

ОБГРУНТУВАННЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕНЕРГОЕФЕКТИВНОСТІ ПАЛИВНИХ УСТАНОВОК ЧЕРЕЗ ФОТОАКТИВАЦІЮ МОЛЕКУЛ-РЕАГЕНТІВ РЕАКЦІЇ ГОРІННЯ

Б.М. Ковалишин, кандидат технічних наук

Проаналізовано можливість підвищення енергоефективності паливних установок за допомогою дії на молекули-реагенти реакції горіння оптичним опроміненням. Обгрунтовано основні параметри оптичного випромінювання, що переводять молекули кисню, азоту, метану і пропану у збуджений стан.

Опромінення, енергія, частота, горіння, молекула, активація.

Основним питанням розвитку економік різних країн на сучасному етапі є зменшення енергетичної складової у вартості промислової і сільськогосподарської продукції. Це пов'язано в першу чергу із термінами вичерпання розвіданих і прогнозованих запасів традиційних вуглеводневих енергоносіїв, які вимірюються кількома десятками років [2, 6]. Продовження термінів використання вугілля, нафти, природного газу та ядерного палива важливе: по-перше – для продовження часу, потрібного на проведення досліджень з обґрунтування принципово нових способів отримання енергії; по-друге – для збільшення термінів використання вуглеводневих ресурсів у хімічній і харчовій галузях; по-третє – для зменшення негативного впливу на довкілля. Активація молекул-реагентів реакції горіння є, на наш погляд, одним із перспективних способів підвищення енергоефективності паливних установок [7], що дозволить збільшити терміни використання невідновлюваних викопних вуглеводневих енергоносіїв, що свідчить про актуальність і своєчасність розв'язання цієї проблеми.

Мета досліджень – обґрунтування способу підвищення ефективності енергогенеруючих установок через використання оптичного опромінення для активації молекул-реагентів реакції горіння газоподібних вуглеводневих палив у повітрі.

Матеріали та методика досліджень. Активація молекул, які беруть участь у хімічних реакціях, може здійснюватися різними способами. До них належать: термоактивація, фотоактивація, ультразвукова активація, активація в магнітному полі, активація в електричному полі, активація швидкими електронами, активація радіоактивними частинками та ін.

В основі процесу теплогенерування лежать окислювально-відновні екзотермічні реакції горіння. Підвищення ефективності цих реакцій є основним питанням хімічної кінетики. Ефективність протікання реакцій горіння залежить від властивостей реагентів; складу, будови та внутрішньої енергії молекул і зовнішніх чинників.

Основним законом хімічної кінетики вважають закон Арреніуса [9]. Головною умовою протікання хімічних реакцій є активованість молекул-реагентів. Закон Арреніуса характеризує можливість протікання хімічних реакцій між молекулами-реагентами і пов'язує константу швидкості хімічної реакції з енергією активації (E_A):

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

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

Після логарифмування лівої і правої частин рівняння (1) отримаємо формулу:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT}. \quad (2)$$

Для зручності розрахунків, використовують не натуральні, а десяткові логарифми:

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{E_A}{4,575T}, \quad (3)$$

де число 1/4,575 – коефіцієнт переведення натуральних логарифмів у десяткові, помножений на величину R .

Енергія активації визначається за формулою:

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

За формулою (4) енергія активації молекул прямо пропорційно залежить від температури.

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

$$E_A = E_{AT} - E_{AZ} = [(\lg k_0 - \lg k) 4,575T] - Wb, \quad (5)$$

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

Із формули (5) видно, що тепла енергія активації може бути знижена за рахунок використання інших зовнішніх джерел активації молекул.

До джерел зовнішньої енергії для активації молекул-реагентів належить, наприклад, електромагнітне випромінювання або опромінення потоком заряджених частинок. У роботі [8] описано спосіб отримання молекул із заданими властивостями хімічних зв'язків при дії на них електромагнітним випромінюванням або потоком заряджених частинок. За допомогою потоку електромагнітного та інфрачервоного лазерного випромінювання досягали ініціалізації і збільшення реакційної здатності речовин [1].

Загальна енергія молекули складається з електронної, коливальної та обертальної енергії. Як правило, рух електронів, коливання та обертання молекули вважають незалежними один від одного.

Енергія ізольованої молекули

$$E_{\text{м}} \approx E_{\text{ел}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{об}} \quad , \quad (7)$$

де $E_{\text{ел}}$ – енергія руху електронів, еВ; $E_{\text{кол}}$ – енергія коливань ядер, еВ; $E_{\text{об}}$ – енергія, викликана періодичною зміною орієнтації молекули у просторі, еВ.

