

ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ РЕЖИМЫ БЕСПЛАМЕННОГО ГОРЕНИЯ ГАЗОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ

Калинчак В. В., д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой теплофизики Одесского национального университета имени И. И. Мечникова, E-mail: teplophys@onu.edu.ua;

Черненко А. С., к.ф.-м.н., доцент кафедры теплофизики Одесского национального университета имени И. И. Мечникова, E-mail: chernalex@ukr.net;

Софронков А. Н., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии Одесского государственного экологического университета, E-mail: a_sofronkov@ukr.net;

Селиванов С. Е., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой судовождения и безопасности жизнедеятельности на море Херсонской государственной морской академии, E-mail: selivanstas@mail.ru;

Федоренко А. В., аспирант кафедры теплофизики Одесского национального университета имени И. И. Мечникова, E-mail: teplophys@onu.edu.ua

В работе представлены результаты комплексных исследований механизмов гистерезиса теплообмена и устойчивого беспламенного горения газозвушных смесей с примесями горючего газа на металлических частицах и нитях катализатора, диаметры которых настолько малы настолько, что радиационными теплотерями можно пренебречь. В качестве объекта исследования рассматриваются гистерезисные режимы теплообмена и кинетики беспламенного горения газозвушных смесей с примесями аммиака первого порядка по аммиаку с параллельным образованием азота и окиси азота на платиновых частицах и нитях малого диаметра. Изучены механизмы влияния схемы реакции и массопереноса на критические концентрации примеси аммиака и температуры воспламенения, зажигания и погасания, определяющие гистерезисные петли на зависимостях стационарной температуры платиновой частицы (нити) и скорости тепловыделения от температуры газозвушной смеси и концентрации аммиака. Показано, что температура беспламенного горения в диффузионном режиме и суммарная скорость тепловыделения при концентрации горючего, что больше концентрации погасания, линейно увеличивается с ростом концентрации горючего газа. Установлено что с уменьшением концентрации примеси горючего газа происходит вырождение гистерезисной петли на зависимости стационарной температуры частицы катализатора от температуры газозвушной смеси. При концентрациях примеси, больших концентрации вырождения, воспламенение происходит в кинетическом режиме, когда диффузионно-кинетическое отношение меньше единицы, а погасание в переходной области, в которой диффузионно-кинетическое отношение больше единицы. При уменьшении концентрации горючего газа возрастает диффузионно-кинетическое отношение при воспламенении, при погасании уменьшается, и стремятся к единице при приближении к концентрации вырождения гистерезисной области.

Ключевые слова: частица, металлические частицы(нити) катализатор окисления, аммиак, параллельные реакции, гистерезис теплообмена, самовоспламенение, погасание, поверхностное (беспламенное) горение.

Постановка задачи. В настоящее время актуальными и недостаточно изученными вопросами остаются определяющие механизмы беспламенного горения газозвушных смесей с примесями горючих газов на металлических нитях (частицах) катализатора и, конечно, критические режимные условия зажигания, воспламенения и погасания, которые характеризуют гистерезис теплообмена. Гистерезис теплообмена обозначает двузначность стационарных значений температуры металлической нити (частицы) катализатора и, следовательно, поверхностных (гетерогенных) скоростей химических реакций и тепловыделений, тепловых и массовых потоков при определенном значении силы тока, концентрации примеси горючего газа, температуре потока газозвушной смеси или диаметра нити.

В монографии Д. А. Франк-Каменецкого [1] приведены экспериментальные результаты, но не приведены механизмы по гистерезисным зависимостям температуры платиновой нити от силы электрического тока в зависимости от концентрации примеси

горючего газа (водород, аммиак) в газоздушной смеси комнатной температуры. Указывается, что при заданных режимных параметрах тепловой гистерезис и двузначность стационарных устойчивых состояний определяется пересечением нелинейной функции скорости тепловыделения и конкурирующей функции теплоотвода от параметра состояния (температура нити) при трех стационарных температурах и, соответственно, трех стационарных значениях скорости тепловыделения. Нижнее значение температуры нити (частицы) характеризует устойчивые стационарные режимы низкоскоростного окисления примеси горючего газа и теплообмена поверхности частицы с газоздушной смесью. Переход на верхнее значение устойчивой стационарной температуры беспламенного горения газоздушной смеси происходит при условии, если начальная температура частицы больше критической температуры зажигания – промежуточной точке пересечения кривых теплоотвода и тепловыделения. Влиянию температуры зажигания на режимные параметры практически мало уделяют внимания, и это затрудняет понимание механизма перехода на верхнюю гистерезисную ветвь устойчивого поверхностного горения газоздушной смеси с примесью горючего газа на частице (нити) катализатора внутри гистерезисной петли, например, на зависимости температуры платиновой нити от силы тока [1]. В данной работе этот недостаток устраняется при объяснении механизмов гистерезисных петель на зависимостях температуры нити (частицы) и скорости химического тепловыделения от температуры аммиачно-воздушной смеси и концентрации примеси аммиака. Однако, при построении нелинейной функции тепловыделения необходимо знание влияния температуры на скорости определяющих стадий. В случае каталитического окисления могут играть роль селективной адсорбции газообразных реагентов на и реакции нетепловой природы. Работа [2] свидетельствует о возможности нетепловой природы поверхностных реакций окисления горючего газа на платине. В работе [3] показано, что селективное окисление CO на Pt- и Rh-катализаторах происходит в условиях прочной адсорбции CO.

Знание механизмов взаимовлияния на различных стадиях процессов теплообмена, адсорбции и экзотермических реакций газообразных реагентов на поверхности частицы катализатора необходимо для целенаправленного выбора режимных параметров, обеспечивающих необходимый температурный уровень беспламенного горения газоздушных смесей с примесями горючего газа на частице катализатора и скорость выхода целевого газообразного продукта. В частности эти исследования необходимы для разработки теплофизических основ каталитических газоанализаторов, первичный преобразователь которых выполнен на основе нити (частицы) из металлов платиновой группы.

Степень изученности проблемы. В основе работы термохимических газоанализаторов лежит использование зависимости мощности химического тепловыделения или температуры частицы(нити) катализатора от концентрации примеси горючего газа в газоздушной смеси [4]. Для определения их содержания требуется незначительная доля горючего газа в воздухе, при каталитическом беспламенном горении которого увеличение температуры катализатора может происходить по линейному закону. Последнее выполняется при малости теплопотерь излучением и первом порядке каталитической реакции по горючему газу, находящемуся в недостатке в газоздушной смеси, и протекающей в диффузионном режиме. Формально процессы каталитического горения газов можно разделить на две группы. В первую группу отнесем газы, окисление которых на катализаторе протекает по одной брутто-реакции первого порядка [5], во вторую – по двум или более параллельным реакциям, например аммиака на платиновой нити [4, 6–8] и горения толуола на оксидах ванадия [9]. Во втором случае зависимость скорости каталитического тепловыделения от температуры катализатора может определяться конкуренцией реакций, которые характеризуются различными теплотами сгорания и энергиями активации. Экспериментальные исследования [6] показали, что при относительно низких температурах окисление примесей аммиака на платиновых проволочках протекает преимущественно с образованием азота, с повышением

температуры появляется окись азота, скорость образования которого растет. Вопросы о механизмах самоускорения, воспламенения, зажигания и устойчивого беспламенного горения при параллельных неизотермических реакциях примеси горючего газа с адсорбированным на катализаторе кислородом являются актуальными и практически малоизученными.

Немаловажным остается вопрос о роли массопереноса, которая учитывается диффузионно-кинетическим отношением, в процессах воспламенения, зажигания, погасания и вырождения гистерезисных петель на зависимостях температуры нити (частицы) катализатора от концентрации примеси горючего газа и температуры газовой смеси [4, 8].

Цель данной работы – исследование роли массопереноса и кинетики параллельного окисления горючего газа (аммиака) в процессах воспламенения, зажигания и погасания гистерезисных петель на зависимостях температуры платиновой нити (частицы) и скорости тепловыделения от температуры газовой смеси и концентрации примеси горючего газа. Также целью работы является анализ влияния схемы каталитических реакций на зависимости температуры и скорости беспламенного горения от концентрации примеси аммиака и температуры газовой смеси для таких малых диаметров частицы (нити) катализатора, при которых можно пренебречь радиационными тепловыми потерями. В качестве объекта исследования рассматриваются гистерезисные режимы беспламенного горения газовой смеси с примесями аммиака на платиновых частицах и нитях малого диаметра.

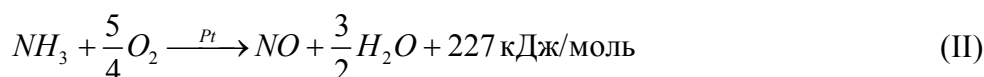
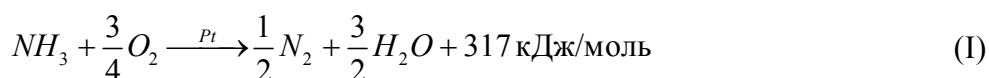
Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

1. Изучить влияние схемы реакции на скорость тепловыделения, сравнить с экспериментальными результатами; определить критические температуры воспламенения, зажигания и погасания в зависимости от схемы реакции; исследовать зависимость температуры беспламенного горения от температуры аммиачно-воздушной смеси с примесью аммиака на платиновой нити.

2. Провести анализ гистерезисных зависимостей скорости тепловыделения на платиновой нити от температуры газовой смеси и концентрации примеси аммиака. Исследовать влияние температуры газовой смеси и концентрации примеси аммиака на скорость тепловыделения в режиме устойчивого беспламенного горения.

3. Исследовать зависимости температуры аммиачно-воздушной смеси $T_g(T)$ при уменьшении концентрации аммиака Z_a ; концентрации примеси аммиака от стационарной температуры платиновой нити при уменьшении температуры газовой смеси T_g . Определить температуры и концентрации вырождения гистерезисных петель на зависимостях $T_g(T)$, $T(Z_a)$. Построить кривые спинодали, проходящие через точки воспламенения и погасания. Провести анализ влияния критической начальной температуры платиновой нити на концентрацию зажигания и температуру газовой смеси зажигания внутри гистерезисных петель. Исследовать влияние температуры газовой смеси и концентрации примеси аммиака на температуру беспламенного горения.

Изложение основного материала. Каталитическое (поверхностное) горение газовой смеси с примесями аммиака на платиновой нити (частице) в зависимости от ее температуры может протекать с параллельным образованием азотсодержащих продуктов и воды:



Скорость химического тепловыделения q_{ch} при параллельном окислении аммиака равна сумме тепловыделения реакции (I) с образованием азота и тепловыделения реакции (II) с образованием окиси азота:

$$q_{ch} = (Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \rho_g Z_a \frac{1}{1 + Se_{1,2}}, \quad Se_{1,2} = \frac{k_1 + k_2}{\beta}, \quad \beta = \frac{D_a}{d} Nu_D \quad (1)$$

$$k_1 = k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad k_2 = k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right),$$

где Z_a – концентрация (массовая доля) примеси горючего газа; q_{ch} – суммарная скорость химического тепловыделения при параллельном окислении аммиака, Вт/(м²К); $Se_{1,2}$ – суммарное диффузионно-кинетическое отношение; k_1, k_2 – константа скорости, соответственно, (I) и (II) химической реакции, м/с; k_{01}, k_{02} – предэкспонента, соответственно, (I) и (II) химической реакции, м/с; E_1, E_2 – энергия активации, соответственно, (I) и (II) химической реакций, Дж/моль.

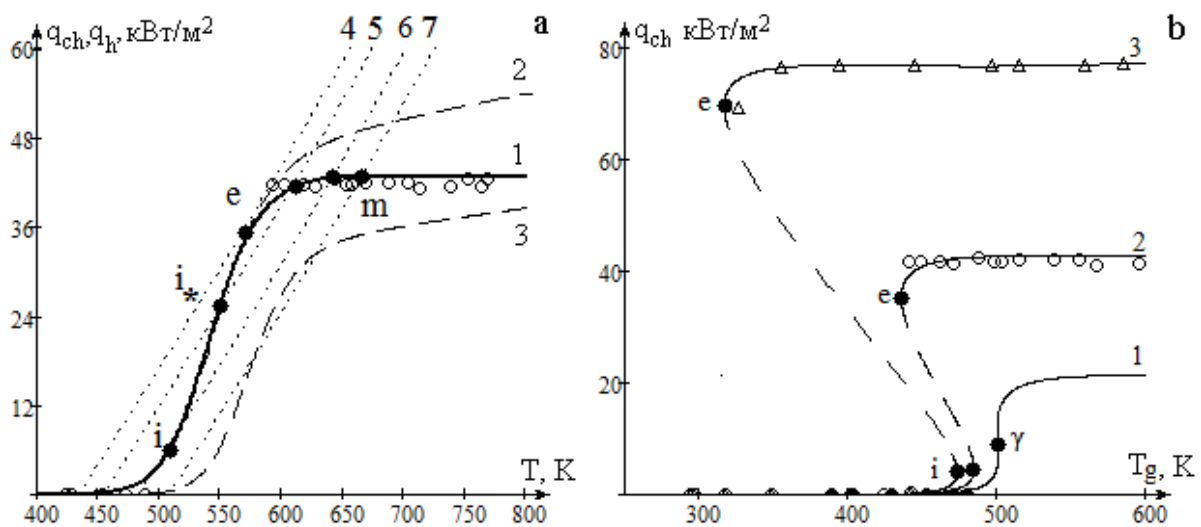


Рисунок 1 – Зависимость скорости реакционного тепловыделения:

а) Зависимость скорости реакционного тепловыделения q_{ch} (сплошная кривая 1 – учет реакций (I)–(II); пунктир 2 – реакция (I); пунктир 3 – реакция (II) и скорости теплоотвода q_h (пунктирные кривые 4–7) от температуры платиновой нити: $T_{ge} = 435 \text{ K}$ ($T_e = 573 \text{ K}$), $T_g = 455 \text{ K}$ ($T_{bk} = 540 \text{ K}$), $T_{gi} = 485 \text{ K}$ ($T_i = 505 \text{ K}$), $T_g = 510 \text{ K}$, диаметр $d = 100 \text{ мкм}$, $Nu_D = 0.64$, $T_w = 293 \text{ K}$, массовая доля аммиака $Z_a = 1\%$. – эксперимент [2], расчет по формулам (1) и (2); б) гистерезисная зависимость суммарной скорости тепловыделения на платиновой нити от температуры аммиачно-воздушной смеси 1. $Z_a = 0.5\%$, 2. $Z_a = 1\%$, 3. $Z_a = 1.8\%$. Δ – эксперимент [1]. $T_{g\gamma} = 505 \text{ K}$, $Z_{a\gamma} = 0.5\%$, расчет системы параметрических уравнений (1) и (3)

Суммарная скорость теплоотвода q_h (Вт/м²) за счет молекулярно конвективного механизмов q_g (закон Ньютона-Рихмана) и теплового излучения q_w (законы Кирхгофа и Стефана-Больцмана):

$$q_h = q_g + q_w, \quad q_w = \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4), \quad q_g = \alpha (T - T_g), \quad \alpha = \frac{\lambda_g Nu}{d} = \beta c_{pg} \rho_g. \quad (2)$$

где ε – коэффициент черноты поверхности катализатора; σ – постоянная Стефана-Больцмана, Вт/(м²К⁴); α – коэффициент теплообмена, Вт/(м²К); $\beta = D_a Sh / d$ –

коэффициент массообмена, м/с; $\lambda_g, c_{pg}, \rho_g$ – коэффициент теплопроводности, удельная теплоемкость и плотность газовой смеси; d – диаметр нити (частицы) катализатора, Nu – диффузионный критерий Нуссельта, Sh – число Шервуда (для данного случая равен числу Нуссельта); D_a – коэффициент концентрационной диффузии примеси горючего газа, м²/с.

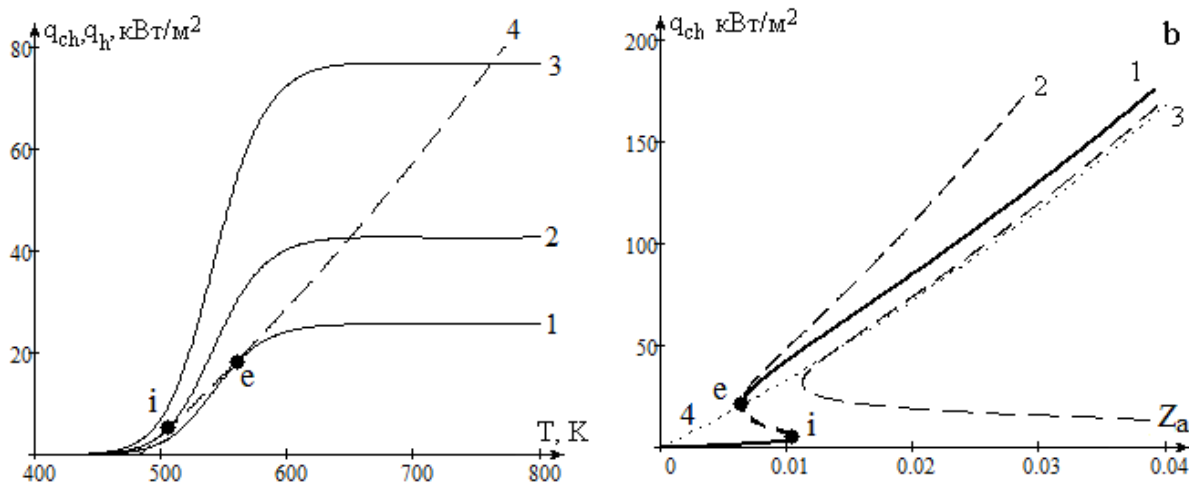


Рисунок 2 – Зависимости скорости тепловыделения:

а) зависимости скорости химического тепловыделения q_{ch} (сплошные кривые 1 – $Z_a = 0.5 \%$, 2 – $Z_a = 1 \%$, 3 – $Z_a = 1.8 \%$) и теплоотвода q_h (пунктирная кривая 4) ($T_g = 485 \text{ K}$), диаметр $d = 100 \text{ мкм}$, $Sh = 0.64$, $T_w = 293 \text{ K}$, расчет по (1) и (2); б) зависимость q_{ch} от относительной концентрации аммиака в газовой смеси. $T_w = 293 \text{ K}$, массовая доля аммиака $Z_a = 1 \%$, $Sh = 0.64$, $T_g = 485 \text{ K}$, кривые: 1 – учет реакций (I) – (II), 2 – реакция (I), 3 – реакция (II), 4 – расчет по (5), расчет по параметрической системе уравнений (1) и (4)

Воспользуемся зависимостью температуры газовой смеси от стационарной температуры частицы катализатора, которую определим из уравнения стационарности и формул (1) и (2):

$$T_g = T - \frac{Z_a \rho_{gs} (Q_1 k_1 + Q_2 k_2)}{c_{pg} \rho_g \beta (1 + Se_{1,2})} + \frac{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)}{c_{pg} \rho_g \beta}. \quad (3)$$

На рис. 1а приведено влияние схемы реакции на $q_{ch}(T)$ при $Z_a = 1 \%$ в следующих предположениях: параллельное образование азота и окиси азота (кривая 1 – сплошная кривая), только образование азота по реакции (I) (кривая 2 – верхняя пунктирная кривая) и образование окиси азота по реакции (II) (кривая 3 – нижняя пунктирная кривая). Расположение кривых скорости теплоотвода q_h с увеличением температуры газовой смеси (пунктирные кривые 4–7) иллюстрирует переход от случая низкотемпературного окисления к случаю погасанию (точка e), затем зажигания (точка i*, образование точки воспламенения при $T_{gi} = 485 \text{ K}$ ($T_i = 505 \text{ K}$)) и, наконец, устойчивого беспламенного горения (точка m).

Кривая теплоотвода (кривая 5 – мелкий пунктир) пересекает нелинейную кривую в трех точках, характеризующие каталитическое воспламенение (точка i), зажигание (точка i*), погасание (точка e) и горение (точки m) примеси аммиака $Z_a = 1 \%$ на тонкой платиновой нити.

Как это видно из рис. 1а, на зависимости химического тепловыделения от температуры (1) наблюдается слабый максимум. В предположении слабых температурных

функцій плотности газа и коэффициента диффузии, несложно определить диаметр частицы (нити) d_{\max} и $q_{ch,\max}$ для максимума на зависимости $q_{ch}(T)$ в виде:

$$d_{\max} = \frac{D_a Sh}{k_1 k_2} \frac{Q_{a1} E_1 k_1 + Q_{a2} E_2 k_2}{(Q_{a1} - Q_{a2})(E_2 - E_1)}, \quad q_{ch,\max} = k_1 k_2 \frac{(Q_{a1} - Q_{a2})(E_2 - E_1)}{E_1 k_1 + E_2 k_2} \rho_{gs} Z_a.$$

Следовательно, максимум должен наблюдаться в случае $E_2 > E_1$ и $Q_{a1} > Q_{a2}$.

Используя систему параметрических уравнений (1) и (3), получаем зависимость химического тепловыделения от температуры аммиачно-воздушной смеси (рис. 1b). Видно, что в режиме каталитического горения малых примесей газа q_{ch} практически не изменяется с увеличением температуры аммиачно-воздушной смеси. В тоже время область изменения температуры газа, в пределах которых возможно каталитическое горение газов расширяется в область комнатных температур при увеличении концентрации горючего смеси. Это означает, что осуществив на платиновой проволоке каталитическое зажигание аммиака с массовой концентрацией в смеси более 2 %, его горение будет самоподдерживаться даже при комнатной температуре.

Расчёты проводились при следующих значениях параметров: $E_1 = 122$ кДж/моль, $k_{01} = 17.3 \cdot 10^{10}$ м/с, $Q_{a1} = 18.6$ МДж/кгNH₃, $E_2 = 159$ кДж/моль, $k_{02} = 11.9 \cdot 10^{13}$ м/с, $Q_{a2} = 13.3$ МДж/кгNH₃, $Sh = 0.64$.

Для анализа устойчивых и критических стационарных состояний температуры катализатора может быть использована зависимость концентрации примеси горючего газа от стационарной температуры частицы (нити) катализатора:

$$Z_a = \frac{c_{pg} \rho_g \beta (T - T_g) + \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)}{(Q_{a1} k_1 + Q_{a2} k_2) \rho_{gs}} (Se_{12} + 1). \quad (4)$$

Рис. 2а иллюстрирует влияние концентрации примеси аммиака на суммарную скорость тепловыделения $q_{ch}(T)$ при параллельном протекании реакций (I) – (II) на платиновой нити. При уменьшении концентрации аммиака происходит переход от случая устойчивого горения (кривая 3) к случаю воспламенения (кривая 2), а далее и к случаю каталитического погасания (кривая 1). Из рис. 2а видно, что уменьшение Z_a приводит к уменьшению температуры каталитического горения и q_{ch} , вдали от критических точек каталитического воспламенения и погасания.

В этом случае, используя систему параметрических уравнений (1) и (4), получаем одну из искомым зависимостей. На рис. 2b представлено влияние схемы реакции на гистерезисные зависимости q_{ch} от температуры аммиачно-воздушной смеси при постоянной концентрации аммиака $Z_a = 1$ %, и диаметре платиновой проволоочки.

Внутри гистерезисных петель $q_{ch}(T_g)$ (рис.1b) и $q_{ch}(Z_a)$ (рис. 2b) и вблизи температуры погасания, химическое тепловыделение определяется полностью экзотермической реакцией (I) с большим тепловым эффектом. При каталитическом горении с ростом температуры катализатора основной реакцией в химическом тепловыделении становится реакция (II). Однако независимость тепловыделения от температуры при каталитическом горении объясняется именно протеканием параллельных реакций окисления аммиака (рис. 1а).

Критические температуры частицы катализатора при каталитическом самовоспламенении (точка i) и погасании (точка e), соответствующие им температуры газовой смеси и концентрации горючего газа находятся из условия касания кривых тепловыделения и теплоотвода. Они определяют края гистерезисной зависимости температуры нити газоанализатора и скорости тепловыделения от температуры газовой смеси и концентрации горючего газа. Внутри гистерезисной петли точка пересечения кривых (точка i) тепловыделения и теплоотвода определяется критическим

значением начальной температуры катализатора (температура зажигания). Температура зажигания, конечно, зависит от температуры газовой смеси и концентрации горючего газа.

Химическое тепловыделение при протекании реакций (I) и (II) в диффузионной области определяется эффективным тепловым эффектом реакций (I) и (II) и коэффициентом массопереноса:

$$q_{ch,d} = \frac{Q_{a1}k_1 + Q_{a2}k_2}{k_1 + k_2} \frac{D_a Sh}{d} \rho_g Z_a, \quad Q_{a,eff} = \frac{Q_{a1}k_1 + Q_{a2}k_2}{k_1 + k_2}. \quad (5)$$

Как и следовало ожидать, зависимость (5) справедлива при высоких температурах вдали от погасания каталитической реакции.

С ростом температуры газовой смеси $q_{ch,d}$ практически не изменяется. Это связано с тем, произведение коэффициента диффузии D_a на плотность газа ρ_g слабо увеличивается, а эффективное значение теплового эффекта медленно убывает с ростом температуры.

Температура каталитического горения газов T_{bur} для тонкой проволоочки может быть оценена по формуле:

$$T_{bur} = T_g + \frac{Q_{a,eff} Z_a}{c_{pg}} Le^{1-m}.$$

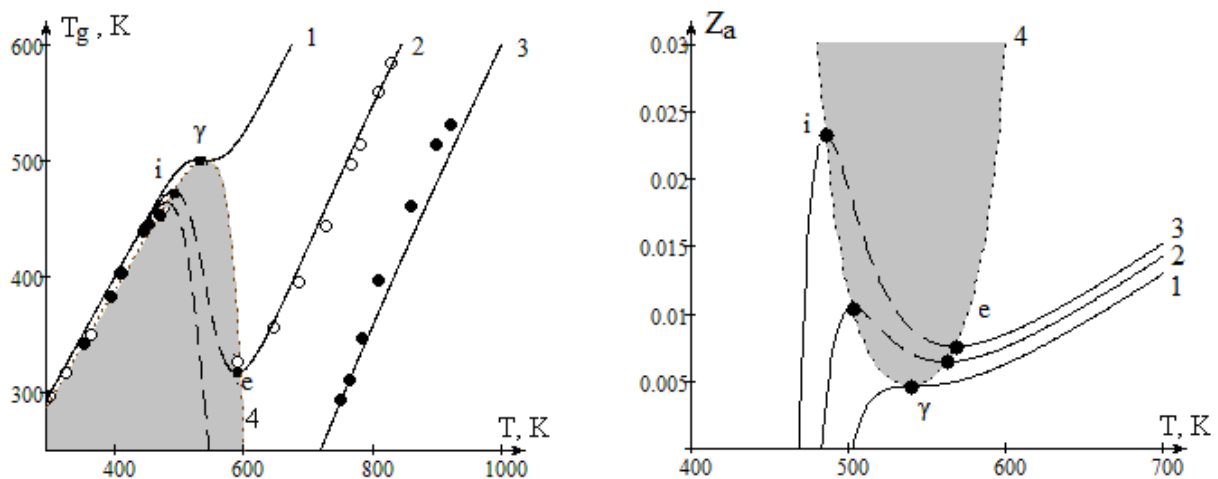


Рисунок 3 – Зависимость температуры:

- а) аммиачно-воздушной смеси от стационарной температуры платиновой нити. а) массовая доля аммиака Z_a : 1) 0.5 %, 2) 1.8 %, 3) 3.1 %, эксперимент [1]: $Z_a = 1.8\%$ – ●, 3.1 % – ○, кривая 4 – спинодаль (зависимость (6)). $T_{g\gamma} = 505\text{K}$; б) зависимость концентрации примеси аммиака от стационарной температуры платиновой нити при уменьшении температуры аммиачно-воздушной смеси: 1 – T_g : 505 К, 2 – 485 К, 3 – 470 К, кривая 4 – спинодаль (зависимость (7)).

Согласно зависимости (5) скорость тепловыделения прямо пропорционально концентрации примеси горючего газа и практически не зависит от температуры газовой смеси, так как $Q_{a,eff}$ уменьшается а произведение коэффициента концентрационной диффузии на плотность газа слабо возрастает с увеличением температуры газовой смеси.

Определение критических условий. Проведем анализ зависимости температуры аммиачно-воздушной смеси от стационарной температуры платиновой нити $T_g(T)$ по формуле (3). Поиск экстремума (при пренебрежении теплопотерь на излучение) на

зависимости (3) $\partial T_g / \partial T|_{i,e} = 0$ и подстановка обратно в (3) позволяет получить формулу спинодали в аналитическом виде:

$$T_g|_{i,e} = T - d \frac{RT^2}{E_{eff2}(1+B)} (1 + Se_{12}), \quad (6)$$

$$B = \frac{(Q_{a1} - Q_{a2})(E_2 - E_1)}{E_{eff2} Q_{a,eff}} \frac{k_1 k_2}{(k_1 + k_2)^2}, \quad E_{eff2} = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2}.$$

На рис. 3а. представлены графики зависимости температуры аммиачно-воздушной смеси от стационарной температуры платиновой нити $T_g(T)$, рассчитанные по формуле(3), при уменьшении концентрации аммиака: 3) 3.1 %. 2) 1.8 %, 1) $Z_a = 0.5$ %. Кривая 4 – спинопаль, рассчитанная по зависимости (6). Максимум на кривой $T_g(T)$ (рис.3а) соответствует критическому условию каталитического самовоспламенения примеси горючего газа на частице катализатора, а минимум – каталитическому погасания. С уменьшением концентрации горючего газа происходит вырождение критических условий (точка γ).

Кривая, лежащая между точками i и e , определяет условия зажигания реакции при нагреве катализатора выше температуры зажигания T_{bk} . Область параметров системы, объединяющая условия зажигания (гистерезисная область), ограничивается кривой (спинопаль, кривая 4, рис. 3а).

Слева от гистерезисной области расположены низкотемпературные стационарные состояния, справа – устойчивые высокотемпературные состояния, характеризующие беспламенное горение. Максимум на этой зависимости соответствует вырождению критических условий.

Максимум на кривой $Z_a(T)$ характеризуется концентрацией и температурой самовоспламенения примеси горючего газа на частице катализатора, а минимум – концентрацией и температурой каталитического погасания. Используя условие экстремума на зависимости (4) $\partial Z_a / \partial T|_{i,e} = 0$, определим зависимость (спинопаль), ограничивающая гистерезисную область теплообмена катализатора и проходящей через точки максимума и минимума (пренебрежем теплообменом излучением):

$$Z_a|_{i,e} = \frac{c_{pg} \rho_g \beta RT^2}{(Q_{a1} k_1 + Q_{a2} k_2) \rho_{gs} E_{eff1} (1 + Se_{12} - Se_{12} E_{eff2} / E_{eff1})} (1 + Se_{12})^2, \quad (7)$$

$$Se_{12} = \frac{(k_1 + k_2) \rho_{gs}}{\beta \rho_g}, \quad E_{eff1} = \frac{Q_{a1} k_1 E_1 + Q_{a2} k_2 E_2}{Q_{a1} k_1 + Q_{a2} k_2}.$$

Данная спинопаль имеет минимум, который отвечает точке вырождения критических условий (точка γ).

Таким образом, полученные зависимости (6) и (7) позволяют определить все важные области каталитического окисления примесей горючих газов на частицах (нитях) катализатора: низкотемпературное окисление, каталитическое горение и каталитическое зажигание.

Выводы.

1. Доказано, что при температурной зависимости скорости реакционного тепловыделения при параллельном каталитическом горении газозвудушных смесей с примесями аммиака на платиновой нити наблюдается максимум. Это объясняется конкуренцией скорости тепловыделения реакции до N_2 и реакции до NO при учете

массопереноса, что обусловлено различием тепловых эффектов $Q_{a1} > Q_{a2}$ и энергий активации $E_2 > E_1$. Установлено, что реакция окисления аммиака до N_2 определяет критические условия воспламенения и погасания, а реакция до NO – характеристики каталитического горения.

2. Используя параметрическое представление функций, получены и объяснены гистерезисные зависимости химического тепловыделения от температуры газовой смеси и массовой доли аммиака. Доказано, что химическое тепловыделение при каталитическом горении примесей аммиака слабо зависит от температуры аммиачно-воздушной смеси и прямо пропорционально массовой доле аммиака.

3. Предложен метод определения гистерезисных областей тепломассообмена нити (частицы) катализатора, внутри которых наблюдается каталитическое зажигание, а вне – стационарные состояния окисления и каталитического горения малых примесей аммиака.

4. Исследованы зависимости температуры аммиачно-воздушной смеси и концентрации примеси аммиака $T_g(T)$, $Z_a(T)$ от стационарной температуры платиновой нити диаметром 100 мкм. Показано, что при уменьшении концентрации аммиака от 3.1 % до 0.5 % происходит вырождение гистерезисной петли на зависимости $T(T_g)$ и, следовательно, $q_{ch}(T_g)$. При увеличении температуры газовой смеси от 470 К до 505 К происходит вырождение гистерезисной петли на зависимости $T(Z_a)$. Определены температуры и концентрации вырождения гистерезисных петель на зависимостях $T(T_g)$, $T(Z_a)$. Построены кривые спинодали, проходящие через точки воспламенения и погасания.

5. Установлено качественное различие влияния температуры газовой смеси на скорость тепловыделения и концентрации примеси аммиака. Доказано, что в режиме беспламенного горения внутри гистерезисной петли $q_{ch}(T_g)$ и при температурах газовой смеси, выше температуры воспламенения, скорость реакционного тепловыделения практически не зависит от температуры аммиачно-воздушной смеси, что связано со слабой температурной зависимостью произведения коэффициента концентрационной диффузии на плотность газовой смеси. Установлено, что увеличение концентрации примеси аммиака в газовой смеси в режиме беспламенного горения приводит к прямопропорциональному увеличению скорости тепловыделения.

6. Доказано, что для тонких платиновых нитей и частиц малого диаметра увеличение температуры газовой смеси и концентрации примеси аммиака приводит к линейному росту температуры платиновой частицы. Это объясняется, во-первых, переходом беспламенного горения в диффузионную область и, во-вторых, уменьшением эффективного теплового эффекта реакции с ростом температуры частицы. Установленная линейная зависимость между концентрацией примеси аммиака в интервале и температурой платиновой нити (частицы) позволяет прогнозировать в интервале от концентрации вырождения (погасания) до концентрации, при которой температура платины не превышает 1000К.

Применение результатов и предложения для дальнейших исследований.

Данные результаты могут быть использованы при построении реакторов с кипящим слоем частиц катализатора для поверхностного дожигания вредных горючих газов, несгоревших углеводородов и угарного газа. Необходимо дальнейшее исследование влияния диаметра частицы (нити) катализатора на максимум скорости реакционного тепловыделения и соответствующие скорости химических реакций образования азота и его окиси. Важен анализ зависимостей критических температур воспламенения и погасания газовой смеси, диффузионно-кинетических отношений, скоростей химических реакций, критических скоростей тепловыделения от доли примеси аммиака. Будет продолжено

детальное изучение условий вырождения и влияния диаметра катализатора, температуры и доли примеси в газовой смеси.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий – М. : Наука, 1987. – 491 с.
2. Барелко В. В. Критические явления нетепловой природы в реакции окисления аммиака на платине / В. В. Барелко, Ю. Е. Володин. – М. : Доклады АН СССР, 1973. – Т. 211, № 6. – С. 1373–1376.
3. Кипнис М. А. Селективное окисление СО на Pt- и Rh-катализаторах в условиях прочной адсорбции СО / М. А. Кипнис, Э. А. Волнина. – М. : Кинетика и катализ. 2010. – Т. 51. № 2. – С. 295–304.
4. Калугин В. В. Высокотемпературное окисление аммиака на платиновом катализаторе при параллельном образовании азотсодержащих продуктов / В. В. Калугин, В. В. Калинин, А. С. Черненко. – М. : Кинетика и катализ. 2015. – Т. 56, № 3. – С. 333–341.
5. Гистерезис тепломассообмена при неизотермическом окислении примесей горючих газов в воздухе на платиновой проволоке / [Калинчук В. В., Черненко А. С., Калугин В. В., Софронков А. Н.] // Физика аэродисперсных систем. – Одесса, 2014. – № 51. – С. 41–52.
6. Ilchenko N. I. Catalytic oxidation of ammonia. I. Reaction kinetics and mechanism. / N. I. Ilchenko, G. J. Golodets. *J. Catal.* 1975. – V. 39. – №11. – P. 57–72.
7. Калинин В. В. Влияние размера частицы катализатора на критические условия каталитического окисления газов / В. В. Калинин, А. С. Черненко, В. В. Калугин // Инженерно-физический журнал. – Новосибирск, 2014. – Т. 87, № 2. – С. 317–324.
8. Калинин В. В. Каталитическое горение малых содержаний горючих газов на металлических частицах // Матеріали міжнародної науково-практичної конференції [«Безпека життєдіяльності на транспорті та виробництві – Освіта, наука, практика»]. – Херсон : ХДМА, 2014. – С. 230–232.
9. Томский И. С. Парциальное каталитическое окисление толуола на оксидах ванадия и молибдена / И. С. Томский, М. В. Вишневецкая, А. И. Кокорин // Химическая физика – М., 2008. – Т. 27, № 7. – С. 66–71.

REFERENCES

1. Frank-Kameneckiy D. A. (1987). *Diffuziya i teploperedacha v khimicheskoy kinetike*. M. : Nauka.
2. Barelko V. V., Volodin Yu. E. (1973). Kriticheskie yavleniya neteplovoyj prirodi v reakcii okisleniya ammiaka na platine. *Dokladih AN SSSR, T. 211, 6, 1373–1376*.
3. Kipnis M. A., Volnina Eh. A. (2010). Selektivnoe okislenie SO na Pt- i Rh-katalizatorakh v usloviyakh prochnoyj adsorbicii SO. *Kinetika i kataliz, 51, 2, 295–304*.
4. Kalugin V. V., Kalinchak V. V., Chernenko A. S. (2015). Vihokotemperaturnoe okislenie ammiaka na platinovom katalizatore pri paralleljnom obrazovanii azotsoderzhathikh produktov. *Kinetika i kataliz, T. 56, 3, 333–341*.
5. Kalinchak V. V., Chernenko A. S., Kalugin V. V., Sofronkov A. N. (2014). Gisterezis teplomassoobmena pri neizotermicheskom okislenii primeseyj goryuchikh gazov v vozdukhe na platinovoyj provoloke. *Fizika aehrodispersnihkh system, 51*. Odessa, 41–52.
6. Ilchenko N. I., Golodets G. J. (1975). Catalytic oxidation of ammonia. I. Reaction kinetics and mechanism. *J. Catal, V. 39, 11, 57–72*.
7. Kalinchak V. V., Chernenko A. S., Kalugin V. V. (2014). Vliyanie razmera chasticih katalizatora na kriticheskie usloviya kataliticheskogo okisleniya gazov. *Inzhenerno-fizicheskij zhurnal, V. 87, 2*. Novosibirsk, 317–324.

8. Kalinchak V. V. (2014). Kataliticheskoe gorenje malihkh sodержaniyj goryuchikh gazov na metallicheskih chasticakh. *Materiali mizhnarodnoї naukovo-praktichnoї konferencії «Bezpeka zhittediyalnosti na transporti ta virobnictvi – Osvita, nauka, praktika»*. Kherson : KhDMA, 230–232.

9. Tomskiy I. S., Vishnevskaya M. V., Kokorin A. I. (2008). Parcialnoe kataliticheskoe okislenie toluola na oksidakh vanadiya i molibdena. *Khimicheskaya fizika*, V. 27, 7, 66–71.

Калінчак В. В., Черненко О. С., Софронков О. Н., Селіванов С. Є., Федоренко А. В. ГІСТЕРЕЗИСНІ РЕЖИМИ БЕЗПОЛУМ'ЯНОГО ГОРІННЯ ГАЗОПОВІТРЯНИХ СУМІШЕЙ

У роботі представлені результати комплексних досліджень механізмів гістерезису тепломасообміну та стійкого безполум'яного горіння газоповітряних сумішей із домішками горючого газу на металевих частинках і нитках каталізатора, діаметри яких настільки малі, що радіаційними тепловтратами можна знехтувати. В якості об'єкта дослідження розглядається гістерезисні режими тепломасообміну та кінетики безполум'яного горіння газоповітряних сумішей з домішками аміаку з паралельним утворенням азоту й окису азоту по першому порядку по аміаку на платинових частинках і нитках малого діаметра. Вивчено механізми впливу схеми реакції і масопереносу на критичні концентрації домішки аміаку і температури займання, запалювання і погасання, що визначають гістерезисна петлі на залежностях стаціонарної температури платинової частинки (нитки) і швидкості тепловиділення від температури газоповітряної суміші і концентрації аміаку. Показано, що температура безполум'яного горіння в дифузійному режимі і сумарна швидкість тепловиділення при концентрації пального, що більше концентрації погасання, лінійно збільшується з ростом концентрації горючого газу. Установлено, що зі зменшенням концентрації домішки горючого газу відбувається виродження гістерезисної петлі на залежності стаціонарної температури частинки каталізатора від температури газоповітряної суміші. При концентраціях домішки, великих концентрації виродження, займання відбувається в кінетичному режимі, коли дифузійно-кінетичне відношення менше одиниці, а погасання в перехідній області, в якій дифузійно-кінетичне відношення більше одиниці. При зменшенні концентрації горючого газу збільшується дифузійно-кінетичне відношення при самозайманні, при погасанні – зменшується, і прагне до одиниці при наблизенні до концентрації виродження гістерезисної області.

Ключові слова: частинка, металевий каталізатор окислення, аміак, паралельні реакції, гістерезис тепломасообміну, самозаймання, погасання, поверхневе (безполум'яне) горіння.

Kalinchak V. V., Chernenko A. S., Sofronkov A. N., Selivanov S. E., Fedorenko A. V. HYSTERESIS REGIMES OF FLAMELESS COMBUSTION GAS MIXTURE

Mechanisms of hysteresis heat and mass transfer and flameless combustion gas-air mixtures with combustible gas admixture on metal catalyst particles and wires are studied. It is assumed that ammonia is oxidized on platinum small diameter particles and wires with a parallel formation of nitrogen and nitrous oxide. Dependences stationary platinum particle temperature (wire) and heat release rate of the gas mixture temperature and ammonia concentration were studied. The temperature of the flameless combustion and the total heat release rate increases linearly with increasing concentration of flammable gas, when it is more concentration of extinction. Degeneration of the hysteresis loop at a fixed temperature dependence on the catalyst particle-gas mixture temperature occurs when the concentration admixture of flammable gas reduced. Catalytic ignition occurs in the kinetic mode (diffusion-kinetic ratio of less than one), the extinction in the transition region (diffusion-kinetic ratio greater than one). The admixture concentration must be greater than the concentration of degeneracy. When reducing the concentration of flammable gas diffusion-kinetic ratio increases when ignition, decreases with extinction and approaches unity when there is a degeneration of the hysteresis field.

Keywords: particle, metal oxidation catalyst, ammonia, parallel reactions, hysteresis, heat-mass exchange, self-ignition, extinction, surface (flameless) burning.

© Калінчак В. В., Черненко О. С., Софронков О. Н., Селіванов С. Є., Федоренко А. В.

Статтю прийнято
до редакції 28.05.16