

ЗАСТОСУВАННЯ АКТИВАЦІЇ МОЛЕКУЛ-РЕАГЕНТІВ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ

***Л.С. Червінський, доктор технічних наук
Б.М. Ковалишин, кандидат технічних наук***

Проведено теоретичні та експериментальні дослідження з обґрунтування способів підвищення ефективності протікання хімічних окислювально-відновних реакцій за допомогою активації молекул-реагентів при їх переведенні в збуджений стан за допомогою різних енергетичних чинників.

Молекули-реагенти, енергія активації, фотосинтез, енергетичні рівні, електричне поле, частота, висока напруженість, горіння, опромінення.

Окислювально-відновні реакції є основними хімічними взаємодіями в енергетичних і масообмінних процесах утворення і трансформації органічних речовин як в неживій природі, так і при функціонуванні живих організмів. Оптимізація процесу окисно-відновних хімічних реакцій забезпечує підвищення ефективності використання світлового опромінення при фотосинтезі рослин, а також спалювання енергоносіїв в тепло-генеруючих паливних установках.

Мета досліджень – теоретичне та експериментальне обґрунтування підвищення ефективності протікання окислювально-відновних хімічних реакцій за рахунок активації молекул-реагентів від різних джерел енергії.

Матеріали та методика досліджень. Для вивчення протікання окислювально-відновних хімічних реакцій за рахунок активації молекул-реагентів необхідно виконати такі етапи робіт:

- обґрунтувати доцільність активації молекул-реагентів за їх участі в хімічних реакціях;
- визначити джерела енергії активації молекул-реагентів хімічних реакцій;
- знайти пояснення механізму активації атомів і молекул-реагентів;
- провести експериментальне дослідження щодо підтвердження розроблених теоретичних положень.

Теоретичні дослідження. Важливим питанням сучасної хімічної кінетики є вивчення залежності реакційних властивостей хімічної системи від внутрішньої енергії, будови та атомно-молекулярного складу реагентів.

Основним законом хімічної кінетики, що описує процес протікання хімічних реакцій є закон Арреніуса [11,12]. За цим законом константа швидкості реакції пов'язана з енергією активації (E_a), яка характеризує енергетичний стан молекули таким виразом:

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

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

На практиці (після логарифмування і перетворення натуральних логарифмів у десяткові) користуються залежністю:

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

Вираз (2) свідчить, що енергія активації молекул прямо пропорційно залежить від температури, тобто теплової енергії.

Пропонується робоча гіпотеза, що для активації молекул-реагентів, крім теплової (E_{AT}), можна використовувати також енергію від інших зовнішніх чинників (E_{A3}), що призводить до зменшення використовуваної для активації молекул теплової енергії до E'_{AT} . Понижену теплову енергію E'_{AT} з врахуванням ефекту дії на молекули-реагенти інших зовнішніх факторів можна отримати з формули:

$$E'_{AT} = E_{AT} - E_{A3} = [(\lg k_0 - \lg k) 4,575 T] - Wb, \quad (3)$$

де W – енергія від зовнішніх джерел, еВ; b – коефіцієнт ефективного використання зовнішньої енергії.

До відомих способів активації молекул, крім термоактивації, належать активація швидкими електронами [9], активація радіоактивними частками [1], активація у магнітному полі, ультразвукова активація, фотоактивація, активація в електричному полі та інші способи.

Відповідно до основ квантової фізики загальна енергія молекули складається з електронної, коливальної та обертальної енергій.

Стан атома чи молекули поділяють залежно від енергетичного рівня на стабільний, нестабільний і метастабільний [10,13]. У деяких джерелах нестабільні (резонансні) енергетичні рівні носять назву синглетних, а метастабільні – триплетних [2,14]. Ефективність протікання хімічних реакцій залежить від тривалості перебування молекул у збудженому стані (час дисипації). На резонансних синглетних рівнях збудження молекули перебувають до 10^{-8} – 10^{-10} с [5]. Час перебування атомів і молекул на метастабільних триплетних рівнях збудження як мінімум на кілька порядків більший ($\sim 10^{-4}$ ÷ 10^{-2} с і більше) [15].

Узагальнена діаграма енергетичних рівнів та транспорту енергії збудження в молекулі наведена на рис. 1.

