

**ВЛИЯНИЕ ПУЛЬСАЦИЙ
ТЕМПЕРАТУРЫ НА
МАКРОКИНЕТИКУ РЕАКЦИЙ
ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКЕ
ВЕНТВЫБРОСОВ ОБЪЕКТОВ
СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА****Введение**

Птицефабрики, животноводческие фермы и свиноводческие комплексы, как и перерабатывающие цеха этих предприятий, не относятся к основным поставщикам вредных веществ в атмосферу, однако являются главным источником поступления в атмосферу веществ с резким и неприятным запахом, часто называемых дурнопахнущими веществами.

Хотя концентрация каждого компонента в составе дурнопахнущих веществ в вентиляционном воздухе часто не превышает ПДК, их присутствие в атмосфере создает дискомфорт для людей, живущих вокруг предприятий – источников таких выбросов. Границы такой зоны дискомфорта не являются фиксированными, а зависят от направления и скорости ветра.

Загрязнение окружающей среды дурнопахнущими выбросами стало большой социальной проблемой, и единственным способом ее решения является очистка вентиляционного воздуха от дурнопахнущих веществ перед его выбросом в атмосферу. Одним из методов очистки является термическое обезвреживание, в частности сжигание, однако при низких концентрациях загрязняющих веществ эффективность данного метода значительно снижается.

Высокоэффективным способом сжигания является пульсирующее горение. Пульсирующим горением называется неустойчивый режим горения с изменяющимися во времени динамическими характеристиками процесса, имеющими периодическую составляющую.

При обсуждении особенностей пульсирующего горения газа [1] на первый план, как правило, выдвигаются вопросы интенсификации процессов переноса (теплопроводности, диффузии, конвективного теплообмена), перемешивания компонентов и т.д. под влиянием пульсаций скорости. Наряду с этими важными явлениями большое значение имеет влияние пульсаций температуры на макроскопическую кинетику реакций в пульсирующем газовом потоке. Причинами возникновения пульсаций температуры в зоне реакции могут являться адиабатное сжатие и турбулентное перемешивание свежей смеси с продуктами сгорания. Влияние температурных пульсаций на макрокинетику горения рассмотрено в [2]. Однако при качественной и количественной оценке данного явления было принято, что значение температуры $T(t)$ изменяется со

временем по прямоугольной форме. В действительности характер пульсаций температуры близок к синусоидальной форме колебаний [3], т.е.

$$T(t) = T_{cp} + T_a \cdot \sin(\omega \cdot t), \quad (1)$$

где T_{cp} – среднее значение температуры, K ;

T_a – амплитудное значение температуры, K ;

ω – круговая частота пульсаций, c^{-1} .

Воздействие нестационарной температуры

На основании [2] будем считать, что скорость химической реакции мгновенно следует за изменением температуры, т.е. соответствующее время релаксации пренебрежительно мало.

Выражение для определения скорости химической реакции, известное как закон действующих масс, можно записать в виде [4]:

$$W = k \cdot \frac{p^N}{R^N \cdot T^N} \cdot \prod_{i=1}^m X_i^{a_i}, \quad (2)$$

где W – скорость химической реакции;

k – константа скорости реакции;

p – общее давление смеси, $Па$;

T – абсолютная температура, K ;

R – универсальная газовая постоянная, равная $8,321 \text{ Дж}/(\text{моль}K)$;

X_i – объемная или молярная доля i -го компонента газовой смеси;

a_i – порядок реакции по данному компоненту;

N – общий порядок реакции, определяемый следующим соотношением:

$$N = \sum_{i=1}^m n_i. \quad (3)$$

С ростом температуры скорость химических реакций горения очень быстро возрастает. Константа скорости реакции k характеризует собой скорость химической реакции при данной температуре [5]. Следовательно, для нахождения зависимости скорости химической реакции от температуры необходимо определить температурную зависимость k , которую можно представить законом Аррениуса:

$$k(T) = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}, \quad (4)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель;

E_a – энергия активации – минимальное количество энергии, которое требуется сообщить системе, чтобы произошла реакция, $Дж/моль$;

R и T – то же, что и в формуле (2).

