Отже, основними джерелами енергії на сьогодні залишаються традиційні невідновлювані енергетичні ресурси. Тому підвищення ефективності їх використання ще тривалий час буде актуальним як економічним, екологічним так і соціальним питанням.

В сучасних енергогенеруючих паливних технологіях в основному здійснюється первинне перетворення будь-якого виду первинної енергії у теплову. Теплова енергія в основному отримується в результаті спалювання традиційних і переважної більшості нетрадиційних енергоносіїв в окислювальному газовому середовищі. Тому, при використанні енергоносіїв для теплогенерації важливим завданням є оптимізація протікання окислювально-відновних хімічних реакцій.

*Аналіз останніх досліджень.* За основу у вирішенні проблеми підвищення енергоефективності паливних установок прийняли основне положення теорії хімічної кінетики – закон Арреніуса [4,5]. Цей закон зв'язує константу швидкості реакції  $k$  з енергією активації ( $E_A$ ) і температурою, і записується у вигляді

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

де  $k_0$  – передекспоненційний множник (константа);

$R$  – газова стала, рівна 1,987 кал/град·моль;

$T$  – температура в градусах шкали Кельвіна;

$e$  – основа натуральних логарифмів.

Закон Арреніуса характеризує можливість і швидкість протікання хімічних реакцій між молекулами-реагентами. За Арреніусом, хімічні реакції можливі лише між активованими атомами чи молекулами. Тому, способам активації молекул слід приділити підвищену увагу.

Теоретичне дослідження можливих процесів активації молекул-реагентів екзотермічної реакції горіння [6] показало можливість їх практичної реалізації.

*Формулювання мети статті.* Теоретичне та експериментальне обґрунтування застосування нерівномірного електричного поля високої напруженості для підвищення енергоефективності паливних установок на газоподібному вуглеводневому паливі.

*Основна частина.* Шляхом перетворення закону Арреніуса отримали формулу для визначення енергії термоактивації

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

За виразом (2) енергія активації прямо пропорційно залежить від абсолютної температури. Термоактивація молекул є наслідком початкового штучного підвищення температури. В ході окислювально-відновної екзотермічної реакції горіння термоактивація молекул-реагентів здійснюється за рахунок частини теплової енергії, що виділяється її проходженні. Основною ж метою спалювання будь-якого виду палива є отримання якомога більшої теплопродуктивності. Так як частина теплової енергії витрачається на активацію молекул-реагентів реакції горіння, то недобирається частина вихідного продукту, заради якого іде процес спалювання. Цілком логічно замінити теплову енергію, що витрачається на активацію молекул, які беруть участь у реакції горіння, іншим видом енергії. Це, на нашу думку, призведе до підвищення енергоефективності паливних установок.

Активацію атомів і молекул – реагентів хімічних реакцій можна пояснити, виходячи з теорії зіткнень. За цією теорією, найбільша імовірність активації атомів і молекул спостерігається при непружних зіткненнях між ними або з іншими частинками [6].

До частинок, які здійснюють непружні зіткнення з молекулами і атомами і можуть перевести останні в активований (збуджений) стан, можна віднести: фотони; електрони; позитивні і негативні іони; поляризовані молекули; частинки, які придбали енергію за рахунок теплового руху; частинки, які придбали енергію за рахунок дії на них ультразвуку та інших чинників.

Електрони, іони і поляризовані молекули можуть набувати активуючої енергії у зовнішніх магнітному та електричному полях.

Активація молекул в магнітному полі високої напруженості полягає у наданні іонам в газі чи рідині певної кінетичної енергії. Цієї енергії повинно бути достатньо для того, щоб при непружному зіткненні з ними молекули переходили на вищий енергетичний рівень і набували властивості вступати в реакцію з іншими активованими молекулами.

Теоретично доведено підвищення енергоефективності паливних установок через дію на компоненти реакції горіння електричним полем високої напруженості [7,8]. Активацію молекул-реагентів найбільш доцільно проводити у нерівномірному електричному полі високої напруженості [9].