При дії на молекулу квантом первинної енергії $h\nu_1$ молекула зі стаціонарного (нульового) стану S_0 при достатній інтенсивності кванта може перейти на один із збуджених резонансних – R_1, R_2, R_3 ; метастабільних – M_1, M_2, M_3 рівнів або подолати енергетичний рівень іонізації I . Як приклад розглянемо первинний акт переходу молекули на

резонансний рівень R_2 . На цей перехід витрачається енергія $E_{S_0R_2}$, яка залежить від коефіцієнта використання первинної енергії $h\nu_1$. Далі проходить дисипація енергії молекули з переходом її на нижчий енергетичний рівень кількома можливими шляхами:

- на R_1 з виділенням кванта енергії $e_{R_2R_1}$;
- на S_0 з виділенням енергії $E_{R_2S_0}$, рівної $E_{S_0R_2}$ (ідеальна дисипація);
- з R_1 на S_0 з виділенням енергії $E_{R_1S_0}$;
- з R_1 на метастабільний рівень M_2 з виділенням кванта світла $e_{R_1M_2}$ або кванта енергії e_{CR_1} , що є характеристикою фотохімічної реакції з іншою молекулою або її реструктуризації.

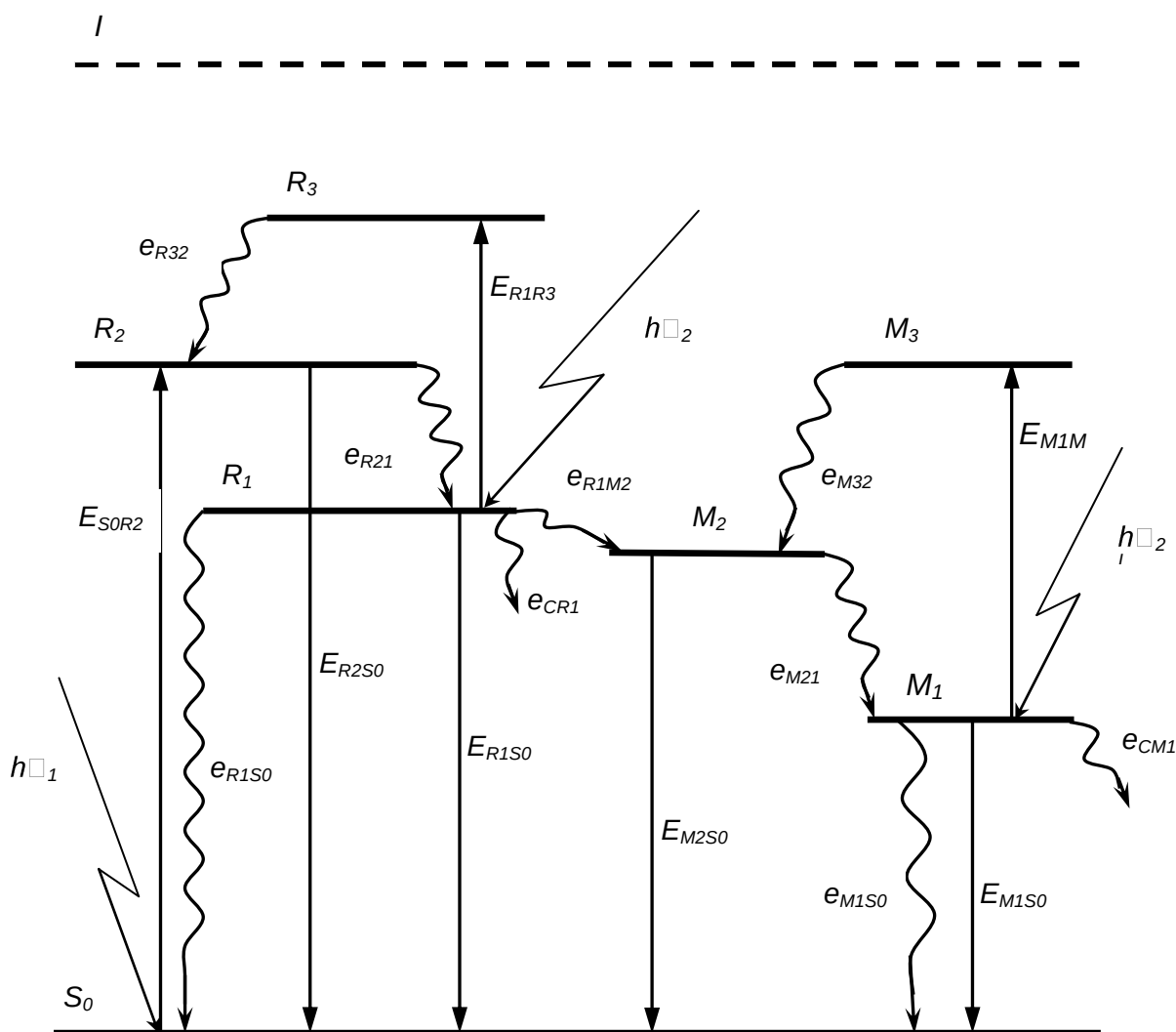


Рис. 1. Діаграма енергетичних рівнів та транспорту енергії в молекулі

Дво- і більше ступенева енергетична дія вторинних фотонів ($h\nu_2$ і $h\nu_1$) на енергетичні рівні молекули може забезпечити перехід на більш високі енергетичні рівні, відповідно на R_3 за рахунок енергії $E_{R_1R_3}$ і на M_3 – з енергією $E_{M_1M_3}$ [2]. Перехід молекули на нижчі енергетичні рівні може супроводжуватись виділенням інших видів енергії, відмінних від оптичної, – наприклад e_{CR_1} і e_{CM_1} . Ці порції енергії можуть використовуватись на стимулювання хімічних реакцій між молекулами або на їх реструктуризацію.

Фотоактивація молекул. В основі фотосинтезу лежать окислювально-відновні реакції, що запускаються при дії квантів світла на молекули хлорофілу, в яких електрони переносяться від донора (наприклад, H_2O) до акцептора (CO_2) з утворенням відновлених сполук (вуглеводнів) і виділенням O_2 .

Фотосинтез починається з того, що фотони потрапляють у молекули хлорофілу листків. Процес уловлювання енергії складається з двох етапів і здійснюється в роздільних кластерах молекул («фотосистема I» і «фотосистема II»).

Умовно весь процес фотосинтезу поділяють на три етапи: фотофізичний, фотохімічний і хімічний.