Температурная зависимость скорости химической реакции с учетом выражений (2) и (4) имеет следующий вид:

$$W(T) = k_o \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \cdot \frac{p^N}{R^N \cdot T^N} \cdot \prod_{i=1}^m X_i^{a_i} . \quad (5)$$

Формула (5) определяет изменение во времени мгновенного значения скорости реакции. Среднее ее значение для установившегося процесса с учетом формулы (1) может быть выражено в виде зависимости

$$W_{cp}(T) = \frac{\int_{t_1}^{t_2} k_o \cdot \prod_{i=1}^m X_i^{a_i} \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot [T_{cp} + T_a \cdot \sin(\omega \cdot t)]}} \cdot \frac{p^N}{R^N \cdot [T_{cp} + T_a \cdot \sin(\omega \cdot t)]^N} dt}{t_2 - t_1} . \quad (6)$$

Определим значение скорости реакции, соответствующее среднему значению температуры:

$$W(T_{cp}) = k_o \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T_{cp}}} \cdot \frac{p^N}{R^N \cdot T_{cp}^N} \cdot \prod_{i=1}^m X_i^{a_i} . \quad (7)$$

График, иллюстрирующий изменение во времени мгновенного значения скорости реакции при пульсациях температуры, представлен на рисунке 151.

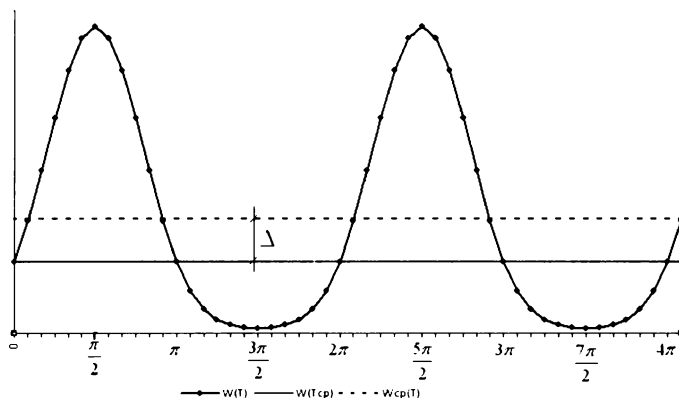


Рисунок 151 – Изменение мгновенного значения скорости химической реакции во времени при пульсациях температуры

Из рисунка 151 видно, что среднее значение скорости реакции $W_{cp}(T)$ больше скорости реакции при среднем значении температуры $W(T_{cp})$ на величину Δ . Прирост $\Delta = W_{cp}(T) - W(T_{cp})$ обусловлен тем, что рост скорости реакции при повышении среднего значения температуры на величину T_a превалирует над ее падением при снижении средней температуры на ту же величину.

Выражение для относительного прироста функции, определяющего рост скорости химической реакции при пульсациях температуры в зоне горения, имеет следующий вид [6]:

$$\delta = \frac{W_{cp}(T) - W(T_{cp})}{W(T_{cp})} = \frac{W_{cp}(T)}{W(T_{cp})} - 1, \quad (8)$$

а с учетом (6) и (7)

$$\begin{aligned} \delta &= \frac{k_o \cdot \frac{P^N}{R^N} \cdot \prod_{i=1}^m X_i^{a_i} \cdot \int_{t_1}^{t_2} e^{-\frac{E_a}{R \cdot [T_{cp} + T_a \cdot \sin(\omega \cdot t)]}} \cdot \frac{1}{[T_{cp} + T_a \cdot \sin(\omega \cdot t)]^N} \cdot dt}{k_o \cdot \frac{P^N}{R^N \cdot T_{cp}^N} \cdot \prod_{i=1}^m X_i^{a_i} \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T_{cp}}} \cdot (t_2 - t_1)} - 1 = \\ &= \frac{\int_{t_1}^{t_2} e^{-\frac{E_a}{R \cdot [T_{cp} + T_a \cdot \sin(\omega \cdot t)]}} \cdot \frac{1}{[T_{cp} + T_a \cdot \sin(\omega \cdot t)]^N} \cdot dt}{e^{-\frac{E_a}{R \cdot T_{cp}}} \cdot \frac{1}{T_{cp}^N} \cdot (t_2 - t_1)} - 1. \end{aligned} \quad (9)$$

