

УДК 621.43. 057

ДОСЛІДЖЕННЯ СТЕХІОМЕТРИЧНОЇ СУМІШІ «ПОВІТРЯ–ПАЛИВО» ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК. ЧАСТИНА 2. АЛКЕНИ, АЛКІНИ

А. О. Запорожець, канд. техн. наук НАУ, молод. наук. співроб.

Інститут технічної теплофізики НАН України

lektron2007@gmail.com

Розглянуто метод контролю якості згоряння паливних матеріалів на основі залишкового кисню в димових газах та обґрунтовано доцільність створення на його основі систем автоматичного регулювання подачі повітряно-паливної суміші. Наведено фізичні та хімічні властивості ненасичених вуглеводнів (алкенів та алкінів), розраховано їх стехіометричні масові співвідношення «повітря–паливо»

Ключові слова: горіння, оптимізація, коефіцієнт надлишку повітря, стехіометрія, хімотологія, вуглеводні, алкени, алкіни, паливо.

The article considered the method of combustion quality control of fuel materials based on residual oxygen in the flue gases and the expediency of creation air-fuel automatic control systems. The physical and chemical properties of unsaturated hydrocarbons (alkenes and alkynes) are showed, the air-fuel stoichiometric mass ratio are calculated.

Keywords: combustion, optimization, excess air ratio, stoichiometry, himmotology, hydrocarbons, alkenes, alkynes, fuel.

Вступ

Теплоенергетика є особливою галуззю промисловості, що відрізняється значним рівнем механізації технологічних процесів, високими параметрами робочого середовища, вимогами до точності їх регулювання, а також наявністю власного джерела енергії, і є такою галуззю науки та техніки, де постійно знаходять застосування нові теорії і засоби автоматичного регулювання.

Технологічне обладнання сучасних електростанцій досягло того ступеня складності, за якого є недопустима його експлуатація без застосування новітніх засобів автоматизації.

Подальший розвиток енергетики України має концентрувати зусилля на технологічному вдосконаленні основного обладнання з метою підвищення ефективності, довговічності та надійності його роботи.

Витрати енергетичного палива значною мірою залежать від досконалості його спалювання. Поряд з конструкцією топкового пристрою і режимом роботи котла ефективність процесу го-

ріння залежить від якості роботи систем автоматичного регулювання (САР) подачі палива і повітря в топку котла [1–3].

Нині питання про підтримку теплового навантаження котла відповідно до поставленого завдання можна вважати вирішеним. Однак багаторічний досвід експлуатації системи автоматичного регулювання теплового навантаження з сигналом по «теплоті» показав, що останній має ряд істотних недоліків. Автоматичні регулятори по цьому сигналу з погляду економічності процесу горіння є недостатньо ефективними.

Розроблені автоматичні системи оптимізації співвідношення «повітря–паливо» з використанням стаціонарних газоаналізаторів оцінюють процес регулювання за величиною вмісту кисню у вихідних газах.

На деяких типах котлів ці системи регулювання передбачені проектною документацією в обов'язковому порядку.

Однак ці системи, як правило, не працюють у режимі регулювання, а газоаналізатор викорис-

товується в моніторинговому режимі, що зумовлено низкою причин:

- концентрація кисню в димових газах залежить не тільки від інтенсивності нагнітання, але і від інших умов експлуатації (неконтрольоване відсмоктування повітря, зміна характеристик пальників, неідентичність пальників у багальникових котлах, зміна теплотворної здатності і виду палива, коливання вологості повітря), що у свою чергу, знижує ефективність роботи системи регулювання за величиною вмісту кисню;

- обмежене поширення контролерів, що мають стійкі (надійні) алгоритми роботи з газоаналізаторами (багато розроблених алгоритмів не враховують перехідні процеси в топці при зміні потужності).