Саме на першому фотофізичному етапі фотосинтезу кванти світла поглинаються молекулами хлорофілу, які переходять у збуджений стан. При дії на молекули-реагенти квантами оптичного випромінювання вони можуть переводитися на більш високі енергетичні рівні.

Далі проходить дисипація поглинутої енергії (релаксація молекул пігментів із виділенням квантів енергії, які передаються іншим молекулам фотосистеми). На другому фотохімічному етапі відбувається розділення переданої енергії фотонів у реакційному центрі, перенесення електронів по фотосинтезному електронно-транспортному ланцюзі, що завершується синтезом аденозинтрифосфornoї кислоти АТФ і нікотинамід-аденіндинуклеотидфосфату (відновлення НАДФН).

Загалом перші два етапи називають світлозалежною стадією фотосинтезу. Третій хімічний етап відбувається вже без участі світла і включає біохімічні реакції синтезу органічних речовин з використанням енергії, накопиченої на світлозалежній стадії у вигляді АТФ. Відомо, що у світлозалежній частині процесу фотосинтезу, «світловій стадії», відбувається розщеплення молекул H_2O з утворенням протонів, електронів і атома кисню. В світловій стадії реакції утворюється основний переносник енергії АТФ, яка необхідна для фіксації CO_2 .

Враховуючи викладене, одним із шляхів підвищення ефективності фотосинтезу може бути додаткова активація процесу активації молекул-реагентів на «світловій стадії».

Проведено теоретичні дослідження з активації вуглеводневих палив і основних складових повітря оптичним випромінюванням. Використовуючи дані [15] визначено частоту оптичного електромагнітного випромінювання для активації молекул-реагентів реакції горіння (таблиця).

Параметри активації молекул газового палива та основних компонентів повітря оптичним випромінюванням

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 повітря найближчими до джерела опромінення. Без спеціальної підготовки параметрів навколишнього середовища переведення вказаних молекул на синглетні рівні практично неефективне.

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

Електроактивація молекул. Проведеними теоретичними дослідженнями доведено [6], що енергоефективність паливних установок при спалюванні вуглеводневого палива в повітрі може бути підвищена шляхом дії на компоненти реакції горіння високовольтним пульсуючим нерівномірним електричним полем високої напруженості (ВПНЕП).

