ОКИСЛЕНИЕ ВОЗДУШНЫХ ПРИМЕСЕЙ В КОРОННОМ РАЗРЯДЕ ОЧИСТНОГО АППАРАТА С ЦЕЛЬЮ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПОЖАРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ НА ПРОИЗВОДСТВЕ

К.С. Скорюпина

Томский политехнический университет, г. Томск
Научный руководитель: Сечин А.И., д.т.н., профессор кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности ТПУ

Разряды статического электричества, способные стать причиной чрезвычайных. Энергоресурс разрядов статического электричества ограничен объёмами аппаратов, и именно в этих объемах и в технологическом оборудовании «строятся» электростатические электростанции.

С учетом того, что в примесь воздуха с взвешенными веществами, поступающими в очистной аппарат, входят легковоспламеняющиеся пары растворителей, для обеспечения пожаробезопасной обстановки на хим-фарм производствах, необходимо предусматривать дополнительные устройства и способы для удаления паров растворителя и частиц пыли в циклонных аппаратах. При воспламенении горючих смесей электрическими разрядами необходимо учитывать тепловые явления на электродах, износ электродов и т. п. [1].

Совокупность всех этих факторов обуславливает случайный характер процесса воспламенения. Экспериментальное определение минимальных энергий воспламенения горючих смесей показывает, что отсутствует четкая граница между воспламеняющими и невоспламеняющими конденсированными разрядами [2].

Учитывая вышеизложенное, необходимо рассмотреть протекания химических реакции в коронном разряде (в разряде электростатических полей) с целью улавливания паров растворителей, рассмотреть методику расчета нейтрализатора статического электричества и возможность ее применения в технологических аппаратах, а также определить значимость рассматриваемых вопросов для обеспечения пожарной безопасности на производстве.

Для определения возможности протекания процесса окисления в разряде электростатических полей необходимо знать, каким будет конечный результат процесса. Проанализируем химические каталитические реакции разложения паров спирта методом термодинамического расчета. С помощью термодинамических методов определяются условия, при которых данный процесс становится возможным, устойчивым в тех или иных условиях, выясняется возможность уменьшения или

предотвращения получения образующихся в реакциях веществ. Речь идет об ускорении или подавлении побочных реакций.

Для расчета термодинамических параметров процесса окисления этилового спирта составлены реакции равновесия:

1. $C_2H_5OH + 3O_2 = 2CO_2 + 3H_2O$;
2. $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_2 + H_2\uparrow$;
3. $C_2H_5OH \rightarrow CH_4 + H_2O + C$;
4. $C_2H_5OH \rightarrow CH_4 + CO + H_2\uparrow$;
5. $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$;
6. $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_2 + H_2O + H_2\uparrow$.

Число независимых реакций равно числу веществ (C_2H_5OH, O_2, CO_2, H_2O, C_2H_2, H_2, CH_4, C_2H_4, C) в системе минус число разнородных атомов (H_2, O_2, C), из которых образованы реагенты, т. е. число независимых реакций равно шести (9 – 3 = 6). Следовательно, все представленные реакции являются независимыми.

Термодинамических расчеты осуществлялись по методу расчета равновесия, учитывающего зависимость $\Delta H = f(T)$, с помощью которого были введены уравнения $\lg Kp = f(T)$, и сосчитаны ΔH, lgKp в интервале температур 0–100 °С[3].

Влияние температуры на константу равновесия описывается уравнением Вант–Гоффа:

$$\frac{d \lg Kp}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}; \tag{1}$$

где ΔH^0 – стандартный тепловой эффект реакции; R – универсальная газовая постоянная; T – температура в °К; Kp – константа равновесия.

В случае точного расчета и при больших температурных интервалах уравнение (1) учитывает зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Для этого подставим уравнение (2) в уравнение закона Кирхгофа (3):

$$\Delta C_p = \Delta\alpha + \Delta\beta \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \Delta c' \cdot T^{-2}; \tag{2}$$

$$\left(\frac{d(\Delta H)}{dT}\right) p = \Delta C_p. \tag{3}$$

Интегрируя, получим: $\Delta H = f(T)$ в конечной формуле:

$$\Delta H_T = \Delta H^0 + \Delta\alpha \cdot T + \frac{1}{2}\Delta\beta \cdot T^2 + \frac{1}{3}\Delta c \cdot T^3 - \frac{\Delta c'}{T}. \tag{4}$$

Сочетая уравнение (1) с уравнением (3) и интегрируя, получим уравнение в технической системе координат (5):

$$\lg \mathrm{K_p} = \frac{\Delta H^0}{2{,}303 \cdot RT} + \frac{\Delta\alpha}{R} \cdot \lg T + \frac{\Delta\beta}{2{,}303 \cdot 2R} \cdot T +$$

$$+ \frac{\Delta c}{2{,}303 \cdot 6R} \cdot T^2 + \frac{\Delta c'}{2{,}303 \cdot 2R} \cdot T^{-2} + J''.$$