Вивчення процесу горіння показує, що в разі нестачі кисню відбувається різке підвищення концентрації складових димових газів. Відповідно, система регулювання процесу горіння, що працює на основі вимірювання концентрації O_2 , буде мати більш високу чутливість до зміни характеристик горіння. Регулювання в цьому випадку зводиться до підтримання режиму на межі хімічного допалу, не допускаючи при цьому будь-якої перевитрати палива.

Застосування вищевказаного методу дотепер стримувалося відсутністю достатньо надійних, простих і швидких способів вимірювання концентрації кисню. Екстрактивні системи для відбору і подальшого охолодження проби вимагали значних витрат часу, були складними в експлуатації, потребували постійного контролю системи видалення конденсату й пилу.

Спроби використовувати для вимірювання нерівноважні каталітичні методи виявилися невдалими внаслідок нестабільності характеристик датчиків і неможливості усунути вплив параметрів аналізованого середовища (температури, вологості, складу газу).

Постановка завдання

Мета статті — теоретичне дослідження стехіометрії «повітря–паливо» [4] двох класів вуглеводнів — алкенів та алкінів. В основу аналізу покладено по 10 перших членів відповідних гомологічних рядів, що дає змогу широко розкрити можливості застосування даних речовин у різних видах промисловості та при розробці сучасних енергозберігаючих технологій [5–7].

Характеристика вуглеводнів

Алкени — ненасичені аліфатичні вуглеводні з одним чи кількома подвійними зв'язками між атомами вуглецю.

Подвійний зв'язок перетворює два атоми вуглецю в плоску структуру з валентними кутами між сусідніми зв'язками по 120° . Гомологічний ряд алкенів має загальну формулу C_nH_{2n} .

Найпростішим членом цього ряду є етен (етилен). Його формула: $CH_2=CH_2$ (рис. 1).

Фізичні властивості. Алкени мають трохи більш низькі температури плавлення і кипіння, ніж відповідні їм алкани [1] (табл. 1).

За звичайних умов алкени C_2H_4 — C_4H_8 — гази, C_5H_{10} — $C_{17}H_{34}$ — рідини, з $C_{18}H_{36}$ — тверді речовини.

Алкени практично нерозчинні у воді, але добре розчиняються в органічних розчинниках.

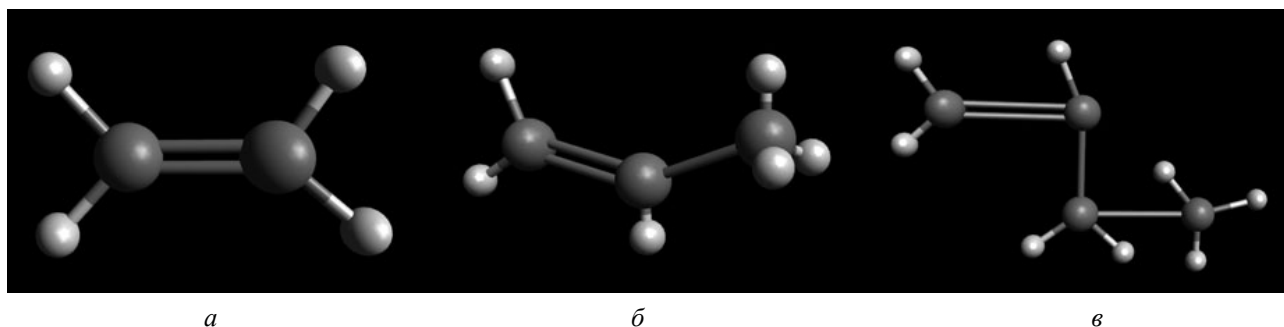


Рис. 1. Кулестрижневі моделі алкенів:
а — етен; б — пропен; в — бутен

Таблиця 1

Фізичні та хімічні властивості алкенів

№	Назва	Хімічна формула	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	d_4^{20}	$\Delta_f H$, кДж/моль
1	Етен	C_2H_4	-169,15	-103,71	$0,384_4^{-10}$	52,5
2	Пропен	C_3H_6	-185,2	-47,4	0,5193	20,4
3	Бутен	C_4H_8	-185,35	-6,3	0,5951	-0,6
4	Пентен	C_5H_{10}	-138	+30	0,6405	-22,0
5	Гексен	C_6H_{12}	-139,82	+63,65	0,6731	-42,0