Співвідношення між трьома основними складовими енергії молекули визначається через відношення мас електронів та ядер атомів у молекулі [10]:

$$E_{\text{ел}} : E_{\text{кол}} : E_{\text{об}} = 1 : \sqrt{m/M} : m/M \quad , \quad (8)$$

де m – маса електрона; M – маса ядер атомів у молекулі.

Формули (7) і (8) не враховують енергію ядер атомів у молекулі та енергію поступального руху центра мас молекули. Це пов'язане з тим, що енергія поступального руху центра мас не має квантової природи, а енергія ядер викликає випромінювання у вигляді спектральних ліній надслабкої інтенсивності.

Оскільки співвідношення $m/M \approx 10^{-5} - 10^{-3}$, то $E_{\text{ел}} \gg E_{\text{кол}} \gg E_{\text{об}}$.

Доведено, що $E_{\text{ел}} \approx 1 - 10$ еВ, $E_{\text{кол}} \approx 10^{-2} - 10^{-1}$ та $E_{\text{об}} \approx 10^{-5} - 10^{-3}$ еВ. Тому у більшості випадків енергію молекули ототожнюють з енергією руху електронів.

При отриманні молекулами квантів енергії, більших за роботу виходу електрона, їх електрони можуть вийти з молекули, тобто проходить процес іонізації молекул [3].

При енергії квантів, меншій за енергію іонізації, але достатній для переведення електрона у збуджений стан, молекула або атом активуються. Активація молекули світлом (фотозбудження) проходить при непружному зіткненні молекули і кванта світла [4]. При достатній енергії кванта електромагнітного випромінювання електрони молекули переходять із стаціонарних енергетичних рівнів на рівні збудження. Для цього енергія падаючого кванта повинна бути достатньою для активації молекули – виконання переходу одного або кількох електронів на рівні збудження.

Результати досліджень. Обґрунтування застосування фотоактивації молекул-реагентів реакції горіння. Фотоактивація молекул – учасників хімічних реакцій полягає у дії на них квантами світла. Молекули переходять на більш високі енергетичні рівні збудження. Рівні збудження поділяються на резонансні (синглетні) і метастабільні (триплетні). Крім відмінностей у величині енергії, резонансні рівні від метастабільних відрізняються часом дисипації [5]. Для резонансних рівнів час дисипації становить $10^{-10} - 10^{-8}$ с. Метастабільні рівні мають час дисипації $10^{-4} - 10^{-2}$ с і більший. Часу перебування молекул-реагентів на резонансних рівнях найчастіше недостатньо для проходження між ними хімічних реакцій. Тому, на нашу думку, молекули-реагенти слід переводити на метастабільні рівні. Енергія квантів світла повинна бути достатня для переведення молекул на метастабільні рівні збудження.

Енергія кванта світла E_c розраховується за формулою

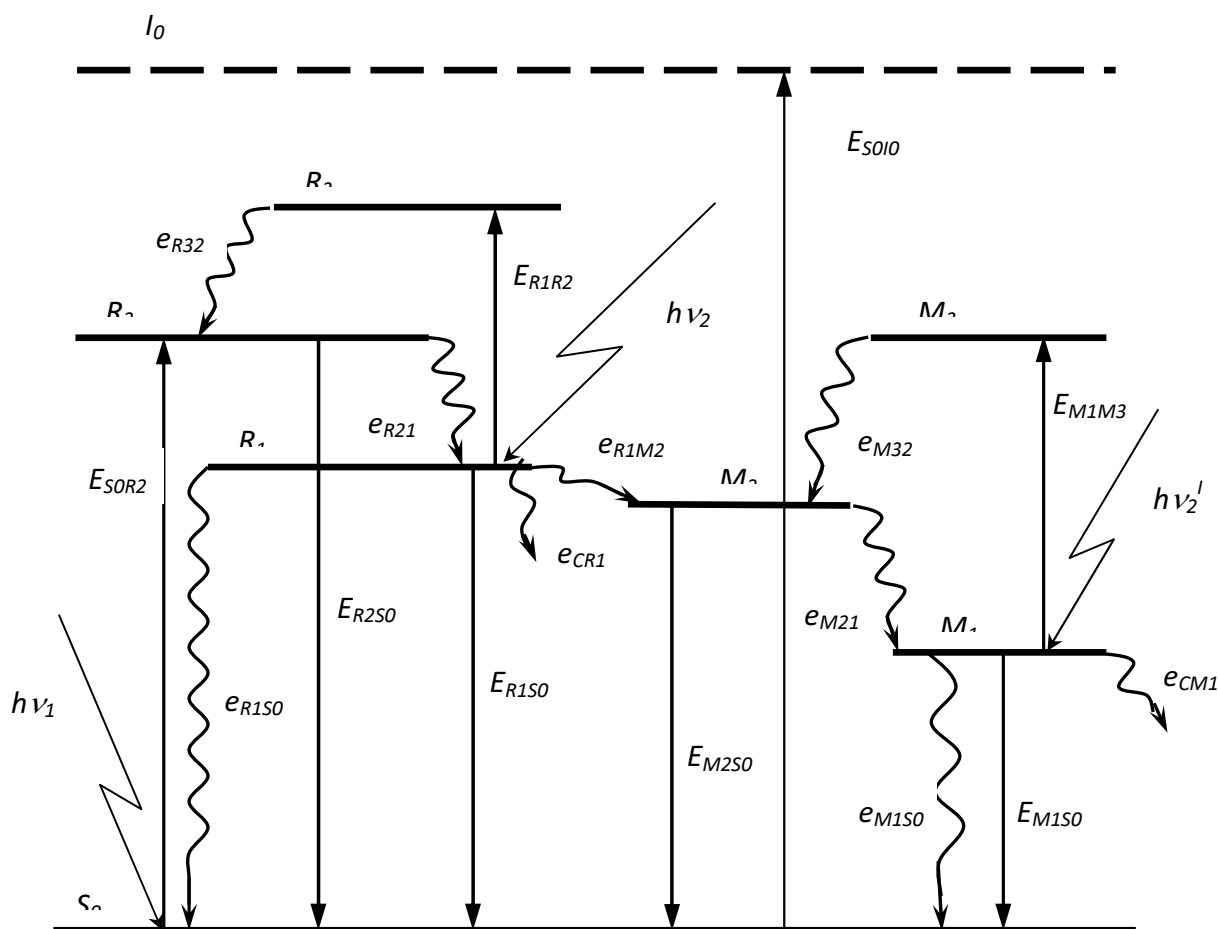
$$E_c = h_0 \nu, \quad (9)$$

де h_0 – стала Планка ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); ν – частота електромагнітної хвилі, Гц.

Можливі шляхи перетворення енергії в молекулі наведено на рисунку.

Первинна енергія надходить до молекули з квантом світлової енергії $h\nu_1$. Якщо енергія кванта рівна або більша за енергію іонізації E_{S0I0} , електрон може покинути молекулу, ставши вільним електроном і утворивши при цьому позитивний іон. При первинному акті переходу молекули на резонансний рівень R_2 витрачається енергія E_{S0R2} , яка залежить від коефіцієнта використання первинної енергії $h\nu_1$. Далі проходить дисипація молекули з переходом її на один з нижчих енергетичних рівнів кількома можливими шляхами:

- на синглетний рівень R_1 з виділенням кванта енергії e_{R21} ;
- на стабільний рівень S_0 з виділенням енергії E_{R2S0} , рівної E_{S0R2} (ідеальна дисипація);
- з R_1 на S_0 з виділенням енергії E_{R1S0} ,
- з R_1 на метастабільний рівень M_2 з виділенням кванта світла e_{R1M2} та кванта енергії e_{CR1} , що характеризує фотохімічну реакцію активованої молекули з іншою молекулою або реструктуризацію.



Діаграма енергетичних рівнів та перетворення енергії в молекулі

При енергетичній дії на молекулу двох і більше фотонів ($h\nu_2$ і $h\nu_2^1$) може бути забезпечений перехід її на більш високі енергетичні рівні, відповідно, на R_3 енергією E_{R1R3} і на M_3 – енергією E_{M1M3} . Перехід молекули на нижчі енергетичні рівні може проходити з виділенням порцій енергії, відмінних від оптичної, наприклад – e_{CR1} і e_{CM1} . Ці порції енергії можуть використовуватись на фотохімічну реакцію активованої молекули з іншою молекулою або її реструктуризацію.

Використовуючи дані [11], розрахуємо частоту електромагнітного випромінювання для активації вищезазначених молекул і занесемо результати в таблицю.

Параметри електромагнітного активуючого випромінювання

Молекула	Тип енергетичного рівня	Енергія активації			Частота світла, Гц	Довжина електромагнітної хвилі, нм
		еВ	Дж/молекула	Дж/моль		
Метан	Синглетний	11,00	$17,62 \cdot 10^{-19}$	$10,60 \cdot 10^5$	$2,65 \cdot 10^{15}$	113
	Триплетний	9,00	$14,42 \cdot 10^{-19}$	$8,68 \cdot 10^5$	$2,17 \cdot 10^{15}$	138
Пропан	Синглетний	10,00	$16,02 \cdot 10^{-19}$	$9,64 \cdot 10^5$	$2,41 \cdot 10^{15}$	124
	Триплетний	7,70	$12,34 \cdot 10^{-19}$	$7,42 \cdot 10^5$	$1,86 \cdot 10^{15}$	161
Кисень	Синглетний	9,30	$15,90 \cdot 10^{-19}$	$9,57 \cdot 10^5$	$2,24 \cdot 10^{15}$	134
	Триплетний	4,50	$7,21 \cdot 10^{-19}$	$4,34 \cdot 10^5$	$1,08 \cdot 10^{15}$	278
Азот	Синглетний	13,00	$20,83 \cdot 10^{-19}$	$12,53 \cdot 10^5$	$3,13 \cdot 10^{15}$	96
	Триплетний	7,35	$11,77 \cdot 10^{-19}$	$7,08 \cdot 10^5$	$1,77 \cdot 10^{15}$	169

Як видно із отриманих результатів, переведення молекул на синглетні рівні відбувається при їх опроміненні ультрафіолетовим вакуумним випромінюванням з довжиною хвилі в межах від 96 нм для азоту до 134 нм для кисню. В нормальних умовах отримати випромінювання з такими параметрами проблематично через його поглинання молекулами, найближчими до джерела опромінення. Без спеціальної підготовки параметрів навколишнього середовища переведення вказаних молекул на синглетні рівні недостатньо ефективне.

Переведення молекул-реагентів реакції горіння на триплетні рівні можна здійснити з меншими застереженнями, оскільки діапазон довжин хвиль, у цьому випадку, знаходиться в межах 138 – 278 нм.

Висновки

1. Ефективність паливних установок на газоподібному вуглеводневому паливі підвищується при активації молекул-реагентів реакції горіння.
2. Активацію молекул-реагентів реакції горіння можна здійснювати за допомогою квантів ультрафіолетового випромінювання.
3. Переведення молекул метану, пропану, кисню та азоту на синглетні рівні збудження проводиться опроміненням з довжиною хвилі 96 – 134 нм.

4. Переведення молекул метану, пропану, кисню та азоту на триплетні рівні збудження проводиться опроміненням з довжиною хвилі 138 – 278 нм.

Список літератури

1. Багратишвили В.Н. Многофотонные процессы в молекулах в инфракрасном лазерном поле / Багратишвили В.Н., Летохов В.С., Макаров А.А.– М.: Наука, 1988.– 245 с.
2. Енергетичний менеджмент: навч. посіб. / [А.В. Праховник, В.П. Розен, О.В. Разумовський та ін.].–К.: Київ. нотна ф-ка, 1999.–184 с.
3. Зисман Г.А. Курс общей физики. Т. III / Зисман Г.А., Тодес О.М. –М.: Наука, 1972.– 500 с.
4. Каганов И.Л. Ионные приборы / И.Л.Каганов.– М.: Энергия, 1972.– 528с.
5. Капцов Н.А. Электроника / Н.А. Капцов.– М.: Гостехиздат, 1954.– 470 с.
6. Корчемний М. Енергозбереження в агропромисловому комплексі / Корчемний М., Федорейко В., Щербань В. – Тернопіль: Підручники і посібники, 2001.– 976 с.
7. Пат. № 17392 Україна, МКП В01J 19/08/ Спосіб отримання молекул з заданими властивостями хімічних зв'язків/ Мельников В.М., Усачов А.В. (Україна)/ заявл. 27.12.1994; опубл. 15.04.1997. Бюл. №0.
8. Пат. №37572 Україна, МКП F23C 99/00/ Спосіб підвищення ефективності паливних установок на вуглеводневому паливі та пристрій для його реалізації/ Ковалишин Б.М. (Україна)/ заявл.28.07.2006; опубл. 10.12.2008. Бюл. №23.
9. Физическая химия / [под ред. К.С. Краснова].-М.: Высш. шк., 2001.– 512 с.
10. Фізика / Лопатинський І.Є., Зачек І.Р., Ільчук Г.А., Романишин Б.М. – Львів: Афіша, 2005. – 386 с.
11. http://garfield.web.cern.ch/garfield/help/garfield_41.html

Проанализирована возможность повышения энергоэффективности топливных установок посредством воздействия на молекулы реагенты реакции горения оптическим облучением. Обоснованы основные параметры оптического излучения, которые переводят молекулы кислорода, азота, метана и пропана в возбужденное состояние.

Облучение, энергия, частота, горение, молекула, активация.

The possibility of improving the fuel efficiency of plants using molecular reagents for the combustion of optical radiation. Reasonable basic parameters of optical radiation transferred molecules of oxygen, nitrogen, methane and propane in the excited state.

Irradiation, energy, frequency, burning, molecule, activation.