В соответствии с уравнением изобары химической реакции:

$$\Delta G_T = -RT \lg \mathrm{K_p} = -2{,}303 \cdot RT \ln \mathrm{K_p}; \quad (6)$$

$$\Delta G_T = \Delta H^0 - \Delta\alpha T \lg T - \frac{1}{2}\Delta\beta \cdot T^2 - \frac{1}{6}\Delta c \cdot T^3 - \frac{1}{2}\frac{\Delta c'}{T^{-1}} + J \cdot T, \quad (7)$$

где, $J = -2{,}303 \cdot R \cdot J''$, в уравнениях (2)–(6) неизвестными величинами являются $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$, Δc, $\Delta c'$, ΔH_{298}, ΔG_{298}, ΔH^0, J, которые находятся в соответствии уравнений:

$$\Delta H_{298} = \Sigma\Delta H_{298\ (\text{прод})} - \Sigma\Delta H_{298\ (\text{исх})}; \quad (8)$$

$$\Delta H_{298} = \Sigma\Delta H_{298\ (\text{прод})} - \Sigma\Delta H_{298\ (\text{исх})}; \quad (9)$$

$$\Delta\alpha = \Sigma\Delta\alpha_{(\text{прод})} - \Sigma\Delta\alpha_{(\text{исх})}; \quad (10)$$

$$\Delta\beta = \Sigma\Delta\beta_{(\text{прод})} - \Sigma\Delta\beta_{(\text{исх})}; \quad (11)$$

$$\Delta c = \Sigma\Delta c_{(\text{прод})} - \Sigma\Delta c_{(\text{исх})}; \quad (12)$$

$$\Delta c' = \Sigma\Delta c'_{(\text{прод})} - \Sigma\Delta c'_{(\text{исх})}. \quad (13)$$

Коэффициенты α, β, c, c' и ΔH_{298}, ΔG_{298} берутся с учетом стехиометрических коэффициентов уравнения рассчитываемых реакций. Для нахождения ΔH^0, которые являются экстраполяционной константой подставим в уравнение (1) значения $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$, Δc, $\Delta c'$ при $T = 298$ °К и ΔH_{298} получим в случае высоких температур:

$$\Delta H^0 = \Delta H_{298} - \left(\Delta\alpha \cdot 298 + \frac{\Delta\beta}{2} \cdot 298^3 - \frac{\Delta c'}{298} \right). \quad (14)$$

Для нахождения J подставим значения ΔH^0 (14), ΔG_{298} и $T = 298$ °К в уравнение (7), получим:

$$J = \frac{\Delta G_{298} - \Delta H^0}{T} + \Delta\alpha \cdot \lg T + \frac{1}{2}\Delta\beta \cdot T + \frac{1}{6}\Delta c \cdot T^2 + \frac{1}{2}\Delta c' \cdot T^{-2} =$$

$$= \frac{\Delta G_{298} - \Delta H^0}{298} + \Delta\alpha \cdot 5.69 + \Delta\beta \cdot 149 + \Delta c \cdot 14801 + \Delta c' \cdot 5{,}63 \cdot 10^{-6}. \quad (15)$$

Подставим значения (8)–(15) в (5) и получим:

$$\ln \mathrm{K}_p = \frac{-\Delta H^0 / T + \Delta\alpha \cdot 2{,}3 \ln T + \frac{1}{2}\Delta\beta \cdot T + \frac{1}{2}\Delta c^{-1} \cdot T^{-2} + J'''}{2{,}303 \cdot R}. \quad (16)$$

По результату термодинамического расчета каждой реакции построены графики зависимости константы равновесия $\ln K_p$ от температуры среды, которые изображены на рис. 1 [4].

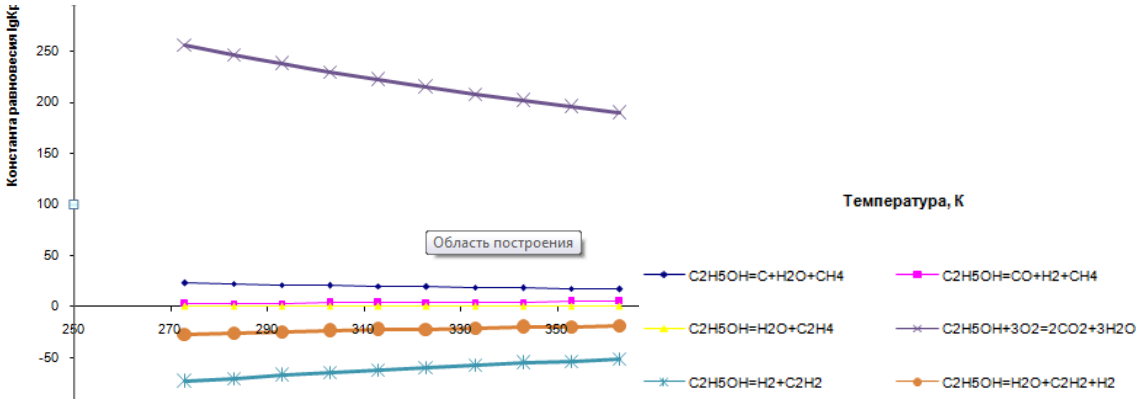

Рис. 1. Зависимость константы равновесия реакции окисления этилового спирта от температуры среды

Разложение реакций может идти по нескольким направлениям. Все зависит от энергии, которая прилагается к этим процессам.

Из рис. 1 видно, что реакции:

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_2 + H_2\uparrow \text{ и } C_2H_5OH \rightarrow C_2H_2 + H_2O + H_2\uparrow$$

не осуществимы, так как имеют отрицательное значение константы равновесия $\ln K_p$ и протекание реакции в сторону образования продуктов невозможно. Следующие реакции:

$$C_2H_5OH \rightarrow CH_4 + H_2O + C;\ C_2H_5OH \rightarrow CH_4 + CO + H_2\uparrow;$$

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$$

имеют низкую вероятность протекания в сторону образования продуктов.

Реакция с высокой вероятностью протекания до конца в сторону образования конечных продуктов следующая:

$$C_2H_5OH + 3O_2 = 2CO_2 + 3H_2O.$$

После анализа графиков зависимости константы равновесия от температуры среды были определены направления разложений реакций. Из графиков видно, что одни реакции протекают до конца в сторону образования конечных продуктов, а другие маловероятны или невозможны.

Анализ реакции позволяет сделать вывод, что для интенсификации процесса следует обеспечить коронный разряд статического заряда, который возникает в процессе очистки в циклоне пылевоздушной смеси от твердой фазы и через заземлитель уходит на землю. Энергия, выделяемая в этом разряде, будет достаточной для окисления паров спирта, тем самым минимизируя технологический выброс по паровой составляющей в окружающую среду.

Методика расчета индукционного нейтрализатора [5] создана на базе метода расчета молниезащиты, которая является средством защиты от атмосферного статического электричества, с использованием инструкции по устройству молниезащиты зданий и сооружений – РД 34.21.122–87[6].

Согласно расчетам, для предотвращения возникновения разрядов в циклоне ЦН15–600 рационально установить нейтрализатор статического электричества индукционного типа, имеющий 85 металлических игл, которые расположены на внешней поверхности выхлопной трубы циклонного аппарата. При взаимодействии частиц и ионов воздуха уровень статической электризации в циклоне снизится до безопасного значения.

Затрагивая область пожарной безопасности на химическом, фармацевтическом производствах, на основе вышеизложенного можно сделать вывод, что рассмотрение вопроса предупреждения возникновения чрезвычайных ситуаций, связанных с взрывами и пожарами, необходимо проводить в комплексе с выбором определенной модели очистного аппарата, который удовлетворяет требования безопасности с учетом вида производственной деятельности. В выбранном очистном аппарате должна присутствовать система разделения воздушного потока от примесей с сохранением скорости движения потока. В нашем случае, необходимо использование коронного разряда, на котором происходит отделение воздуха от паров растворителя.

Список информационных источников

1. Кораблев В.П. Электробезопасность на химических предприятиях. Справочник. – М.: Химия, 1991. – 237 с.
2. Кораблев В. П., Устройства электробезопасности. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 88 с.
3. Косинцев В.П., Сечин А.И., Бордунов С.В., Куликова М.В., Прокудин И.А., Косинцев М.В.Программа расчета равновесия химических реакций в широком интервале температур // Современные наукоемкие технологии. 2008. – № 4. – С. 62–64
4. Куликова М.В., Прокудин И.А., Буллер А.И., Косинцев В.И., Сечин А.И., Бордунов С.В. Анализ физико-химических процессов удаления солей жесткости энтальпийным методом расчета с применением приложения Exel // Фундаментальные исследования. 2010. – № 12. – С. 105–110.
5. Сечин А.И., Кырмакова О.С. Разработка методики расчета нейтрализатора статического электричества // Ползуновский вестник. 2014. – №4. – Т. 2.
6. РД 34.21.122-87. Инструкция по устройству молниезащиты зданий и сооружений. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 55 с.