Для створення високої напруженості електричного поля застосували голчасту електродну систему. Використовуючи [7] і визначивши початкові значення напруженості електричного поля E_0 (кВ/см) і напруги на електродах U_0 (кВ), отримаємо математичну модель залежності енергії активації молекул-реагентів від параметрів високовольтної голчастої активаційної системи:

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

де ρ_{II} – питомий опір повітря; r – радіус кривини вістря голчастого електрода, см; h – відстань між електродами, см.

Обмеженням для застосування формули (4) є вимога, щоб $h > 15r$.

Із формул (4) і (3) видно, що витрати теплової енергії на активацію молекул-реагентів екзотермічної реакції будуть знижені на величину енергії активації від зовнішнього джерела E_{A3} . Тому на таку ж величину

E_{A3} може бути збільшена корисна теплова енергія при спалюванні вуглеводневого або іншого виду палива.

Методика експериментальних досліджень. Експериментальні дослідження ефективності електроактивації молекул-реагентів реакції горіння полягали в оцінці ефективності спалювання пропан-бутанової суміші і природного газу в повітрі за умов додаткової активації.

Контрольним варіантом в обох експериментах були варіанти із спалюванням вуглеводневих енергоносіїв у повітрі без електроактивації.

Ефективність спалювання вуглеводневих енергоносіїв оцінювалась за часом нагрівання 1 л води від 20 °С до 40 °С. Імпульси електричного поля змінювалися в діапазоні частот (f) 0÷140 Гц. Ефективність електроактивації компонентів реакції горіння при застосуванні ВПНЕП оцінювалась за перевищенням часу (Δt) нагрівання води без активації компонентів реакції горіння над часом при їх активації. Повторність експерименту трикратна.

В одному з експериментів проведено дослідження впливу ВПНЕП окремо на повітря і пропан-бутанову суміш та одночасно на обидва компоненти.

Результати цього експерименту наведено на рис. 2.

В іншому експерименті проводилася оцінка ефективності електроактивації молекул природного газу і повітря. В одному варіанті цього експерименту проводилося дослідження активації одного тільки повітря, в другому варіанті – спільна активація повітря і природного газу.

Ефективність електроактивації оцінювалась за скороченням часу нагрівання води. Результати третього експерименту наведено на рис. 3.

Результати досліджень. Отримані в першому досліді експериментальні результати показують, що електроактивація компонентів реакції горіння пропану в повітрі, порівняно з контролем, суттєво скорочує час нагрівання води практично у всіх варіантах. Розрахована $HP_{0,05}=4,33$. При електроактивації повітря в полі високої напруги на частоті 80 і 100 Гц спостерігається зменшення витрати палива на 8,6 %. Електроактивація пропану в полі високої напруги з частотою 80 Гц дозволила нагріти воду у вказаних межах температури при витраті палива на 11,3 % меншій, ніж у контролі. Найбільший позитивний ефект (зменшення витрати палива на 21,5÷22,0 %) спостерігається при дії на обидва компоненти реакції горіння високовольтним пульсуючим нерівномірним електричним полем з частотою 100÷120 Гц. В останньому варіанті першої серії дослідів можна відмітити здійснення принципу суперпозиції активації щодо сумісного впливу компонентів реакції горіння.

За результатами експериментів видно, що активація високовольтними імпульсами природного газу і повітря скорочує час нагрівання води в обох варіантах дослідження. При активації повітря високовольтними імпульсами з частотою 100 Гц час нагрівання води скорочується на 11,1 %. При спільній активації пропану і повітря скорочення часу нагрівання води склало 12,0 %.