Так как интеграл, находящийся в числителе уравнения (9), относится к «неберущимся», для его вычисления разложим подынтегральное выражение в ряд Тейлора:

$$\begin{aligned} \int_{t_1}^{t_2} e^{-\frac{E_a}{R \cdot [T_{cp} + T_a \cdot \sin(\omega \cdot t)]}} \cdot \frac{1}{[T_{cp} + T_a \cdot \sin(\omega \cdot t)]^N} \cdot dt &= \int_{t_1}^{t_2} \left(1 + \frac{-E_a/R}{T_{cp} + T_a \cdot \sin(\omega \cdot t)} + \right. \\ &+ \frac{\left(-E_a/R \right)^2}{2 \cdot (T_{cp} + T_a \cdot \sin(\omega \cdot t))^2} + \frac{\left(-E_a/R \right)^3}{6 \cdot (T_{cp} + T_a \cdot \sin(\omega \cdot t))^3} + \dots \\ &\left. + \frac{\left(-E_a/R \right)^k}{k! \cdot (T_{cp} + T_a \cdot \sin(\omega \cdot t))^k} \right) \cdot \frac{1}{[T_{cp} + T_a \cdot \sin(\omega \cdot t)]^N} \cdot dt, \end{aligned} \quad (10)$$

где k – количество слагаемых ряда Тейлора, определяемое необходимой степенью точности расчета.

Далее произведем замену переменных: $\tau = \omega \cdot t$, $dt = d\tau/\omega$, пределы интегрирования соответственно будут равны $\omega \cdot t_2$ и $\omega \cdot t_1$. Примем $t_1 = 0$,

а $t_2 = T'$, тогда, принимая во внимание, что $\omega = 2\pi/T'$ (где T' – период колебаний), выражение (10) можно переписать в виде:

$$\int_{t_1}^{t_2} e^{\frac{-E_a}{R(T_{cp} + T_a \cdot \sin(\omega \cdot t))}} \cdot \frac{1}{[T_{cp} + T_a \cdot \sin(\omega \cdot t)]^n} dt = \frac{T'}{2\pi} \times$$

$$\times \int_0^{2\pi} \left(1 + \sum_{n=1}^k \frac{\left(\frac{-E_a}{R} \right)^n}{n! (T_{cp} + T_a \cdot \sin \tau)^n} \right) \cdot \frac{1}{[T_{cp} + T_a \cdot \sin \tau]^N} \cdot d\tau. \quad (11)$$

Подставив (11) в (10), получим следующее выражение для определения относительного прироста скорости реакции при пульсациях температуры:

$$\delta = \frac{\int_0^{2\pi} \left(1 + \sum_{n=1}^k \frac{\left(\frac{-E_a}{R} \right)^n}{n! (T_{cp} + T_a \cdot \sin \tau)^n} \right) \cdot \frac{1}{[T_{cp} + T_a \cdot \sin \tau]^N} \cdot d\tau}{e^{\frac{-E_a}{R T_{cp}}} \cdot \frac{2\pi}{T_{cp}^N}} - 1. \quad (12)$$

Решая уравнение (12) численным методом при помощи математического пакета компьютерных программ Mathcad, автором были получены зависимости относительного прироста скорости химической реакции δ от энергии активации при среднем значении температуры $T_{cp} = 1500 \text{ K}$ и амплитудном $T_a = 300 \text{ K}$, $T_a = 400 \text{ K}$, $T_a = 500 \text{ K}$ для реакций 1-го, 2-го и 3-го порядка, представленные на рисунках 152–155.

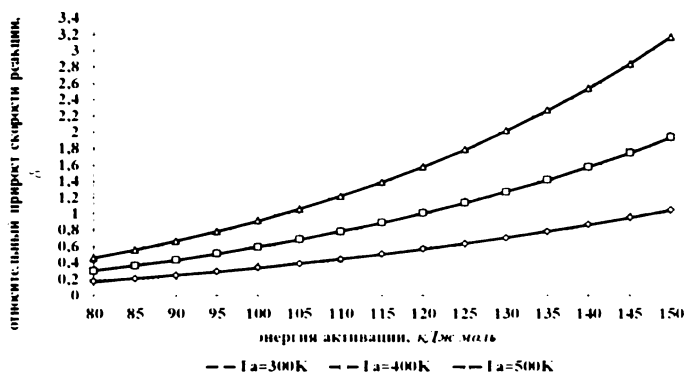


Рисунок 152 – Влияние энергии активации на увеличение скорости реакции при $T_a = 300 \text{ K}$, $T_a = 400 \text{ K}$, $T_a = 500 \text{ K}$ для реакций 1-го порядка

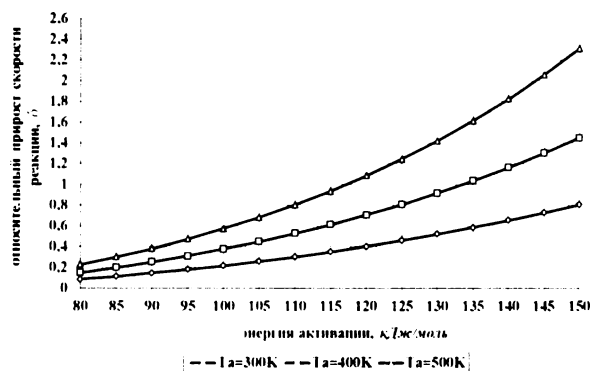


Рисунок 153 – Влияние энергии активации на увеличение скорости реакции при $T_a = 300\text{ K}$, $T_a = 400\text{ K}$, $T_a = 500\text{ K}$ для реакций 2-го порядка

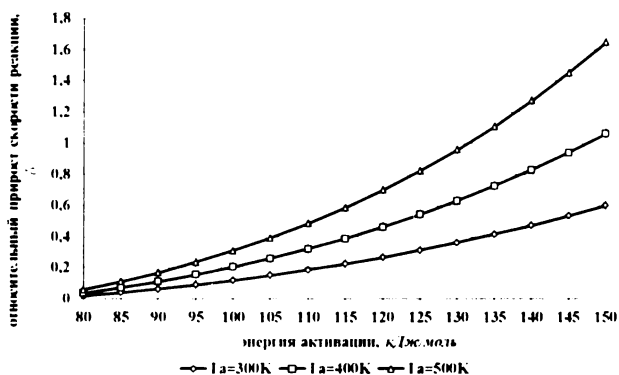


Рисунок 154 – Влияние энергии активации на увеличение скорости реакции при $T_a = 300\text{ K}$, $T_a = 400\text{ K}$, $T_a = 500\text{ K}$ для реакций 3-го порядка

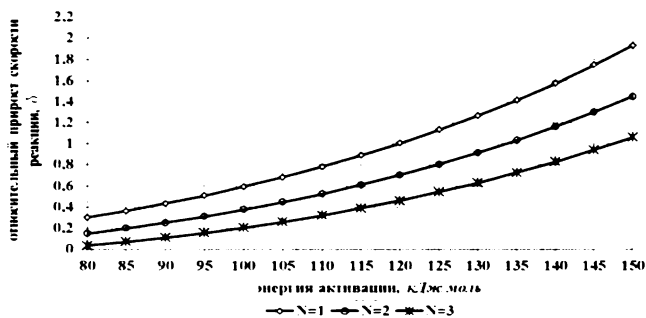


Рисунок 155 – Влияние энергии активации на увеличение скорости реакции при $T_a = 400\text{ K}$ для реакций 1-го, 2-го и 3-го порядка

Заключение

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. На величину относительного прироста скорости реакции при прочих равных условиях значительное влияние оказывают величина амплитуды переменной температуры, а также порядок реакции.

2. При колебаниях температуры, возникающих при пульсирующем горении, скорость горения возрастает, а следовательно, увеличивается теплонапряженность топочного объема, которая представляет собой тепловыделение в единицу времени с единицы объема. Данное обстоятельство можно отнести еще к одному преимуществу пульсирующего горения.

3. Следовательно, режим пульсирующего горения можно использовать для обезвреживания газообразных отходов низких концентраций (например, для термической очистки вентиляционного воздуха птицефабрик, животноводческих ферм и свиноводческих комплексов, а также перерабатывающих цехов этих предприятий, которые являются основным источником поступления в атмосферу веществ с резким и неприятным запахом).

19.06.12

Литература

1. Технологическое пульсационное горение / В.А. Попов [и др.]; под ред. В.А. Попова. – М.: Энергоатомиздат, 1993. – 320 с.
2. Вулис, Л.А. Основы теории газового факела / Л.А. Вулис, Ш.А. Ершин, Л.П. Ярин. – Л.: Энергия, 1968. – 204 с.
3. Северянин, В.С. Исследование пульсирующего горения как способа интенсификации теплотехнических процессов: дис. ... д-ра техн. наук / В.С. Северянин. – Саратов, 1987. – С. 15–18.
4. Новосельцева, Д.В. Анализ влияния изменения давления на физико-химические процессы взаимодействия компонентов при нестационарных режимах горения / Д.В. Новосельцева // Вестник БрГТУ. Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика, геоэкология. – 2012. – № 2.
5. Теория горения и топочные устройства: учеб. пособие / Д.М. Хзмалян, Я.А. Каган; под ред. Д.М. Хзмаляна. – М.: Энергия, 1976. – 488 с.
6. Северянин, В.С. Оценка эффективности нестационарных топочных процессов / В.С. Северянин // Вестник БрГТУ. Водохозяйственное строительство. Теплоэнергетика. Экология. – 2003. – № 2 (20). – С. 33–36.