При аналізі ефективності паливних установок важливе значення має урахування виду палива, що застосовується для термогенерації. Різні види палива мають різні фізичні, хімічні і теплові характеристики. Основні паливні характеристики низькомолекулярних газоподібних алканів приведені в таблиці 1 [10].

Таблиця 1– Основні паливні характеристики низькомолекулярних газоподібних алканів

Газ	Формули реакцій з киснем	Густина, кг/м <sup>3</sup>	Теплота згоряння, МДж/м <sup>3</sup>		Витрата повітря для спалювання, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	Температура займання, °С
			Вища	Нижча		
Метан	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,71	38,82	35,9	9,52	545
Етан	$\text{C}_2\text{H}_6 + 3,5\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1,359	70,3	64,4	16,66	530
Пропан	$\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 = 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	2,02	101,2	93,2	23,8	504
Бутан	$\text{C}_4\text{H}_{10} + 6,5\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$	2,68	133,8	123,6	30,94	430

З таблиці видно, що збільшення молекулярної маси газоподібних вуглеводнів, прямо пропорційно пов'язане з основними їх характеристиками – густиною, теплопродуктивністю і питомою витратою повітря (кисню) для спалювання. В той же час спостерігається обернено пропорційна залежність між молекулярною масою і температурою займання (спалаху). Ця обернено пропорційна залежність може бути пояснена, на нашу думку, будовою молекул вказаних вуглеводнів та величиною їх поляризованості.

Поляризація молекул полягає у розподілі в просторі спільної електронної хмари. Якщо має місце s-зв'язок двохатомної молекули з однаковими атомами, то електронна хмара розподіляється симетрично відносно ядер обох атомів [11]. Такий ковалентний зв'язок носить назву гомеоплярного або неполярного. При утворенні в молекулі зв'язку між атомами різних елементів заряд електронної хмари розподіляється між атомами асиметрично, тобто утворюється гетерополярний зв'язок.

Під впливом зовнішнього електромагнітного поля абополя сусідніх атомів проходить зміщення густини електронної хмари. Цей процес називається поляризацією молекул. Поляризовані молекули мають електронні хмари з різною просторовою густиною заряду. Полярність молекулярних зв'язків залежить від їх довжини і різниці електронегативностей атомів, які утворюють зв'язок. Чим більше ця різниця, тим більша полярність молекул. Полярні молекули, які містять два рівних за величиною заряди протилежного знаку, що розташовані на певній відстані один від одного, називаються диполями. Диполі характеризуються дипольними моментами. Дипольний момент молекули є векторною величиною і дорівнює векторній сумі всіх дипольних моментів окремих зв'язків і неподілених електронних пар в молекулі. Чисельно дипольний момент розраховується за добутком величини заряду на відстань між центрами протилежних зарядів. Дипольний момент вимірюється у дебаях ( $D$ );  $1D = 3,33 \cdot 10^{-30}$  Кл·м. Для більшості молекул з простими ковалентними зв'язками величина дипольного момен-

ту знаходиться в межах  $2...4 D$ .

Загальна поляризованість молекули має три складові: атомну, електронну та орієнтаційну

$$P = P_{ат} + P_{ел} + P_{ор} \quad (3)$$

У формулі (3)  $P_{ат}$  характеризує зміщення атомних ядер у бік негативного кінця диполя,  $P_{ел}$  – зміщення електронів до позитивного полюсу диполя, а  $P_{ор}$  характеризує орієнтацію молекул в електричному полі. Орієнтаційна складова  $P_{ор}$  суттєво зменшується з підвищенням температури і тому нею можна знехтувати.

Величину загальної поляризованості можна визначити за формулою Клаузіуса-Мосотті

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha \quad (4)$$

де  $\varepsilon$  – відносна діелектрична проникність речовини;

$M$  – молекулярна маса речовини ( $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$ );

$\rho$  – густина речовини ( $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ );

$N_A$  – число Авогадро ( $6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ ),

$\alpha$  – поляризованість молекули ( $\text{см}^3$ ).