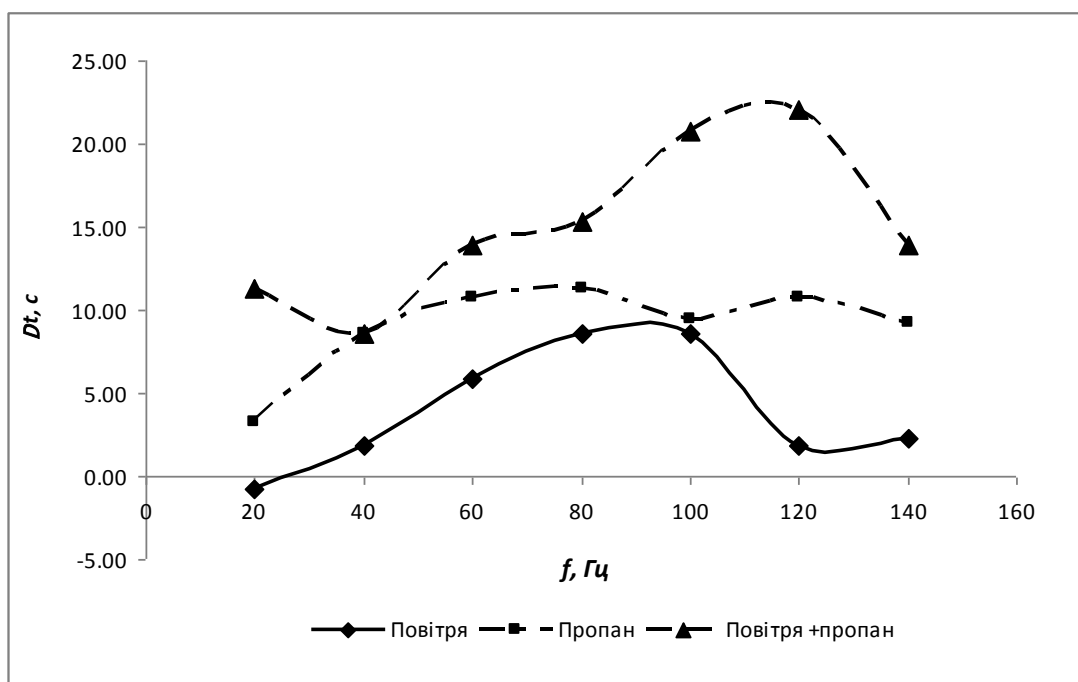


Рис. 2. Зниження тривалості нагрівання води від частоти імпульсів при електроактивації пропану і повітря

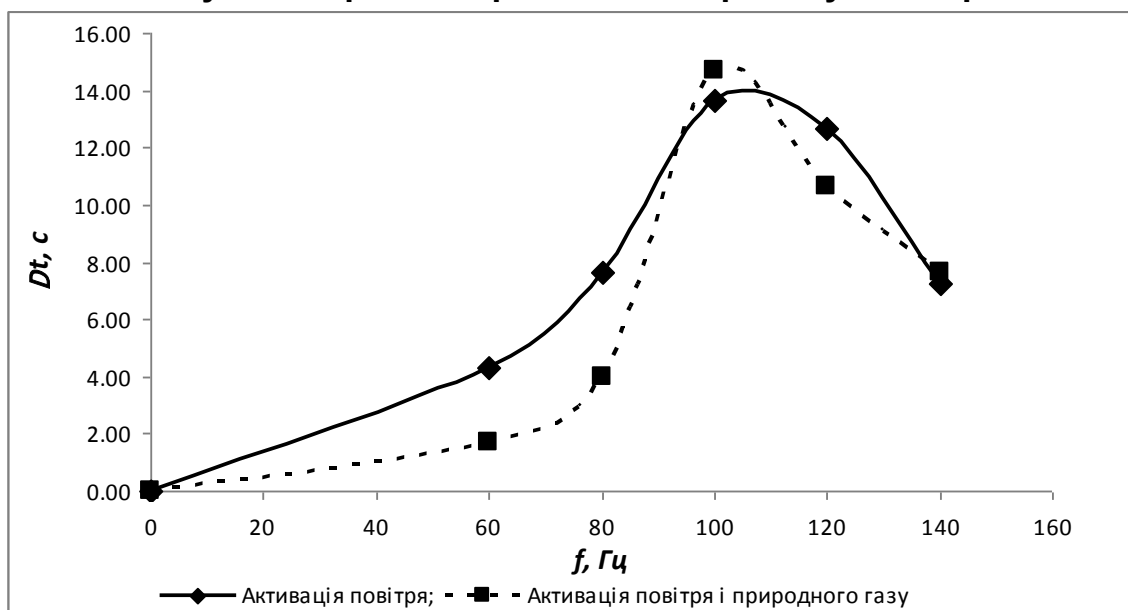


Рис. 3. Зниження тривалості нагрівання води від частоти імпульсів при електроактивації природного газу і повітря

