

УДК 620.92:66.045.3:624.131.6.

М.О.Будько (Національний технічний університет України "КПІ", Київ),
Г.М.Забарний, докт.техн.наук (Ін-т відновлюваної енергетики НАН України, Київ)

Математична модель теплопереносу в реакторі переестерифікації рослинних олій у біодизпаливо періодичної дії

Запропоновано математичну модель теплопереносу в реакторі переестерифікації рослинних олій у біодизпаливо періодичної дії. Модель являє собою рівняння теплопровідності з внутрішніми джерелами енергії. Показано, яким чином можливо задавати інтенсивність внутрішніх джерел енергії при математичному моделюванні теплопереносу в реакторі переестерифікації. Висвітлено принципи схематизації реального процесу теплопереносу до процесу, що описується запропонованою математичною моделлю.

Предложена математическая модель теплопереноса в реакторе переэстерификации растительных масел в биодизтопливо периодического действия. Модель представляет собой уравнение теплопроводности с внутренними источниками энергии. Показано, каким образом возможно задавать интенсивность внутренних источников энергии при математическом моделировании теплопереноса в реакторе переэстерификации. Освещены принципы схематизации реального процесса теплопереноса к процессу, который описывается предложенной математической моделью.

Для забезпечення високої ефективності процесу перетворення рослинних олій у біодизпаливо в реакторі переестерифікації потрібно створити певний температурний режим. Для визначення цього режиму необхідно проаналізувати характер розподілу по об'єму та динаміку зміни у часі температури реагуючої суміші. Це можливо зробити при наявності відповідної математичної моделі процесу теплопереносу, що має місце в реакторі переестерифікації рослинних олій. На жаль, на даний час авторам не відомі роботи, в яких наведена математична модель процесу теплопереносу саме в реакторі переестерифікації рослинних олій. Тому метою даної роботи є розробка принципів схематизації реального процесу теплопереносу в реакторі переестерифікації рослинних олій та створення на основі проведеної схематизації математичної моделі процесу теплопереносу в даному реакторі.

Для створення математичної моделі процесу теплопереносу в реакторі переестерифікації рослинних олій схематизуємо реальний процес теплопереносу до наступної розрахункової моделі:

1. Реактор переестерифікації є хімічним реактором циліндричної форми, в якому здійснюється лише одна реакція переестерифікації рос-

линної олій у біодизпаливо при певній оптимальній температурі. Циліндр є необмеженим зверху і знизу і має радіус R . Таким чином теплообмінні процеси, що мають місце на верхній та нижній границі реактора, не впливають на поле температури в його середині.

2. Реакція переестерифікації рослинних олій є екзотермічною реакцією, тобто реакцією, що проходить із виділенням теплоти і здійснюється без зміни у часі об'єму реагуючої суміші.

3. Реактор переестерифікації є реактором ідеального змішування періодичної дії, в який одночасно завантажуються вихідні компоненти (рослинна олія, спирт і каталізатор) з однаковою температурою T_0 (рис. 1). Ідеальне змішування передбачає те, що в будь-який момент часу концентрація компонентів реакції однакова в усьому об'ємі реактора і змінюється лише в часі по мірі проходження реакції. Вказане дозволяє прийняти рівномірний по об'єму реактора розподіл джерел теплоти, яка виділяється при реакції.

4. Не враховуються процеси конвективно-кондуктивного тепломасопереносу, що мають місце в об'ємі реактора при механічному перемішуванні реагуючої суміші, тобто нехтується впливом на процес механічної мішалки.

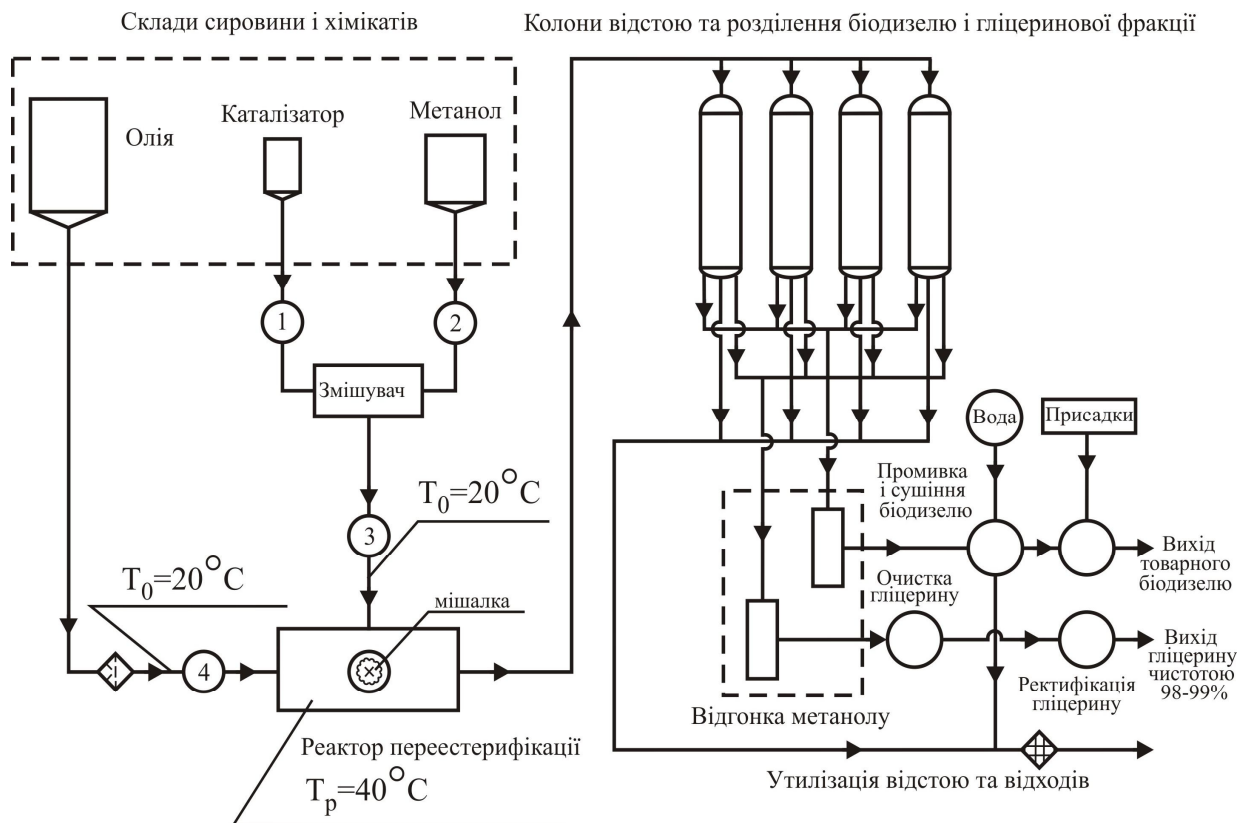


Рис. 1. Технологічна схема виробництва біодизелю: 1-4 – дозуючі пристрої.

5. Хімічний склад вихідної сировини (рослинної олії), спирту та розчину каталізатора постійний.

6. В момент завантаження реактора t_0 температура всіх компонентів реагуючої суміші однакова по всьому об'єму реактора і дорівнює T_0 .

7. Конструкція реактора переестерифікації рослинних олій у біодизпаливо передбачає підігрів реагуючої суміші за допомогою теплообмінників, які підтримують на його стінці постійну протягом усього процесу температуру T_{cm} (рис. 2).

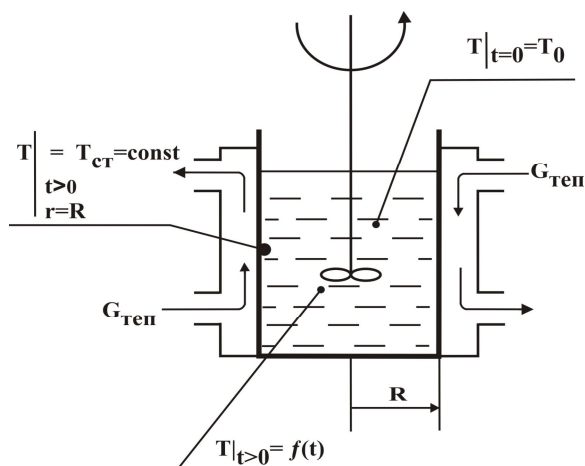


Рис. 2. Крайові умови математичної моделі.

Тому при моделюванні процесу теплопереносу згідно із запропонованою математичною моделлю задаються граничні умови першого роду:

$$\left. \begin{aligned} T &= T_{cm} = const. \\ r &= R \\ t &> t_0 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

8. Теплофізичні параметри реагуючої суміші (коефіцієнт теплопровідності, коефіцієнт температуропровідності, густина, теплоємність) постійні протягом усього процесу переестерифікації.

Враховуючи вищенаведені припущення, отримаємо математичну модель процесу переестерифікації рослинної олії у біодизпаливо. Для цього скористаємося першим законом термодинаміки, який встановлює принцип еквівалентності теплоти і роботи. Тоді на основі цього принципу для довільного об'єму реагуючої у реакторі переестерифікації суміші V можна записати наступне рівняння балансу енергії за інтервал часу t :

$$G dt + L dt = \rho dU + \rho d \left(\frac{v^2}{2} \right), \quad (2)$$

де G – кількість теплоти, що підводиться або відводиться з даного об'єму через поверхню F за одиницю часу; L – робота, що здійснюється зовнішніми силами над одиницею об'єму за одиницю часу; ρ – густина реагуючої суміші; U – внутрішня енергія реагуючої суміші; v – швидкість примусового руху реагуючої суміші. Для реактора періодичної дії згідно вищезазначених припущень швидкість примусового руху реагуючої суміші дорівнює нулю.

Для кожного із додатків рівняння (2) можна записати:

- Кількість теплоти G , яка підводиться або відводиться з об'єму, що розглядається. Для кількості теплоти, що підводиться або відводиться з даного об'єму за одиницю часу, можна записати:

$$\int_V G dV + \int_F q_n dF = \int_V q_{\text{дж}} dV, \quad (3)$$

де q_n – проекція вектора q щільності теплового потоку на зовнішню нормаль до поверхні F виділеного об'єму реагуючої суміші; $q_{\text{дж}}$ – інтенсивність тепловиділення внутрішніх джерел теплоти.

Як відомо [1–3], згідно теореми Гаусса-Остроградського між проекцією q_n вектора q щільності теплового потоку через поверхню F , що обмежує даний об'єм V , та дивергенцією цього вектора існує зв'язок у вигляді:

$$\int_F q_n dF = \int_V \text{div } q dV. \quad (4)$$

Підставляючи теорему (4) у вираз (3), отримуємо:

$$\int_V G dV + \int_V \text{div } q dV = \int_V q_{\text{дж}} dV, \quad (5)$$

$$\text{звідки } G = q_{\text{дж}} - \text{div } q. \quad (6)$$

- Робота L , що здійснюється зовнішніми силами над виділеним об'ємом. Прийmemo, що в даному процесі теплопереносу витрати енергії на деформацію виділеного об'єму, пов'язані зі зміною його температури, дуже малі в порівнянні з витратами на зміну внутрішньої енергії [2]. Тому цей процес проходить без зміни об'єму, і механічна робота $L dt$ дорівнює нулю.

- Внутрішня енергія реагуючої суміші dU . Як показано в роботі [1], внутрішня енергія пов'язана з ентальпією таким співвідношенням:

$$i = U + PV, \quad (7)$$

де i – ентальпія; U – внутрішня енергія; P – тиск; V – питомий об'єм.

Тоді для внутрішньої енергії реагуючої суміші з урахуванням того, що диференціал частки дорівнює:

$$d\left(\frac{P}{\rho}\right) = \frac{\rho dP - P d\rho}{\rho^2} = \frac{dP}{\rho} - \frac{P d\rho}{\rho^2} = \frac{dP}{\rho} - \rho^{-2} P d\rho, \quad (8)$$

для постійного об'єму маємо:

$$dU = di - d(PV) = di - d\left(\frac{P}{\rho}\right) = di - \frac{dP}{\rho} + \rho^{-2} P d\rho. \quad (9)$$

Далі, підставивши рівняння (6) та (9) у рівняння балансу енергії (2), отримуємо:

$$q_{\text{дж}} - \text{div } q = \rho \frac{di}{dt} - \frac{dP}{dt} + \frac{P}{\rho} \frac{d\rho}{dt} + \rho \frac{d\left(\frac{v^2}{2}\right)}{dt}, \quad (10)$$

$$\text{де } \text{div } q = \frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z}. \quad (11)$$

Вважаючи, що у відповідності з законом Фур'є:

$$q_x = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}; \quad q_y = -\lambda \frac{\partial T}{\partial y}; \quad q_z = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z}, \quad (12)$$

для прийнятого вище постійного значення коефіцієнта теплопровідності реагуючої суміші маємо:

$$\text{div } q = -\lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) = -\lambda \nabla^2 T, \quad (13)$$

де $\nabla^2 T$ – оператор Лапласа в декартовій системі координат.

Рівняння (10) з урахуванням отриманого виразу для $\text{div } q$ матиме вигляд:

$$q_{\text{дж}} + \lambda \nabla^2 T = \rho \frac{di}{dt} - \frac{dP}{dt} + \frac{P}{\rho} \frac{d\rho}{dt} + \rho \frac{d\left(\frac{v^2}{2}\right)}{dt}. \quad (14)$$

Для прийнятих вище умов проходження процесу теплопереносу в реакторі переестерифікації рослинних олій у біодизпаливо примусовий рух реагуючої суміші відсутній, а зміною тиску можна знехтувати. Тоді диференціальне рівняння балансу енергії (2) з урахуванням співвідношення (14) прийме такий вигляд:

$$q_{\text{дж}} + \lambda \nabla^2 T = \rho \frac{di}{dt}. \quad (15)$$

Підставивши у вираз (15) $di = c_p dT$, отримуємо рівняння теплопереносу у вигляді:

$$q_{\text{дж}} + \lambda \nabla^2 T = \rho c_p \frac{dT}{dt}, \quad (16)$$

або $\frac{dT}{dt} = a \nabla^2 T + \frac{q_{\text{дж}}}{\rho c_p},$

де $a = \lambda / \rho c_p$ – коефіцієнт температуропровідності реагуючої суміші; c_p – масова теплоємність при постійному тиску; λ та ρ – коефіцієнт теплопровідності та густина реагуючої суміші.

Відмітимо, що похідна $\frac{dT}{dt}$ є субстанціональною похідною, бо вона складається з локальної та конвективної частинних похідних. Для даних умов процесу теплопереносу в реакторі переестерифікації конвективною складовою субстанціональної похідної можна знехтувати, бо прогрівання реагуючої суміші за прийнятих умов буде рівномірним як по довжині, так і по висоті реактора. Тоді $c_p = c$ (де c – масова теплоємність), а рівняння (16) приймає наступний вигляд:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \nabla^2 T + \frac{q_{\text{дж}}}{\rho c}. \quad (17)$$

Враховуючи симетричність процесу теплопереносу в реакторі переестерифікації періодичної дії циліндричної форми (його ідентичність по координаті Z), остаточно математичну модель теплопереносу в середині реактора переестерифікації запишемо у вигляді одновимірного рівняння теплопровідності в циліндричних координатах з урахуванням рівномірно розподілених джерел енергії:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{q_{\text{дж}}}{\rho c}. \quad (18)$$

Крайові умови:

$$\left. \begin{aligned} T \Big|_{r=R} &= T_{cm} = \text{const}; \\ T \Big|_{t=t_0} &= T_0; \\ \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} &\neq \infty. \end{aligned} \right. \quad (19)$$

Що ж стосується величини інтенсивності тепловиділення внутрішнього джерела теплоти $q_{\text{дж}}$, то для цієї величини можна записати:

- при умові постійного протягом реакції енерговиділення:

$$q_{\text{дж}} \Big|_{t > t_0} = \text{const}; \quad q_{\text{дж}} = \Delta i \cdot r_i; \quad (20)$$

- при умові врахування кінетики хімічного процесу:

$$q_{\text{дж}} \Big|_{t > t_0} = f(t^*; \varepsilon; k), \quad (21)$$

де t^* – час проходження реакції; ε – порядок реакції; k – константа швидкості реакції; r_i – середня швидкість хімічної реакції; Δi – різниця між ентальпією реагуючих речовин та продуктів реакції, тобто тепловий ефект реакції.

Як зазначено вище, реакція переестерифікації рослинної олії є екзотермічною. При її реалізації у вищеописаних умовах значення температур на стінці реактора і в реагуючій суміші будуть зближуватись і асимптотично наблизяться до T_{cm} . При цьому кількість теплоти, що буде виділятися у процесі реакції, буде пропорційна кількості речовини, що прореагувала. Тоді ступінь перетворення речовини може бути записаний у вигляді такого співвідношення:

$$\alpha = \frac{C_t}{C_0} = \frac{G_t}{\Delta i}, \quad (22)$$

де α – ступінь перетворення компонентів реакції; C_t та C_0 – концентрації реагуючої речовини в момент часу t та на початку реакції, тобто на момент t_0 ; G_t та Δi – кількість теплоти, що виділилась на момент часу t та кількість теплоти, що може взагалі виділитись у результаті реакції, тобто тепловий ефект реакції.

Як відомо [1, 4, 5] рівняння кінетики хімічної реакції n -го порядку можна записати у вигляді:

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n), \quad (23)$$

де $n = \varepsilon + 1$ – ефективний порядок реакції; t – час проходження реакції; k – константа швидкості реакції.

Кількість теплоти, що виділяється за відрізок часу t проходження реакції, дорівнює:

$$G_t = \int_0^t q_{\text{дж}} dt, \quad (24)$$

$$\text{звідки } q_{\text{дж}} = \frac{dG_t}{dt} = \frac{d}{dt} [\Delta i (1 - \exp(-kt^{(\varepsilon+1)}))]. \quad (25)$$

Диференціюючи рівняння (25), отримуємо залежність інтенсивності тепловиділення внутрішнього джерела теплоти $q_{\text{дж}}$ від часу у вигляді експоненціальної функції:

$$q_{\text{дж}} = q_0 t^\varepsilon \exp(-kt^{(\varepsilon+1)}), \quad (26)$$

де $q_0 = k(\varepsilon + 1)\Delta i$ – постійна величина для конкретної хімічної реакції, яка дорівнює добутку константи швидкості реакції k , теплового ефекту реакції Δi та величини ефективного порядку реакції $n = \varepsilon + 1$.

На жаль, при математичному моделюванні процесу теплопереносу в середині реактора переестерифікації на основі створеної математичної моделі (рівняння (18) та (19)) використання виразу (26) на даний час є проблематичним, оскільки відсутні дані стосовно порядку реакції переестерифікації та константи її швидкості. В подальшо-

му при експериментальному визначенні зазначених даних можливо отримати розв'язки рівнянь (18) та (19) при умові (26).

Висновки. 1. Показано, що математичне моделювання процесу теплопереносу в реакторі переестерифікації періодичної дії можливо здійснювати на основі рівняння теплопровідності з внутрішніми джерелами енергії.

2. Отримано формулу для визначення зміни у часі величини інтенсивності тепловиділення внутрішнього джерела теплоти реакції переестерифікації рослинних олій у біодизпаливо.

3. Запропоновано математичну модель теплопереносу в реакторі переестерифікації рослинних олій періодичної дії, яка відрізняється від існуючих наявністю спеціально отриманого аналітичного виразу для визначення зміни у часі інтенсивності тепловиділення внутрішнього джерела теплоти.

1. Чечёткин А.В., Занемовец Н.А. Теплотехника. – М.: Высшая школа, 1986. – 243 с.
2. Зарубин В.С. Инженерные методы решения задач теплопроводности. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 326 с.
3. Забарний Г.М., Кудря С.О., Новаківський Є.В. Гідрогазодинаміка. – К.: Viva-принт, 2008. – 251 с.
4. Смирнов Н.Н., Волжинский А.И. Химические реакторы в примерах и задачах. – Ленинград.: Химия, 1977. – 257 с.
5. Сороко В.Е., Вечная С.В., Попова Н.И. Основы химической технологии. – Ленинград.: Химия, 1986. – 295 с.