Якщо речовина складається з декількох компонентів з поляризованостями  $\alpha_i$  та об'ємними концентраціями  $N_i$ , формула Клаузіуса-Мосотті запишеться у вигляді

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4}{3} \pi [N_1 \alpha_1 + N_2 \alpha_2 + \dots + N_k \alpha_k] \quad (5)$$

Поляризованість  $P$  багатоконпонентної речовини можна визначити за формулою

$$P = \frac{4M}{3\rho} \pi [N_1 \alpha_1 + N_2 \alpha_2 + \dots + N_k \alpha_k] \quad (6)$$

Поляризованість, як міра поляризації молекули, залежить від рухливості електронів. Так,  $p$ -електрони більш рухливі, ніж  $s$ -електрони. Тому молекули з  $\pi$ -зв'язком легше піддаються поляризації, ніж молекули з  $\sigma$ -зв'язком.

Чим більша ступінь полярності (несиметричності) молекул, тим більше вони піддаються впливу зовнішнього електричного поля, набувають в цьому полі відповідної кінетичної енергії і при непружних зіткненнях легше піддаються активації. І чим ближча будова молекули до уніполярної, тим важче вона активується зовнішніми енергетичними чинниками.

Експериментальні дослідження електроактивації молекул-реагентів реакції горіння пропану і природного газу в повітрі показали можливість практичної реалізації пропонованого способу в паливних

установках різних типів для газоподібних вуглеводневих енергоносіїв [12].

Проведено три серії експериментів спалювання пропан-бутанової суміші і природного газу в повітрі. У всіх експериментах ефективність електроактивації компонентів реакції горіння оцінювалась за перевищенням часу ( $\Delta t$ ) нагрівання води без активації компонентів реакції горіння над часом її нагрівання при їх активації. Повторність всіх експериментів трикратна.

В першій серії експериментальних досліджень 1,0 л води нагрівався від 20 °С до 40 °С. Імпульси електричного поля змінювались в діапазоні частот 0÷140 Гц.

В другій і третій серіях експериментів досліджувався вплив електроактивації молекул-реагентів реакції горіння при спалюванні пропану і природного газу в повітрі. В обох експериментах імпульси електричного поля досліджувались в діапазоні частот 0÷200 Гц. Ефективність дії імпульсного електричного поля різної частоти при спалюванні пропану і природного газу оцінювалась за часом нагрівання 0,7 л води від 20 до 40 °С.

Результати найбільш ефективних варіантів кожного експерименту приведені на рис.1.

Результати першого і другого експериментів подібні і показують, що найбільша ефективність спалювання пропану в повітрі (зменшення часу нагрівання води, порівняно з контролем, склало 26,0-27,0%) спостерігається при електроактивації обох компонентів реакції горіння імпульсами високої напруженості з частотою 100÷120 Гц.

Результати третього експерименту показують, що внесок в загальну ефективність реакції горіння активованого природного газу був незначним. Можна також зробити висновок про те, що активація лише повітря дає ефект подібний до ефекту при активації газу і повітря одночасно (зменшення часу нагрівання води, порівняно з контролем, було на рівні 15,0%). Тобто параметри активуючого електричного поля не дозволили провести активацію молекул метану як основної складової природного газу. Вміст метану в природному газі складає 89÷98% [13]. Тому, необхідно продовжити дослідження дії нерівномірного електричного поля високої напруженості на молекули-реагенти реакції горіння природного газу в повітрі.

З нашої точки зору, різниця в ступені електроактивації молекул пропану і метану полягає у величині поляризованості і будові молекул.

Просторова будова молекули метану  $\text{CH}_4$  має тетраедричну форму з валентними кутами Н-С-Н рівними 109°28'. Молекула метану є симетричною, а значить неполяризованою. Симетричність молекули

метану обумовлює її стійкість до переведення електронів на енергетичні рівні збудження.

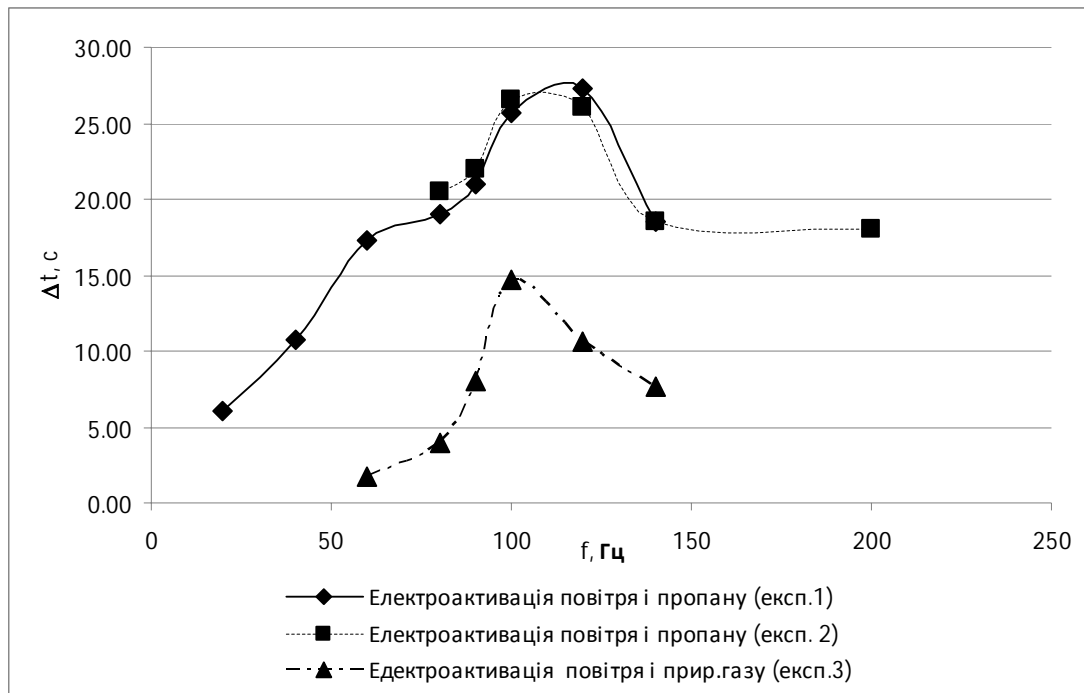


Рис. 1. Залежність скорочення часу нагрівання води від частоти електричних імпульсів високої напруженості.

Просторова будова молекули пропану  $C_3H_8$  має зигзагоподібну форму і несиметричний розподіл електронних орбіталей. А це дозволяє з меншими енергетичними затратами переводити молекули пропану на рівні збудження.

*Висновки.* 1. Ефективність паливних установок на газоподібному вуглеводневому паливі може бути підвищена через електроактивацію молекул-реактивів реакції горіння в нерівномірному електричному полі високої напруженості.

2. Електроактивація нерівномірним електричним полем високої напруженості при частоті 100...120 Гц пропан-бутанової суміші і повітря призводить до зменшення часу нагрівання води на 19,0...22,1%.

3. При спалюванні активованого пропану в активованому повітрі відмічено аддитивний ефект впливу на ефективність процесу горіння.

4. Електроактивація нерівномірним електричним полем високої напруженості при частоті 100 Гц природного газу і повітря призводить до зменшення часу нагрівання на 12,0%. Електроактивація тільки повітря зменшує час нагріву на 11,1%. Так як  $NP_{0,05}=2,46$ , то це свідчить про несуттєвість відмінностей між варіантом електроактивації повітря і варіантом електроактивації повітря і природного газу.

5. Різницю в ефективності активації нерівномірним електричним полем високої напруженості пропан-бутанової суміші і природного газу можна пояснити відмінностями у величині поляризованостей молекул пропану-бутану і метану.

#### Література

1. *Гуков Я.С.* Використання відновлюваних джерел енергії в сільському господарстві (наукова доповідь) / *Я.С. Гуков.* – Глеваха: ННЦ „ІМЕСГ”, 2005.–24 с.

2. Енергетичний менеджмент: навчальний посібник / [*А.В.Праховник, В.П. Розен, О.В. Разумовський та ін.*].– К.: Київ. Нот. ф-ка, 1999. – 184 с.

3. Перспективи енергозабезпечення України в контексті світових тенденцій / [*Н.Г. Земляний, А.З. Дорошкевич, Т.В. Рязова та ін.*]. – Дніпропетровськ: НІСД, 2008. – 208 с.

4. Физическая химия / под ред. *К.С. Краснова.* - М. : Высшая школа, 2001. – Кн. 1. – 512 с; кн. 2. – 319 с.

5. *Ейрінг Г.* Основы химической кинетики / *Г.Ейрінг, С.Г.Лин, С.М.Лин.*– М.: Мир, 1983. – 528 с.

6. *Стромберг А.Г.* Физическая химия / *А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко.* – М.: Высшая школа, 2001. – 530 с.

7. *Ковалишин Б.М.* Обґрунтування підвищення енергоефективності паливних установок через активацію молекул–реагентів реакції горіння / *Б.М.Ковалишин* // Праці ТДАТУ. – Мелітополь, 2012. – Вип.12, т.2. – С.157-164.

8. *Ковалишин Б.М.* Підвищення енергоефективності паливних установок через активацію молекул-реагентів реакції горіння / *Б.М. Ковалишин.* – Наукові вісті НТУУ "КПІ", 2011. – №1.– С.136-139.

9. *Капцов Н.А.* Электроника / *Н.А. Капцов.* – М.: «Гостехиздат», 1954. – 470 с.

10. Мала гірнича енциклопедія. В 3-х т. / За ред. *В.С. Білецького.* – Донецьк: Донбас, 2004. – 620 с.

11. *Бретшнайдер Ст.* Свойства газов и жидкостей. Инженерные методы расчета/ *Ст. Бретшнайдер.* – М.-Л.: Химия, 1966.–538 с.

12. *Ковалишин Б.М.* Застосування електричного поля високої напруги для підвищення енергоефективності паливних установок / *Б.М. Ковалишин* // Науковий вісник НУБіП України. Техніка та енергетика в АПК.– К.: 2011. –Вип. 161. – С.27-32.

13. ГОСТ 30319.2-96. Газ природный. Методы расчета физических свойств. Определение коэффициента сжимаемости. – Изд. офіц. – [Дата введения 1997-07-01]. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1998. – 71 с.



## **СПОСОБЫ АКТИВАЦИИ МОЛЕКУЛ-РЕАГЕНТОВ ГОРЕНИЯ РЕАКЦИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТОПЛИВНЫХ УСТАНОВОК**

Ковалышин Б.М., Червинский Л.С.

### *Аннотация*

Теоретически и экспериментально обосновано использование электроактивации молекул-реагентов реакции горения для повышения энергоэффективности топливных установок на углеводородном топливе. Полученные экспериментальные результаты сжигания электроактивированные пропан-бутановой смеси и природного газа в воздухе показали различия в эффективности этого метода для обоих видов газообразного углеводородного топлива. Меньшая эффективность сжигания активированного газа в активированном воздухе по сравнению с электроактивированные пропан-бутановой смесью и воздухом объясняется степенью поляризуемости молекул-реагентов.

## **THE METHODS OF MOLECULES REAGENT ACTIVATING OF THE COMBUSTION REACTION TO IMPROVE EFFICIENCY OF FUEL EQUIPMENTS**

B. Kovalyshyn, L. Chervinski

### *Summary*

The using of electrical activation of molecules reagents of the combustion of fuel for energy efficiency installations on hydrocarbon fuels is proved theoretically and experimentally. The experimental results of the burning of electrically activated propane-butane mixtures and natural gas in the air showed differences in the efficiency of this method for both types of gaseous hydrocarbon fuels. The lower burning efficiency of activated natural gas in the activated air compared to the activated propane-butane mixture and air explained by the degree polarization of molecules reagents.