Розрахована для третього експерименту $HP_{0,05}=2,46$ свідчить про неістотність відмінностей між обома варіантами дослідження практично для всього досліджуваного діапазону частот ВПНЕП. Така неістотність відмінностей пояснюється, з нашої точки зору, тим, що у варіанті з одночасною активацією обох компонент реакції горіння ефективною була лише активація повітря. Внесок у загальну ефективність реакції горіння активованого природного газу був незначним. Можна також зробити висновок про те, що в другому варіанті третього експерименту параметри

електричного поля не дозволили в достатній мірі провести активацію молекул природного газу. Оскільки вміст у природному газі метану складає 89÷98 % [3], то, з нашої точки зору, отриманий результат пояснюється неефективністю впливу ВПНЕП з цими параметрами на молекули метану. Тому, необхідно продовжити дослідження дії високовольтного пульсуючого електричного поля на молекули-реагенти реакції горіння природного газу (метану) в повітрі на іншій частоті.

Різниця в ступені електроактивації молекул пропану і метану полягає, на нашу думку, в будові самих молекул. Відомо, що протікання хімічних реакцій супроводжується переходом електронів з вищої зайнятої на нижчу вакантну орбіталь [4]. Рівномірність розподілу електронних орбіталей у молекулі характеризується полярністю. Чим більша ступінь полярності (несиметричності) молекул, тим легше вони піддаються активації. І чим ближча будова молекули до уніполярної, тим важче вона активується зовнішніми чинниками.

Форма молекули метану тетраедрична з валентними кутами H-C-H рівними 109°28'. Симетричність молекули метану робить її стійкою до зовнішнього впливу – переведення електронів на вищі енергетичні рівні збудження.

Просторова будова молекули пропану C₃H₈ має зигзагоподібну форму і несиметричний розподіл електронних орбіталей. Це дозволяє з меншими енергетичними затратами переводити молекули пропану на рівні збудження.

Опосередкованим підтвердженням впливу просторової будови молекули на її активацію може, на нашу думку, бути їх температура запалювання [8], яка у метану рівна 545, у пропану – 504, а у молекули бутану – 430 °C.

Висновки

1. Теоретичними дослідженнями обґрунтовано можливість підвищення ефективності окислювально-відновних реакцій при додатковій активації молекул-реагентів від різних енергетичних чинників.

2. Переведення молекул метану, пропану, кисню та азоту на синглетні енергетичні рівні збудження проводиться короткохвильовим ультрафіолетовим випромінюванням з довжиною хвилі 96 – 134 нм.

3. Переведення молекул метану, пропану, кисню та азоту на триплетні рівні збудження проводиться більш довгохвильовим ультрафіолетовим випромінюванням з довжиною хвилі 138 – 278 нм.

4. Електроактивація пропану і повітря призводить до зменшення часу нагріву води на 19,0...22,1 % при частоті активуючої імпульсної високої напруги 100...120 Гц, що відповідно, зменшує теплові витрати.

6. Електроактивація природного газу і повітря призводить до зменшення часу нагріву на 12,0 % при частоті 100 Гц. Електроактивація тільки повітря зменшує час нагріву на 11,1 %, що при $HI\bar{P}_{0,05}=2,46$ свідчить про несуттєвість відмінностей між вказаними варіантами.

7. Різниця в ефективності електроактивації пропан-бутанової суміші і природного газу пояснюється відмінностями у структурі молекул пропану, бутану і метану.