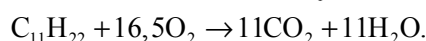
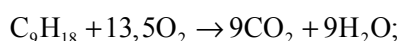
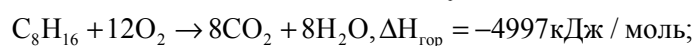
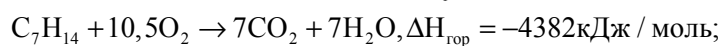
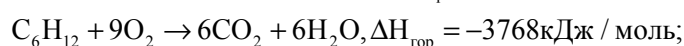
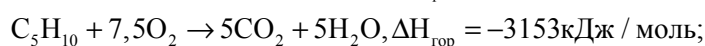
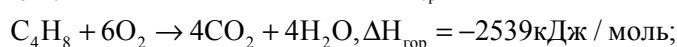
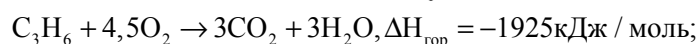
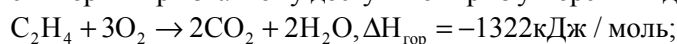
Закінчення табл. 1

№	Назва	Хімічна формула	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}	ΔH , кДж/моль
6	Гептен	C_7H_{14}	-119	+93,64	0,6970	-63,0
7	Октен	C_8H_{16}	-101,73	+121,3	0,7149	-82,9
8	Нонен	C_9H_{18}	-81,37	+146,87	0,7293	-
9	Децен	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	-66,3	+170,6	0,7408	-124,6
10	Ундецен	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}$	-49,185	+192,67	0,7506	-

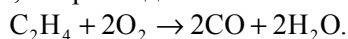
Примітка: де $T_{\text{пл}}$ — температура плавлення; $T_{\text{кип}}$ — температура кипіння; d_4^{20} — відносна густина; ΔH — ентальпія утворення речовини.

Хімічні властивості алкенів визнаються їх будовою і властивостями подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}$, який значно активніше за інші зв'язки у молекулах цих сполук. Алкени хімічно більш активні, ніж алкани.

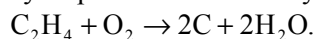
Як і всі вуглеводні, алкени горять при значному доступі повітря з утворенням діоксиду вуглецю та води:



При обмеженому доступі повітря горіння алкенів призводить до утворення монооксиду вуглецю і води, наприклад:



Оскільки алкени мають більш високий відносний вміст вуглецю, ніж відповідні алкани, вони горять з утворенням більш димного полум'я. Це зумовлено утворенням частинок вуглецю:



Етилен (етен) є провідним продуктом основного органічного синтезу і застосовується для отримання таких сполук як, вінілацетат: поліетилен, стирол, оцтова кислота, етиловий спирт, синтетичні масла та ін.

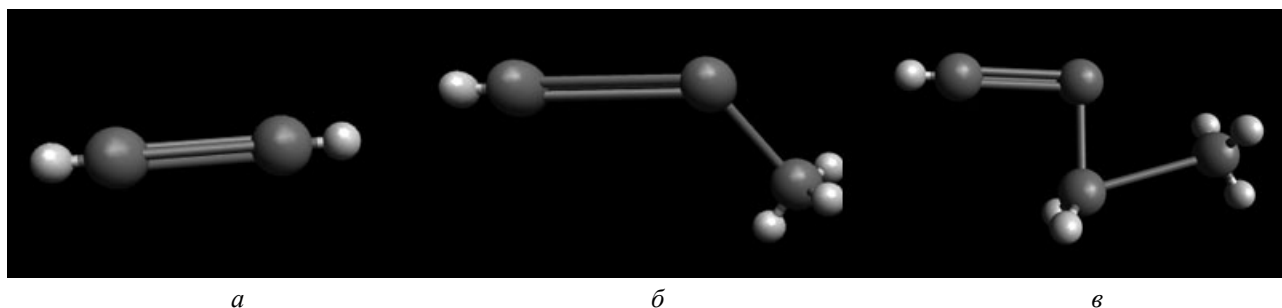
Алкени — це ненасичені аліфатичні вуглеводні, що мають один або кілька потрійних зв'язків

між атомами вуглецю. Потрійні зв'язки $\text{C}\equiv\text{C}$ мають лінійну структуру. Алкіни з одним потрійним зв'язком утворюють гомологічний ряд, що має загальну формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Найпростішим членом цього ряду є етин (ацетилен). Його формула: $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ (рис. 2).

Фізичні властивості. Температури кипіння і плавлення ацетиленових вуглеводнів збільшуються зі зростанням їх молекулярної маси.

За звичайних умов алкіни $\text{C}_2\text{H}_2-\text{C}_4\text{H}_6$ — гази, $\text{C}_5\text{H}_8-\text{C}_{16}\text{H}_{30}$ — рідини, з $\text{C}_{17}\text{H}_{32}$ — тверді речовини. Температури кипіння і плавлення алкінів трохи вище, ніж відповідні алкени і алкани (табл. 2).

Алкіни не розчинні у воді, але розчинні в неполярних органічних розчинниках.



а

б

в

Рис. 2. Кулестрижневі моделі алкінів:
а — етин; б — пропен; в — бутин

Таблиця 2

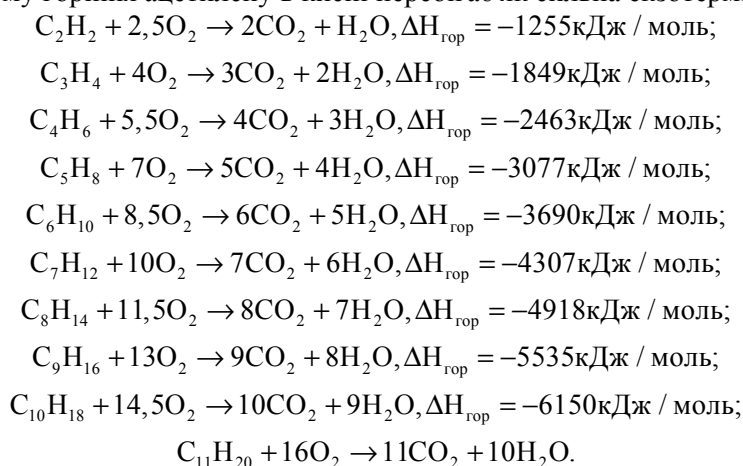
Фізичні та хімічні властивості алкінів

№	Назва	Хімічна формула	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}	$\Delta_f H$, кДж/моль
1	Етин	C_2H_2	-80,8	-84,0	$0,6181_4^{-32}$	226,7
2	Пропін	C_3H_4	-101,5	-23,2	$0,7062_4^{-50}$	185,4
3	Бутин	C_4H_6	-125,72	+8,1	$0,6784_4^0$	165,2
4	Пентин	C_5H_8	-90	+40,2	0,6901	144,3
5	Гексин	C_6H_{10}	-131,9	+71,33	0,7155	122,3
6	Гептин	C_7H_{12}	-81	+99,74	0,7328	103,8
7	Октин	C_8H_{14}	-79,3	+125,2	0,7461	80,7
8	Нонін	C_9H_{16}	-50	+150,8	0,7568	62,3
9	Децин	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	-36	+174	0,7655	41,9
10	Ундецин	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}$	-25	+195	0,7753	—

Примітка: $T_{\text{пл}}$ — температура плавлення; $T_{\text{кип}}$ — температура кипіння; d_4^{20} — відносна густина; $\Delta_f H$ — ентальпія утворення речовини.

Хімічні властивості подібні до алкенів, що зумовлено їх ненасиченістю. Деякі відмінності спостерігаються за рахунок наявності π -електронної хмари потрійного зв'язку в алкінів, що сильніше утримується ядрами атомів вуглецю і має меншу поляризованість.

Алкіни відносяться до ендотермічних сполук, які характеризуються позитивними значеннями ентальпії утворення. Тому горіння ацетилену в кисні перебігає як сильна екзотермічна реакція:



Висока температура, що розвивається в ході цієї реакції, дозволяє використовувати її на практиці для киснево-ацетиленового зварювання.

Згоряння ацетилену на повітрі виявляється неповним. Оскільки ацетилен має відносно високий вміст вуглецю, він горить дуже яскравим полум'ям через утворення вуглецевих частинок.

Результати досліджень

Теоретичні основи аналізу стехіометричної суміші викладено в праці [2]. Згідно з нею, стехіометричний масовий вміст повітря на одиницю маси палива в горючій суміші становить:

$$AF = \frac{M_{\text{пов}}}{(ka + lb + mc)} \cdot \frac{\alpha}{[\text{O}_2]} \left(k + \frac{l}{4} - \frac{m}{2} \right),$$

де k , l , m — кількість атомів вуглецю, водню та кисню відповідно; a , b , c — атомні маси вуглецю, водню та кисню відповідно; $M_{\text{пов}}$ — молярна

маса повітря; $[\text{O}_2]$ — масовий вміст кисню в повітрі; α — коефіцієнт надлишку повітря (КНП).

На рис. 3, 4 показано теоретичні залежності необхідної маси повітря від КНП для перших 10 членів гомологічного ряду алкенів та алкінів відповідно.

Ці залежності є лінійними та характеризують оптимальний режим спалювання конкретного виду палива в камері згоряння при $\alpha = 1$.

У табл. 3, 4 наведені стехіометричні співвідношення «повітря–паливо» всіх розглянутих вище органічних сполук.

Встановлено, що алкени для повного згоряння потребують однакової кількості повітря на одиницю палива за будь-якого члена гомологічного ряду. Ця властивість алкенів пов'язана з молекулярною будовою та характеризує подібність їх хімічних властивостей (за рахунок наявності в структурі подвійного зв'язку).

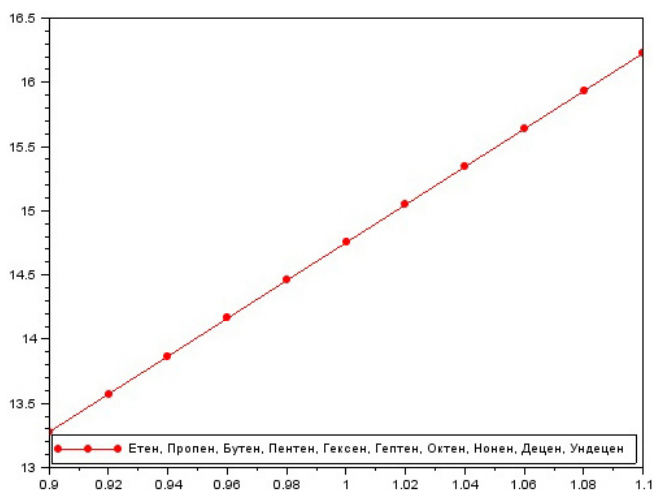
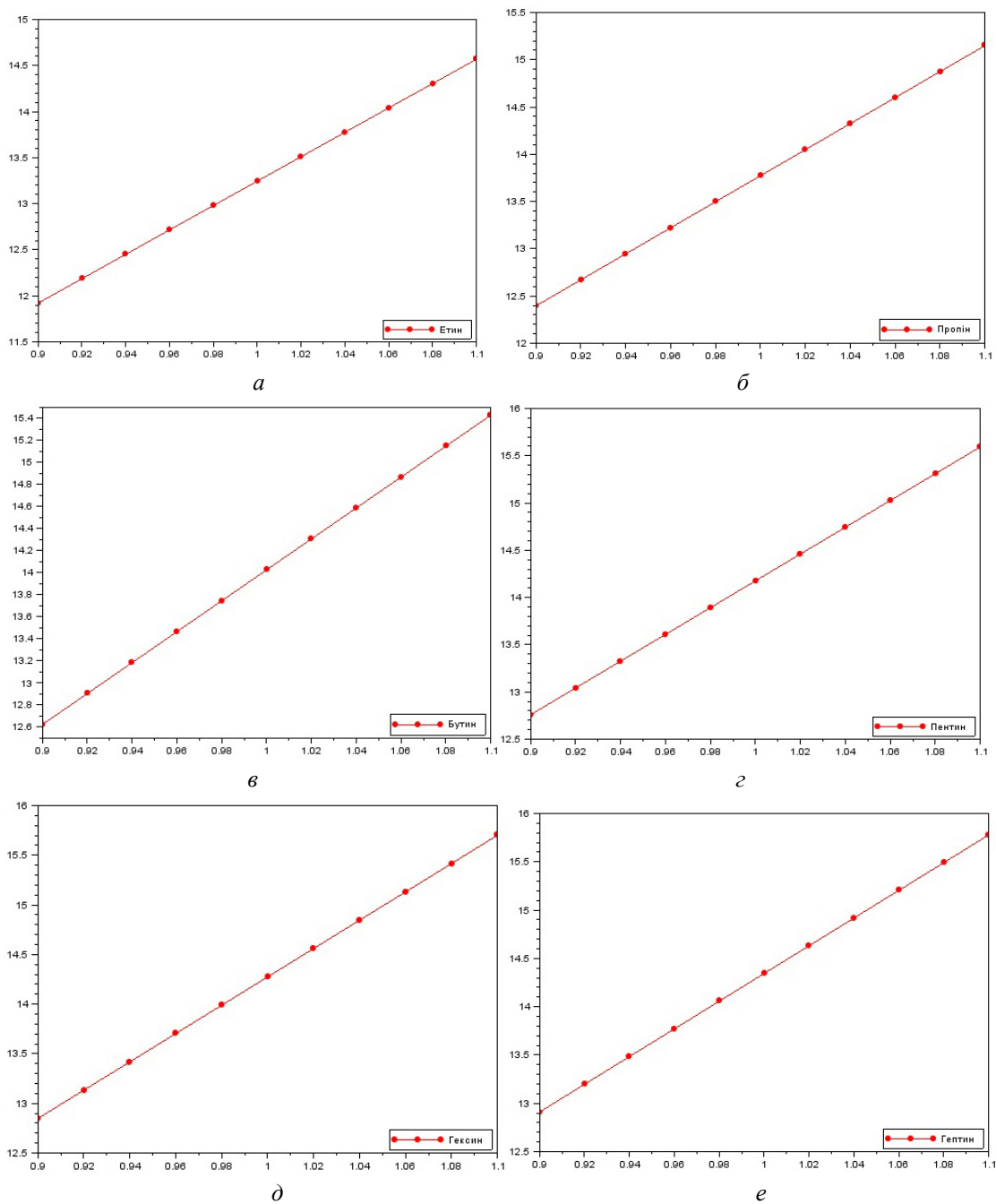


Рис. 3. Теоретична залежність зміни витрат повітря на одиницю палива від коефіцієнта α для алкенів (етен, пропан, бутен, пентан, гексен, гептан, октен, нонен, децен, ундецен)



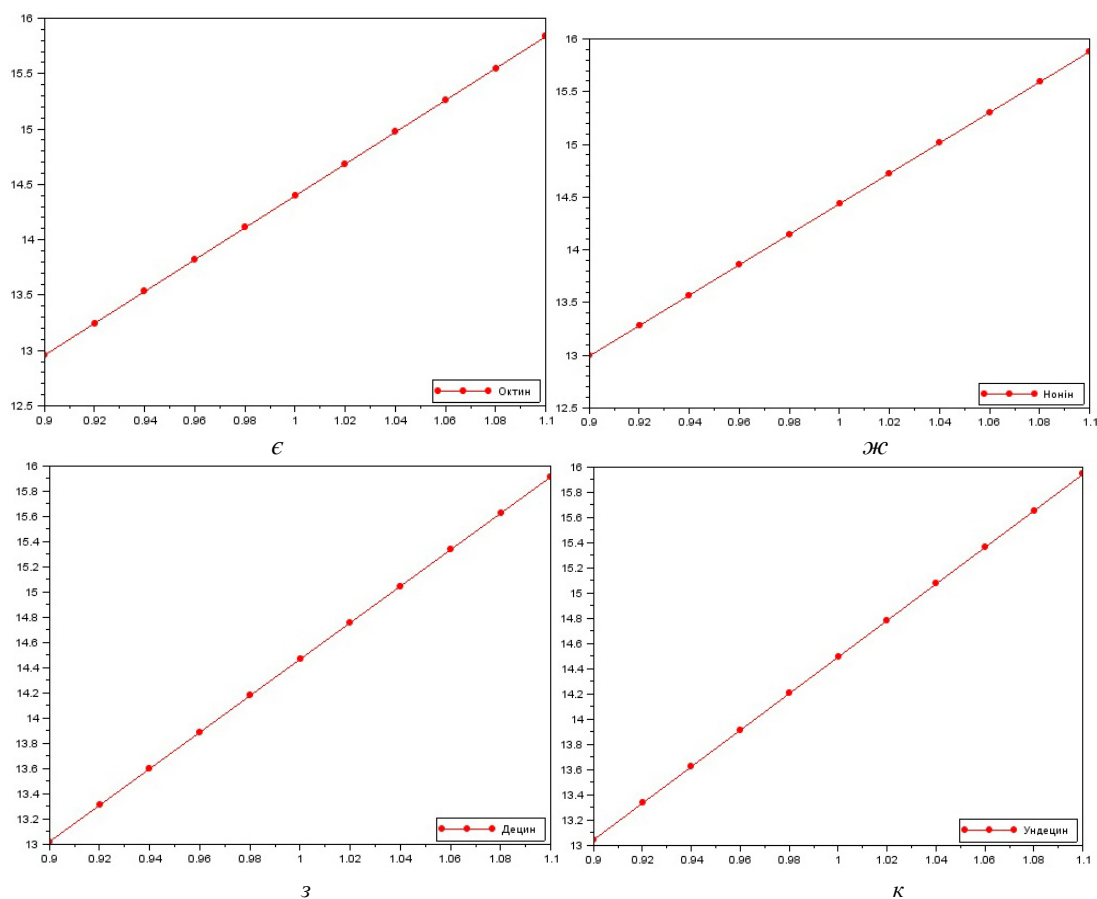


Рис. 4. Теоретична залежність зміни витрат повітря на одиницю палива від коефіцієнта α для алкєнів (етин, пропан, бутен, пентан, гексен, гептан, октен, нонет, децен, ундецен)

Таблиця 3

Стехіометричний масовий склад повітряно-паливної суміші алкєнів

№	Назва	Хімічна формула	Стехіометричне співвідношення «повітря–паливо»
1	Етен	C_2H_4	14,75:1
2	Пропен	C_3H_6	14,75:1
3	Бутен	C_4H_8	14,75:1
4	Пентен	C_5H_{10}	14,75:1
5	Гексен	C_6H_{12}	14,75:1
6	Гептен	C_7H_{14}	14,75:1
7	Октен	C_8H_{16}	14,75:1
8	Нонен	C_9H_{18}	14,75:1
9	Децен	$C_{10}H_{20}$	14,75:1
10	Ундецен	$C_{11}H_{22}$	14,75:1

Таблиця 4

Стехіометричний масовий склад повітряно-паливної суміші алкєнів

№	Назва	Хім. формула	Стехіометричне співвідношення «повітря-паливо»
1	Етин	C_2H_2	13,25:1
2	Пропін	C_3H_4	13,77:1
3	Бутин	C_4H_6	14,03:1
4	Пентин	C_5H_8	14,18:1
5	Гексин	C_6H_{10}	14,27:1
6	Гептин	C_7H_{12}	14,34:1
7	Октин	C_8H_{14}	14,40:1
8	Нонін	C_9H_{16}	14,44:1
9	Децин	$C_{10}H_{18}$	14,47:1
10	Ундецин	$C_{11}H_{20}$	14,50:1

Висновки

Головною проблемою в галузі вдосконалення згоряння палива є необхідність вирішення складних і часто взаємовиключних завдань: підвищення економічності його спалювання, зменшення викидів шкідливих речовин в атмосферу і зниження капітальних витрат на їх здійснення.

Наразі в галузі теплоенергетики найбільш важливим завданням є удосконалення існуючих котлоагрегатів, що працюють на газоподібному і рідкому вуглеводневому паливі, тому з усіх напрямів оптимізації перспективним є технологічне, орієнтоване на причини і механізми неекономічного спалювання палива та утворення шкідливих речовин, у тому числі і регулювання процесу горіння за допомогою залишкового кисню в димових газах. Цей метод дає змогу отримати значний ефект за досить обмежених капіталовкладень за допомогою впровадження додаткового вузла автоматизації управління спалюванням палива, що ґрунтується на використанні широкосмугового кисневого зонда [8].

Проведений аналіз експлуатаційних властивостей вуглеводних палив дасть можливість:

- реалізувати безперервну енергозберігаючу роботу котлоагрегату;
- зменшити рівень викидів оксидів азоту до 40 %;
- заощадити витрати паливних матеріалів до 15 %;
- знизити енергоспоживання вентиляторів дуття та димососів до 50 %;
- підвищити надійність роботи механічного та теплотехнічного обладнання.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Запорожець А. А.* Автоматическая система регулирования тягодутьевыми механизмами котла с использованием зондового альфа-индикатора / А. А. Запорожець // Наука и мир. — 2014. — № 3. — С. 168–170.
2. *Запорожець А. О.* Дослідження стехіометричної суміші «повітря-паливо» органічних сполук. Частина 1. Алкани / А. А. Запорожець // Наукоємні технології. — 2014. — № 2. — С. 163–167.
3. *Patent №6209385B1 USA, IPC G01M 15/00.* Method and system for determining air/fuel ratio of an engine's combustion process from its exhaust emissions / William M. Silvis, Ann Arbor (USA) — № 08/671,516; fil. 27.06.1996; publ. 3.04.2001. — 11 p.
4. *Макушев Ю. П.* Химмотология: учеб. пособие / Ю. П. Макушев, Л. Ю. Михайлова, А. В. Филатов. — Омск : СибАДИ, 2010. — 160 с.
5. *Свойства органических соединений: справочник* / под ред. А. А. Потехина. — Л. : Химия, 1984. — 520 с.
6. *Фримантл М.* Химия в действии / М. Фримантл. В 2-х ч. Ч. 2; пер. с англ. — М. : Мир, 1998. — 620 с.
7. *Курта С. А.* Хімія органічних сполук: підруч. для вищ. навч. закл. / С. А. Курта, Є. Р. Лучкевич, М. П. Матківський. — Івано-Франківськ : Прикарпат. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2012. — 608 с.
8. *Запорожець А. О.* Цифровий альфа-індикатор контролю повітряно-паливної суміші на базі цирконієвого кисневого зонду / А. О. Запорожець, В. П. Бабак, О. О. Назаренко // Промышленная теплотехника. — 2014. — № 2. — С. 70–77.

Стаття надійшла до редакції 23.09.2014.