Список літератури

1. Багратишвили В.Н. Многофотонные процессы в молекулах в инфракрасном лазерном поле / В.Н. Багратишвили, В.С. Летохов, А.А. Макаров .– М.: Наука, 1988.–245 с.
2. Гайсак М. Енергія зв'язку синглетних і триплетних станів негативного іона мюонію / М. Гайсак, М. Гнатик, Ю. Федорняк // Науковий вісник Ужгород. ун-ту. Серія "Фізика".– 2011. – Вип. 30.– С. 240–245.
3. Газ природный. Методы расчета физических свойств. Определение коэффициента сжимаемости: ГОСТ 30319.2-96. – [Введен 1997–07–01]. –Минск: Межгос. совет по стандарт., метрол. и сертиф., 1996.–72 с.
4. Ейринг Г. Основы химической кинетики / Г. Ейринг, С.Г. Лин, С.М. Лин. – М.: Мир, 1983.–528 с.
5. Каганов И.Л. Ионные приборы / И.Л. Каганов.– М.: Энергия, 1972. – 528 с.
6. 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.
7. Кудрявцев И.Ф. Электрический нагрев и электротехнология / И.Ф. Кудрявцев, В.А. Карасенко.– М.: Колос, 1975.– 384 с.
8. Мала гірнича енциклопедія / [за ред. В.С. Білецького]. – Донецьк: «Донбас», 2004.–Т.1.– 640 с.
9. Пат. 17392 Україна, МКП В01J 19/08/ Спосіб отримання молекул з заданими властивостями хімічних зв'язків/ Мельников В.М., Усачов А.В.; заявл. 27.12.1994; опубл. 15.04.1997, Бюл. №10.
10. Про вплив домішки срібла на генераційні характеристики лазера на парі міді / Р.Б. Рійвес, Ю.В. Жменяк, В.А. Кельман [та ін]. // Науковий вісник Ужгород. ун-ту. Серія "Фізика". – 2007.–№ 20.– С. 107–118.
11. Стромберг А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко . – М.: Высш. шк., 2001.– 527 с.
12. Физическая химия / [под ред. К.С. Краснова].– М.: Высш. шк., 2001.– Кн. 1.– 512 с; Кн. 2, - 319 с.
13. Фізика / І.Є. Лопатинський, І.Р. Зачек, Г.А. Ільчук, Б.М. Романишин. – Львів: Афіша, 2005. – 386 с.
14. Червінський Л.С. Оптичні технології в тваринництві / Л.С. Червінський.– К.: Наук. думка, 2005.–230 с.
15. http://garfield.web.cern.ch/garfield/help/garfield_41.html

Проведены теоретические и экспериментальные исследования по обоснованию способов повышения эффективности протекания химических окислительно - восстановительных реакций с помощью активации молекул - реагентов при их переводе на энергетические уровни возбуждения с помощью различных энергетических факторов.

Молекулы-реагенты, энергия активации, фотосинтез, энергетические уровни, электрическое поле, частота, высокая напряженность, горение , облучение.

Theoretical and experimental research on ways to improve study efficiency of chemical redox reactions by activating reagent molecules during their transfer to the excitation level using different power factors.

Molecules-reagents, activation energy, photosynthesis, energy levels, electric field, frequency, high intensity, combustion, radiation.

УДК665.33.001.73

ІДЕНТИФІКАЦІЯ ДИНАМІЧНИХ РЕЖИМІВ НАГРІВУ І СУШІННЯ ЗЕРНОПРОДУКТІВ ІЧ-ВИПРОМІНЮВАННЯМ

***Б. І. Котов, доктор технічних наук
В. В. Кифяк, інженер***

Наведено математичні моделі процесів нагрівання і сушіння зернових продуктів інфрачервоним випромінюванням та ідентифіковані коефіцієнти рівнянь за даними експериментів.

Інфрачервоне випромінювання, зернопродукти, нагрів, сушіння, рухомий шар.

Задачі покращення якості зернових продуктів, які підлягають зневодненню, потребують подальшого вдосконалення процесів сушіння як у технологічному, так і енергетичному плані. Традиційно сушіння здійснюється переважно в установках із конвективним способом підведення теплової енергії. В літературних джерелах [2–4] відмічається перспективність застосування інфрачервоного випромінювання при переробці рослинної продукції і підготовці до зберігання. Для цього найчастіше використовуються установки періодичної дії. Процеси інфрачервоного сушіння в прохідних установках досліджено недостатньо.

Мета досліджень – вдосконалення математичного опису процесів термообробки і сушіння зерноматеріалів інфрачервоним випромінюванням і практична ідентифікація моделей.

Матеріали та методика досліджень. Специфіка досліджуваного об'єкта обумовлює доцільність використання аналітичного методу досліджень як основного. На першому етапі на основі отриманої інформації про фізичні особливості процесу формулюється математична модель, розв'язується система рівнянь і знаходяться аналітичні вирази для визначення динамічних характеристик процесу. На другому етапі проводяться експерименти щодо визначення перехідних процесів (кінетика нагріву і сушіння матеріалу). На третьому етапі за експериментально отриманими даними визначаються коефіцієнти диференціальних рівнянь. Математична модель повинна відповідати таким вимогам: