

В.В. КАЛИНЧАК¹,
А.С. ЧЕРНЕНКО¹,
А.Н. СОФРОНКОВ²

¹Украина, Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

²Польша, Университет Ополе

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ И ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ РЕЖИМЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ГОРЮЧИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ НА ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

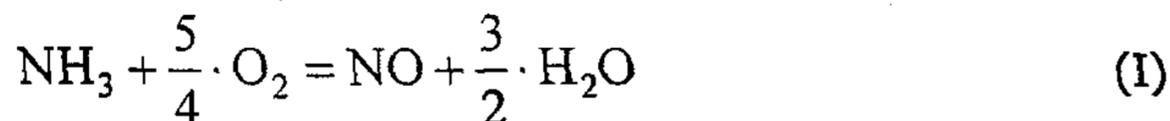
Выявлен механизм высокотемпературных и гистерезисных режимов тепло-массообмена и гетерогенно-каталитических реакций окисления малых содержаний аммиака в воздухе на платиновой проволоке в зависимости от силы тока и концентрации аммиака в воздухе. Предположена схема химической реакции и установлена роль массопереноса аммиака и различных механизмов теплопереноса в процессах каталитического зажигания, горения и потухания аммиачно-воздушных смесей.

Введение

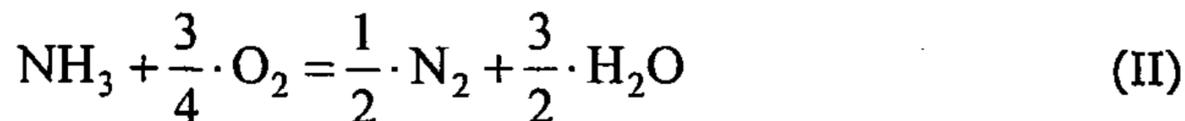
Разработка надежных методов определения, утилизации и «сжигания» малых содержаний токсичных и горючих газообразных веществ (NH_3 , CO , H_2) в воздухе является в наше время актуальной задачей. К таким методам относятся терموкаталитические, основанные на определении и использовании зависимостей мощности химического тепловыделения или температуры катализатора от концентрации горючего вещества в воздухе. Отдельным вопросом является проблема каталитического окисления аммиака, появление которого в воздухе связано с возможными выбросами аммиачных заводов, с поломкой холодильных агрегатов, а также продуктом гниения органических отходов на свалках [1 – 4]. Для разработки оптимальных режимов работы терموкаталитических газоанализаторов и установок аэрозольного катализа [4], необходима детальная информация об устойчивых высокотемпературных и двузначных гистерезисных режимах кинетики гетерогенно-каталитической реакции на поверхности катализатора и тепло-массообмена катализатора с газовой смесью при малых содержаниях горючего компонента в воздухе [5 – 8]. Обзор литературы [3, 5 – 9] показал, что температурный уровень (температура катализатора) при протекании в диффузионной области определяется тепловым эффектом, который зависит от схемы реакции и теплоотвода, зависящим от диаметра частицы (нити) катализатора. Механизм каталитического зажигания горения и потухания воздушно-аммиачных смесей, изучен не достаточно полно. Не выяснена роль различных механизмов теп-

лообмена, массопереноса и схемы реакции, определяющей тепловой эффект реакции.

Известно, что окисление аммиака может происходить как с образованием окиси азота согласно уравнению:



с тепловым эффектом реакции $Q_{\text{NH}_3} = 13.3 \cdot 10^6$ Дж/кгNH₃, так и более полно с образованием азота:



с большим тепловым эффектом реакции $Q_{\text{NH}_3} = 18.62 \cdot 10^6$ Дж/кгNH₃.

Целью данной работы являлось выявление механизма высокотемпературных и гистерезисных режимов тепломассопереноса и роли кинетики гетерогенно-каталитических реакций (I) и (II) воздушно-аммиачных смесей с малым содержанием аммиака на платиновой проволоке при пропускании через нее электрического тока (при объемных концентрациях аммиака меньших за концентрационный предел воспламенения аммиака в воздухе, т.е. $C_{\text{av}} < 14\%$).

Рассмотрим находящуюся в аммиачно-воздушной смеси определенного состава длинную платиновую нить, по которой протекает постоянный электрический ток. Задачу теплопроводности для нити катализатора представим в виде:

$$c_c \rho_c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_c \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_c \frac{\partial T}{\partial r} \right) + q_j^*,$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned} -\lambda_c \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=d/2} + q_{\text{ch}} = q_g + q_w, \quad -\lambda_c \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=L/2} = \lambda_c \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=-L/2} = 0, \\ -\lambda_c \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = -\lambda_c \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \end{aligned}$$

Здесь r, x – радиальная координата и координата вдоль нити катализатора, м; c_c – удельная теплоемкость нити катализатора, Дж/кг К; ρ_c – плотность нити катализатора, кг/м³; λ_c – коэффициент теплопроводности нити катализатора, Вт/(м·К); d, L – диаметр и длина нити катализатора, м; q_j^* – объемная плотность мощности джоулевого тепловыделения, Вт/м³; q_{ch}, q_g, q_w – плотности мощности химического тепловыделения, теплового потока за счет естественной конвекции, мощности теплового излучения, Вт/м².

Уравнение нестационарного теплового баланса цилиндрического катализатора, усредняя температуру по его длине, нагреваемого электри-

ческим током, на поверхности которого протекает экзотермическая гетерогенно-каталитическая реакция, представим в виде:

$$\frac{1}{4} c_c \rho_c d \frac{dT}{dt} = q_{\text{eff}}, T(t=0) = T_b, \quad (1)$$

$$q_{\text{eff}} = q_{\text{ch}} - q_{\text{h}}, \quad q_{\text{h}} = q_{\text{g}} - q_{\text{j}} + q_{\text{w}}.$$

q_{eff} – эффективная плотность мощности, Вт/м², $q_{\text{j}} = q_{\text{j}}^* \cdot \frac{d}{4}$.

Плотность потока теплового излучения q определяются совместными законами Кирхгофа и Стефана–Больцмана в виде:

$$q_{\text{w}} = \varepsilon \sigma (T^4 - T_{\text{w}}^4),$$

где $\varepsilon = \varepsilon(T)$ – интегральный коэффициент черноты; σ – постоянная Стефана–Больцмана, Вт/м²К; T – температура стенок реакционной установки, К.

Считается, что в гетерогенно-каталитической реакции участвуют только адсорбированные частицы и скорость реакции пропорциональна доле поверхности, занятыми адсорбированными частицами. При ударном механизме катализа молекула аммиака из газовой фазы сталкивается с адсорбированной на поверхности молекулой кислорода, образуя продукты реакции [10 – 12]. В этом случае скорость гетерогенно-каталитической реакции по аммиаку пропорциональна парциальному давлению только аммиака в воздухе и, следовательно, определяется относительной массовой концентрацией аммиака:

$$W_a = k \rho_{\text{gs}} C_{\text{as}} = k \rho_{\text{gs}} C_a (1 + Se)^{-1} \quad (2)$$

$$Se = \frac{k \rho_{\text{gs}}}{\beta \rho_{\text{g}}}, \quad k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad \beta = \frac{D_a Sh}{d},$$

$$D_a = D_{a0} \left(\frac{T_*}{T_0}\right)^{n+1}, \quad \rho_{\text{g}} = \rho_{\text{g0}} \frac{T_0}{T_*}, \quad \rho_{\text{gs}} = \rho_{\text{g0}} \frac{T_0}{T}, \quad T_* = \frac{T + T_{\text{g}}}{2},$$

где k, k_0 – константа скорости химической реакции и предэкспоненциальный множитель, соответственно, м/с; $\rho_{\text{gs}}, \rho_{\text{g}}$ – плотность газовой смеси на поверхности и вдали от катализатора, кг/м³; C_a, C_{as} – относительная массовая концентрация активного компонента вдали от катализатора в газе и на поверхности катализатора; Se – число Семенова, отношение диффузионного и кинетического сопротивлений; β – коэффициент массообмена, м/с; D_a – коэффициент диффузии активного компонента в газе, м²/с; E – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура поверхности катализатора, К, T_* – характерная температура, при которой определяются свойства газа, К; Sh – критерий Шервуда.

Плотность мощности химического тепловыделения q_{ch} прямопропорциональна тепловому эффекту и скорости гетерогенно-каталитической реакции и, следовательно, концентрации активного компонента:

$$q_{ch} = Q_a W_a = q_{ch,m} C_a, \quad q_{ch,m} = Q_a k \rho_{g,s} (1 + Se)^{-1},$$

где Q_a – тепловой эффект реакции, рассчитанный на 1кг аммиака, Дж/кгNH₃; $q_{ch,m}$ – максимальная плотность мощности химического тепловыделения, формально взятая при $C_a = 1$.

Плотность мощности джоулевого тепловыделения q_j приведенная к площади боковой поверхности нити, пропорциональна квадрату силы тока и обратно пропорциональна кубу диаметра проволоки:

$$q_j = \frac{I^2 R_{el}}{\pi d L} = \frac{4I^2 \eta}{\pi^2 d^3}, \quad R_{el} = \frac{4\eta}{\pi d^2} L, \quad \eta = \eta_0 [1 + \Omega(T - T_0)].$$

где I – сила тока протекающего по нити катализатора, А; R_{el} – электрическое сопротивление нити катализатора, Ом; η – удельное сопротивление, Ом·м.

Плотность теплового потока на поверхности нити катализатора, характеризующего теплообмен с газом, находится по закону Ньютона-Рихмана в виде:

$$q_g = \alpha(T - T_g), \quad \alpha = \frac{\lambda_g Nu}{d}, \quad \lambda_g = \lambda_{g0} \left(\frac{T_*}{T} \right)^n$$

где α – коэффициент теплообмена нити катализатора с газом, Вт/(м²·К); λ_g – коэффициент теплопроводности газа, Вт/(м·К), Nu – критерий Нуссельта.

Для цилиндрического катализатора критерии Нуссельта и Шервуда при естественной конвекции являются функциями от чисел Прандтля Pr и Графсгофа Gr :

$$Nu = 1.18(Gr \cdot Pr)^{0.125}, \quad Gr = \frac{gd^3}{\nu_g^2} \cdot \frac{(T - T_g)}{T_0}, \quad Pr = \frac{\nu_g}{a_g},$$

$$Sh = Nu \cdot Lu^{-m}, \quad Lu = \frac{D_a}{a_g},$$

где ν_g , a_g – кинематическая вязкость и коэффициент температуропроводности газа, м²/с, g – ускорение свободного падения, м/с², Lu – число Льюиса.

Рассмотрим временные зависимости температуры, эффективной плотности теплового потока, числа Семенова, скорости химической реакции при объемных относительных концентрациях аммиака в воздухе $C_{av} = 3.1\%$ и $C_{av} = 5.2\%$ (рис.1). Расчеты проводились при следующих значениях параметров: $E = 139$ КДж/моль, $k_0 = 13 \cdot 10^{13}$ м/с, $Q_a = 13.3$ МДж/кгNH₃, $c_c = 131$ Дж/(кг·К), $\rho_c = 21460$ кг/м³, $\rho_{g0} = 1.293$ кг/м³, $c_{g0} = 1005$ Дж/(кг·К), $\lambda_{g0} = 0.024$ Вт/(м·К), $D_{a0} = 0.188 \cdot 10^{-4}$ м²/с, $\eta_0 = 9.81 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, $\Omega = 39.27 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹, $n = 0.82$, $L = 10.8$ м, $d = 10^{-4}$ мкм, $T_0 = 273$ К, $m = 0.125$ [13 – 16].

Увеличение концентрации почти в 2 раза практически не оказывает влияние на время выхода на высокотемпературный режим (период индукции) (рис.1, кривые 1 и 2).

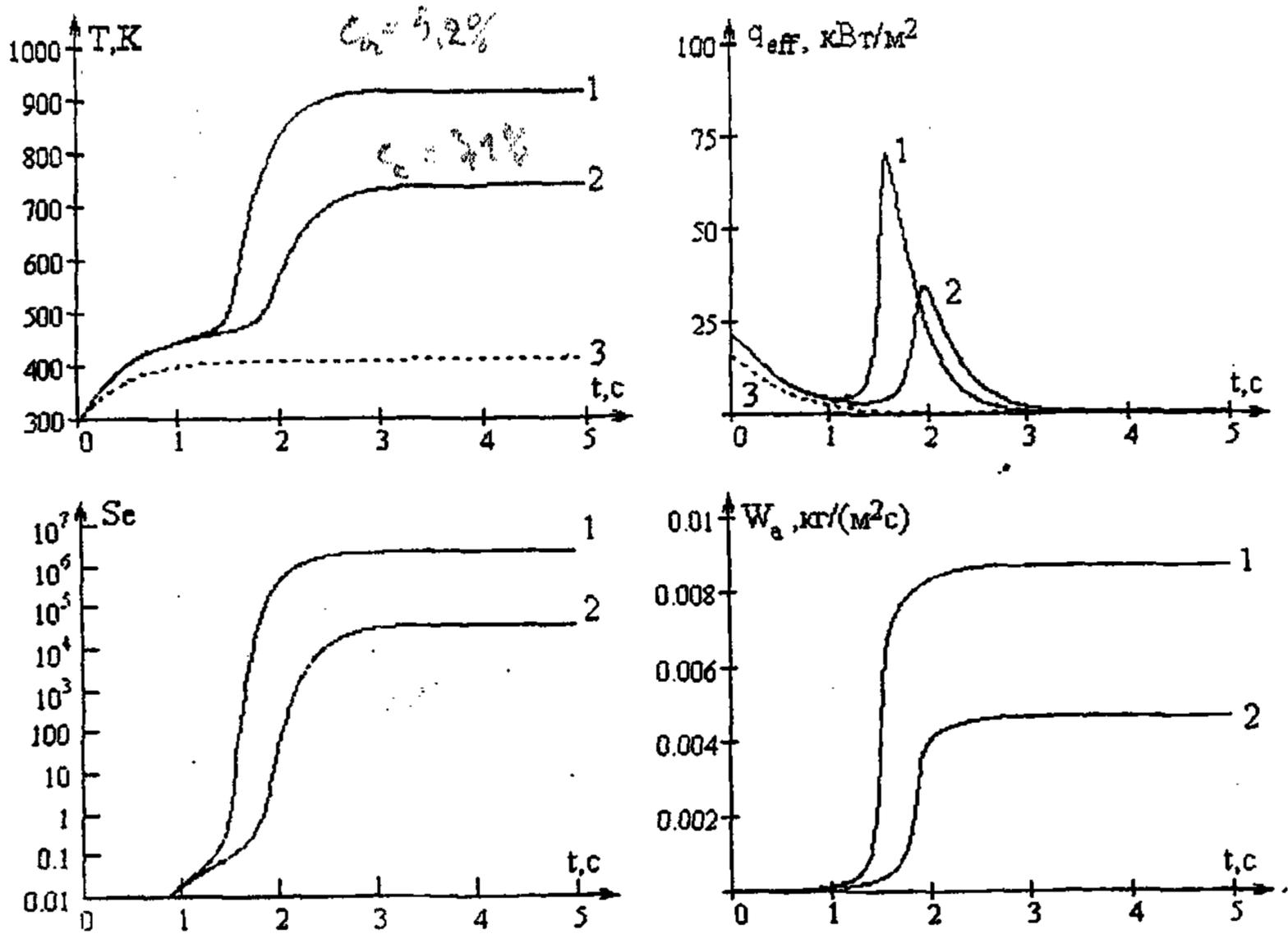


Рис. 1 Временные зависимости температуры платиновой нити (а), эффективной плотности теплового потока (б), числа Семенова (с), скорости химической реакции по аммиаку (д) при $T_g = T_w = 293 \text{ K}$, $T_b = 293 \text{ K}$: 1 – $I = 0.7 \text{ A}$, $C_{av} = 3.1\%$; 2 – $I = 0.7 \text{ A}$, $C_{av} = 5.2\%$; 3 – $I = 0.6 \text{ A}$, $C_{av} = 3.1\%$ и $C_{av} = 5.2\%$. Расчет по уравнениям (1) и (2).

Это объясняется тем, что каталитическое зажигание в основном определяется джоулевым нагревом, а не химическим тепловыделением. Однако увеличение концентрации приводит к существенному увеличению температуры каталитического горения. Хорошее согласование экспериментальных данных Бубена (стационарная температура 775K и 918 K при $I = 0.7 \text{ A}$, $C_{av} = 3.1\%$ и $C_{av} = 5.2\%$, соответственно) и наших расчетных результатов по температуре каталитического горения аммиачно-воздушных смесей (соответственно, 738K и 916K) свидетельствует о правильности выбранной схемы каталитической реакции окисления аммиака до окиси азота и воды с тепловым эффектом $Q_a = 13.3 \cdot 10^6 \text{ Дж/кгNH}_3$. Переход на высокотемпературный режим осуществляется в кинетическом режиме, где скорость химической реакции по аммиаку мала, а стационарный режим

горения определяется диффузионным сопротивлением ($Se_{k,\beta} \approx 10^5$), где скорость химической реакции достигает стационарной большой величины.

При силе тока $I = 0.6$ А происходит инертный нагрев проволоки, не зависящий от концентрации аммиака в воздухе (рис.1а, кривая 3). Таким образом, можно сделать вывод, что критическое значение силы тока, определяющего каталитическое зажигание аммиачно-воздушной смеси для данных концентраций находится в пределах от 0.6 до 0.7 А, что согласуется с экспериментальными данными, приведенными в [9].

Анализ токовой зависимости стационарной температуры катализатора

Из уравнения $q_{ef} = 0$ выразим квадрат силы тока, как функцию стационарной температуры при различных концентрациях аммиака в воздухе:

$$I^2(T) = \frac{\pi^2 d^3}{4\eta} \left[\frac{\lambda_g Nu}{d} (T - T_g) + \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4) - \frac{C_{av} M_a}{100 M_g} Q_a \rho_{gs} k_0 (1 + Se)^{-1} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right]$$

где объемные концентрации C_{av} взяты в процентах, а M_a , M_g – молярные массы аммиака и газовой смеси (считается, что газовая смесь практически не отличается от воздуха).

Для определения соответствующего стационарного напряжения на концах платиновой проволоки используем закон Ома: $U = I \cdot R_{el}$.

На рис. 2 представлены зависимости $T(I)$ и $I(U)$ при концентрациях аммиака в воздухе $C_{av} = 3.1\%$ и $C_{av} = 5.2\%$, рассчитанные по формуле (3). При повышении силы нагревающего тока, температура катализатора увеличивается. При достижении силы тока и температуры катализатора критических значений (точка i , каталитическое зажигание) происходит скачкообразный переход на высокотемпературную ветвь. Дальнейшее увеличение силы тока приводит к плавному росту температуры катализатора. Если на высокотемпературной ветви уменьшать силу тока, то температура будет уменьшаться. Когда I и T уменьшится до критических значений (точкой e , каталитическое потухание) произойдет скачкообразный переход на низкотемпературную ветвь (рис. 2а). При большей концентрации (рис. 2б) переход на низкотемпературную ветвь невозможен. Даже при нулевом значении силы тока будет поддерживаться высокотемпературный режим за счет химического тепловыделения.

Интервал $I < I < I_i$ (рис. 2а), $0 < I < I_i$ (рис. 2б) описывает влияние I на критические значения начальной температуры, при которых начинается каталитическое зажигание: при больших значениях силы тока для критического перехода в диффузионную область необходима меньшая начальная температура катализатора.

Ампер-вольтные характеристики платинового катализатора при помещении его аммиачно-воздушную смесь перестают быть монотонными и также обладают гистерезисной петлей (рис.2 б,д).

Рассмотрим все стационарные состояния, которые образуются в результате изменения силы тока, что приводит к изменению температуры катализатора.

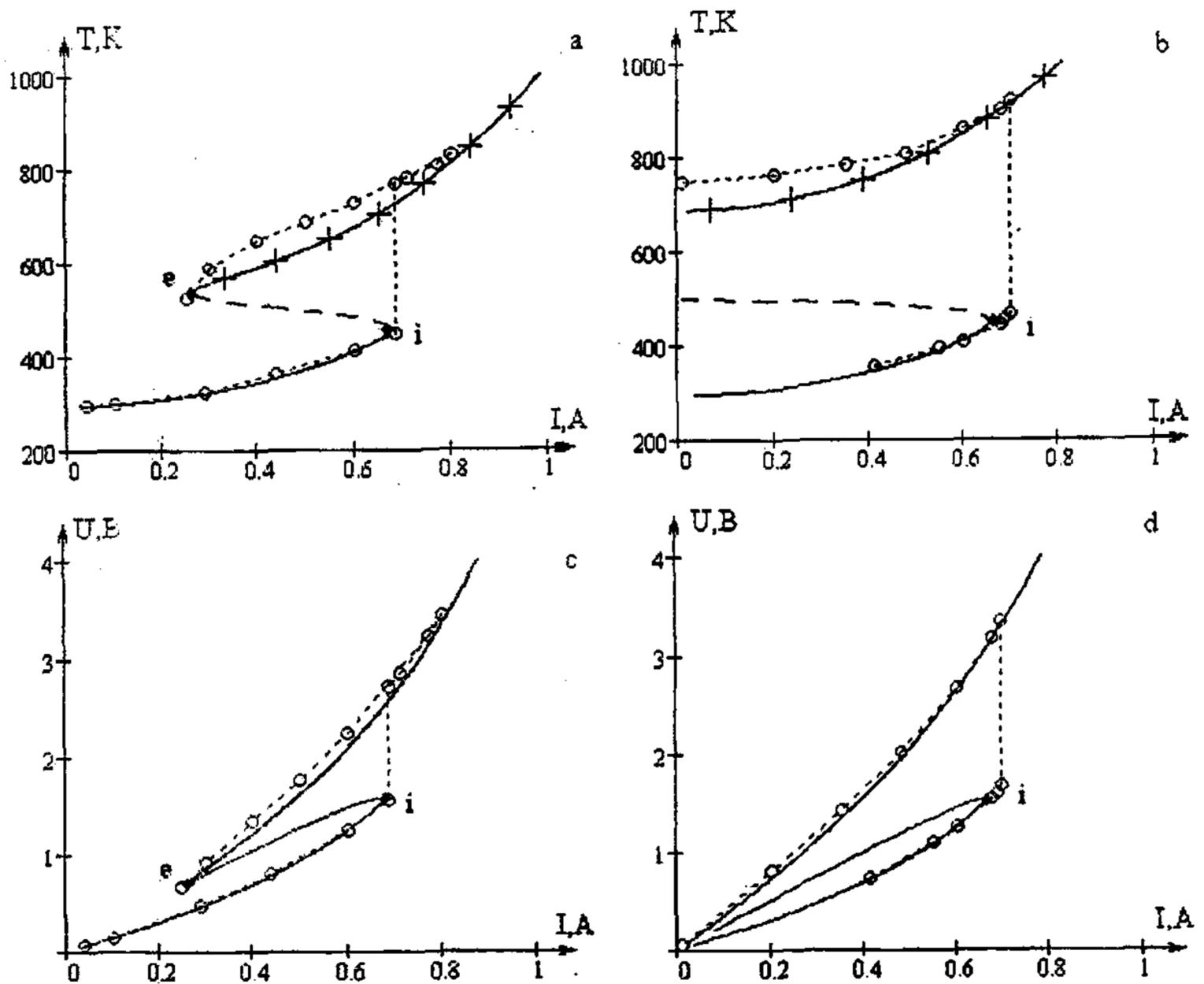


Рис. 2. Зависимость $T(I)$ и $U(I)$: $\circ-\circ-\circ-\circ$ — экспериментальные данные; — — — — теоретическая кривая; - - - - - зависимость начальной критической температуры от силы тока; + + + + - высокотемпературная ветвь а), с) при $C_{av} = 3.1\%$ и; б), д) при $C_{av} = 5.2\%$.

При этом должно выполняться условие стационарности $q_{eff}(T, I) = 0$. Т.е. совокупность стационарных состояний описывается дифференциальным уравнением:

$$\frac{\partial q_{eff}}{\partial T} \partial T + \frac{\partial q_{eff}}{\partial I^2} \partial I^2 = 0.$$

Разделим обе части на ∂T , в результате чего получим:

$$\frac{\partial I^2}{\partial T} = - \frac{\frac{\partial q_{eff}}{\partial T}}{\frac{\partial q_{eff}}{\partial I^2}},$$

где величина $\frac{\partial q_{eff}}{\partial I^2}$ всегда есть положительной: $\frac{\partial q_{eff}}{\partial I^2} = \frac{4 \cdot \eta(T)}{\pi^2 \cdot d^3}$.

В критических точках *i* и *e*, соответствующих каталитическому зажиганию и потуханию, выполняется условие $\frac{\partial q_{eff}}{\partial T} = 0$ (рис.3) и, следовательно,

$$\frac{\partial I^2}{\partial T} = 0 \text{ при условии постоянства концентрации активного компонента.}$$

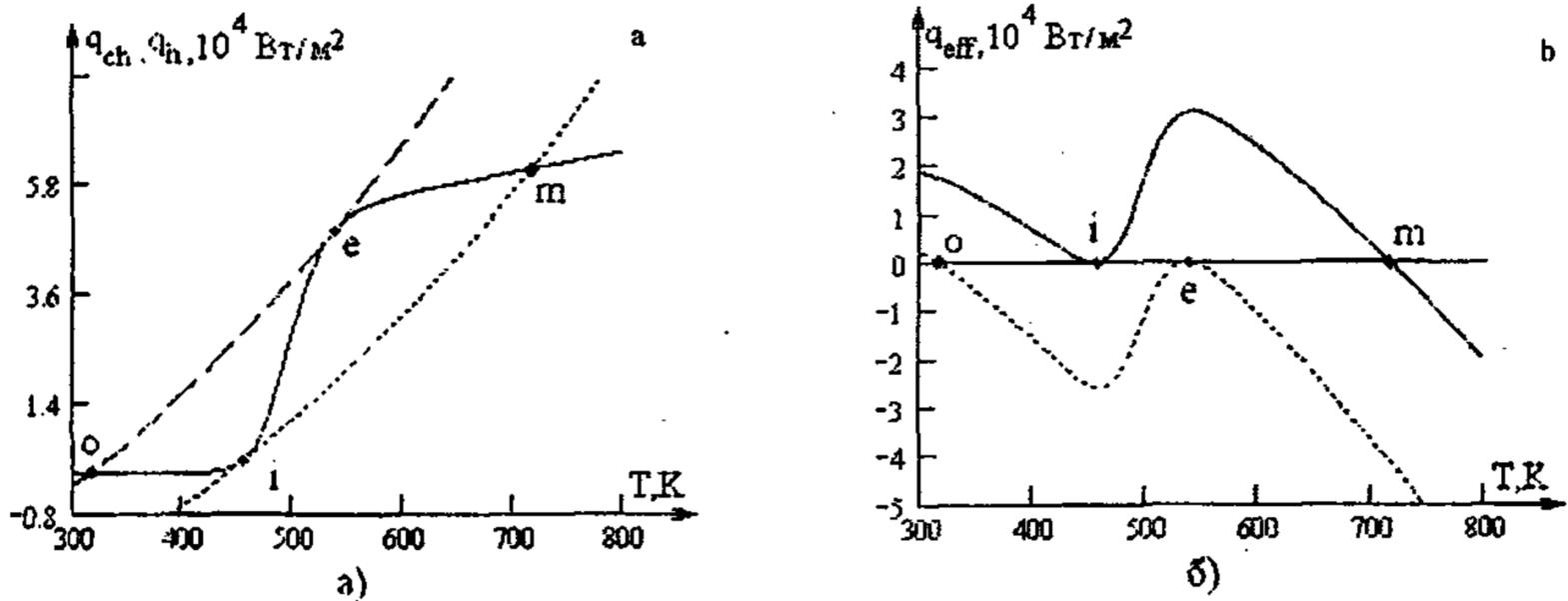


Рис. 3. Диаграммы Семенова

а) Зависимость $q_{ch}(T)$, $q_h(T)$ от стационарной температуры: — — — $q_{ch}(T)$; — $q_h(T)$ при $C_{av} = 3.1\%$, $I_i = 0.671 \text{ A}$; - - - - $q_h(T)$ при $C_{av} = 3.1\%$; $I_e = 0.27 \text{ A}$;

б) Зависимость $q_{eff}(T)$: — — — — $q_{eff}(T)$ при $C = 3.1\%$, $I_i = 0.671 \text{ A}$; — $q_{eff}(T)$ при $C = 3.1\%$; $I_e = 0.27 \text{ A}$.

Несложно показать, что точка *i* — максимум $\left(\frac{\partial^2 I^2}{\partial T^2} \Big|_i > 0 \right)$, а точка *e* —

минимум на зависимости $I^2(T) \left(\frac{\partial^2 I^2}{\partial T^2} \Big|_e < 0 \right)$.

Точки стационарного низкотемпературного (каталитическое окисление, точка *o*) и высокотемпературного (каталитического горения, точка *m*) окисления характеризуются условием $\frac{\partial q_{eff}}{\partial T} < 0$ (рис. 3) и, следовательно,

$$\frac{\partial I^2}{\partial T} > 0. \text{ То есть температуры каталитического горения и окисления}$$

возрастают с увеличением силы тока.

Анализ значений силы нагревающего тока, температуры катализатора, плотностей тепловых потоков в критических точках при concentra-

ции аммиака $C_{av} = 3.1\%$ и $C_{av} = 5.2\%$ показывает (см. табл. 1), что теплотерями излучением с боковой поверхности катализатора при определении критических характеристик каталитического зажигания и потухания на платине можно пренебречь.

Табл. 1. Характеристики тепломассообмена платиновой проволоки при зажигании и потухании на ее поверхности аммиачно-воздушных смесей при комнатной температуре.

C_{av}		I, A	T, K	$q_w, \frac{\text{кВт}}{\text{м}^2}$	$q_j, \frac{\text{кВт}}{\text{м}^2}$	$q_g, \frac{\text{кВт}}{\text{м}^2}$	$q_{ch}, \frac{\text{кВт}}{\text{м}^2}$	Se
3.1%	i	0.671	454	0.3	31.0	33.0	2.3	0.05
	e	0.270	536	0.6	5.7	54.1	49.0	13.20
5.2%	i	0.657	454	0.2	28.0	31.0	3.2	0.01
	e	—	—	—	—	—	—	—

Для аналитического описания тепломассообмена и кинетики каталитической реакции на поверхности катализатора – проводника, нагреваемого электрическим током, в низко- и высокотемпературной областях введем безразмерный разогрев катализатора относительно газовой фазы и безразмерную величину силы тока:

$$\Theta = \frac{T - T_g}{R \cdot T_g^2} E, \quad \tilde{I}^2 = \frac{I^2}{I_*^2}, \quad I_*^2 = \frac{\pi^2 \cdot d^2 \cdot \lambda_g(T_g) \cdot \text{Nu}(T_g) \cdot \left(\frac{R \cdot T_g^2}{E} \right)}{4\eta(T_g)}$$

В низкотемпературной области химическое тепловыделение и теплотерии излучением малы и зависимость $\tilde{I}^2(\Theta)$ можно представить в виде:

$$\tilde{I}^2 = \Theta.$$

Выше было показано, что устойчивый высокотемпературный режим реализуется при $Se \gg 1$, при этом теплотерии излучением малы ($q_w/q_g \ll 1$). Это дает возможность представить зависимость температуры каталитического горения $\Theta_m = \frac{T_m - T_g}{RT_g^2} \cdot E$ от квадрата силы тока \tilde{I}^2

в виде:

$$\Theta_{bur} = \tilde{I}^2 + C_{av} \frac{M_a}{M_g} \cdot \frac{T_q T_E}{T_g^2},$$

где $T_q = \frac{Q_a}{c_g}$, $T_E = \frac{E}{R}$.

Анализ концентрационной зависимости стационарной температуры катализатора

Выразим из условия стационарности $q_{\text{eff}}(T, C_{\text{av}}) = 0$ концентрацию активного компонента C_{av} как функцию стационарной температуры катализатора (рис.4):

$$C_{\text{av}}(T) = 100 \frac{M_g}{M_a} \frac{q_g + q_w - q_j}{Q_a k p_{g,s} (1 + Se)^{-1}}. \quad (4)$$

Совокупность стационарных состояний $q(T, C_{\text{av}}) = 0$, определяемых изменением концентрации активного компонента в газовой фазе и, как следствие, температуры катализатора, описывается так же условием стационарности в дифференциальном виде:

$$\frac{\partial q_{\text{eff}}}{\partial T} \partial T + \frac{\partial q_{\text{eff}}}{\partial C_{\text{av}}} \partial C_{\text{av}} = 0,$$

откуда получим
$$\frac{\partial C_{\text{av}}}{\partial T} = - \frac{\partial q_{\text{eff}} / \partial T}{\partial q_{\text{eff}} / \partial C_{\text{av}}}.$$

Точка *i* (рис. 4) соответствует максимуму функции $C_{\text{av}}(T)$ и каталитическому зажиганию, а точка *e* – минимуму функции и каталитическому потуханию. Для точек низкотемпературного окисления и горения выполняется условие $\frac{\partial T}{\partial C_{\text{av}}} > 0$. То есть, с ростом концентрации активного

компонента в газовой смеси, температуры каталитического окисления и горения увеличиваются.

При достижении концентрации аммиака критического значения (точка *i*, каталитическое зажигание) происходит скачкообразный переход на высокотемпературную ветвь. Если в дальнейшем уменьшать концентрацию, температура будет уменьшаться и, когда концентрация уменьшится до критического значения (точкой *e*, каталитическое потухание) произойдет скачкообразный переход на низкотемпературную ветвь. Для аммиачно-воздушных смесей с содержанием активного компонента $C_{\text{av},e} < C_{\text{av}} < C_{\text{av},i}$ каталитическое зажигание возможно лишь при начальных температурах катализатора больших за значения, на кривой, соединяющей точки *i* и *e*.

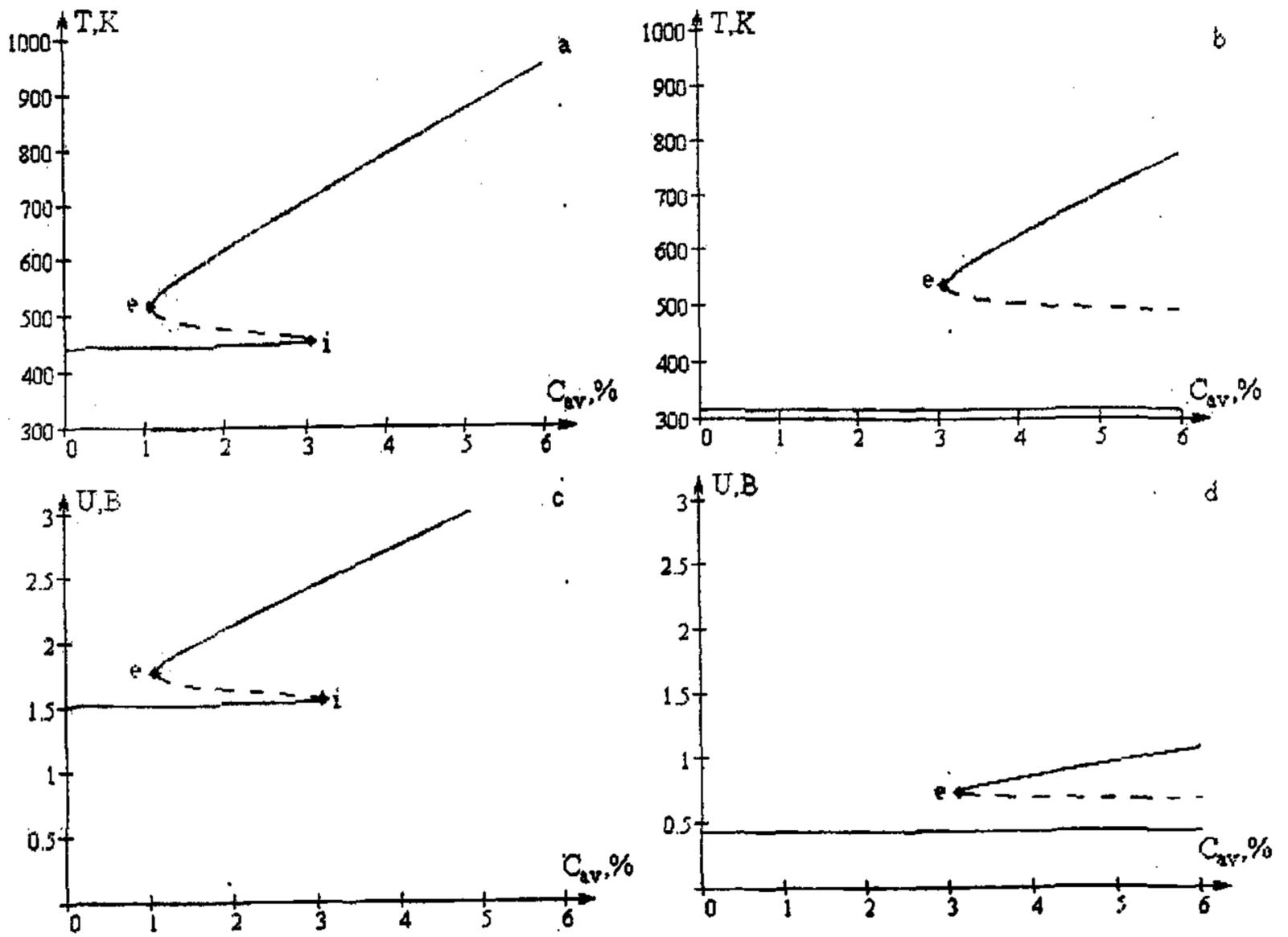


Рис.4. Зависимость $T(C_{av})$ и $U(C_{av})$: ———— — теоретическая кривая; - - - - - зависимость начальной критической температуры от силы тока; а),с) при $I = 0.671A$ и; б), d) при $I = 0.267A$. Расчет по формуле (4).

В связи с тем, что плотности тепловых потоков q_{ch} , q_j , q_g , q_w монотонно возрастают с ростом температуры, то их концентрационные зависимости также имеют гистерезисную петлю и в низко- и высокотемпературном режимах значения q , q_j , q_g , q_w увеличиваются с ростом концентрации.

Низкотемпературное окисление (при $C < C_{av,i}$) происходит в кинетическом режиме. Значит концентрация аммиака на поверхности и вдали от катализатора практически одинакова и скорость химической реакции близка к нулю. При увеличении концентрации активного компонента до значения $C_{av,i}$, концентрация аммиака на поверхности, скачкообразно уменьшается практически до нуля (переход на высокотемпературный режим окисления аммиака, то есть в диффузионный режим). Поскольку каталитическое зажигание газовых смесей осуществляется в кинетическом режиме $Se \ll 1$ и теплотери излучением при этом малы, то в уравнении $q(T, C) = 0$ пренебрежем q_w по сравнению с q_g и числом Семенова Se по сравнению с единицей.

Предполагая, что коэффициент теплопроводности, плотность газа, удельное сопротивление платины слабо зависят от температуры, зависи-

ость концентрации активного компонента от стационарной температуры катализатора представим в виде:

$$C_{av}(T) = \frac{q_g - \frac{4I^2 \cdot \eta}{\pi^2 \cdot d^3}}{q_{ch,m}} \cdot \left(100 \cdot \frac{M_g}{M_a}\right) = 100 \cdot \frac{M_g}{M_a} \frac{\alpha}{Q_a k_0 \rho_g} \cdot \left[T - \left(T_g + \frac{4I^2 \cdot \eta}{\lambda_g \cdot Nu} \right) \right] \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (5)$$

Обозначим $T_* = T_g + \frac{q_j}{\alpha} = T_g + \frac{4I^2 \cdot \eta(T_g)}{\lambda_g(T_g) \cdot Nu \cdot \pi^2 \cdot d^2}$ – эффективная температура

окружающей среды (при $Nu = 0.5$), к которой стремится с течением времени температура инертной проволоки, нагреваемой джоулевым тепловыделением, без учета теплообмена излучением.

Используем безразмерную форму записи системы уравнений для определения критических условий. Обозначим

$$\theta = \frac{T - T_*}{RT_*} E, \quad \alpha_* = \frac{\alpha \cdot RT_*^2}{EQ_a k(T_*) \rho_g(T_*)}$$

где α_* – безразмерный коэффициент теплообмена.

Зависимость (5) представим в безразмерном виде:

$$C_{av} = 100 \frac{M_g}{M_a} \frac{\alpha_* \cdot \theta}{e^\theta}.$$

Безразмерную температуру и концентрацию активного компонента, определяющие каталитическое зажигание, найдем, используя условие максимума на зависимости $C_{av}(\theta)$:

$$\theta_i = 1, \quad C_{av,i} = 100 \frac{M_g}{M_a} \frac{\alpha_*}{e}. \quad (6)$$

Следовательно, при большом теплоотводе и малых концентрациях C_{av} ,

таких, что $\frac{\alpha_*}{C_{av}} \frac{M_g}{M_a} 100 > e$, высокотемпературный режим не реализуется.

В явном виде зависимость критической объемной относительной концентрации аммиака в воздухе, определяющая зажигание на платиновой проволоке, от силы тока, температуры газовой смеси и других условий, используя (6), представим в виде

$$C_{av,i} = 100 \frac{M_g}{M_a} \frac{\lambda_g(T_*) \cdot Nu(T_*) \cdot RT_*^2}{q_{ch,m}(T_*) E \cdot e}. \quad (7)$$

Табл. 2 Влияние силы тока на критические концентрации аммиака, при которых происходит каталитическое зажигание воздушно-аммиачных смесей на платиновой проволоке.

I_i, A	$C_{av}, \%$, точное решение, используя (4)	θ_i , точное решение, используя (4)	$C_{av}, \%$, расчетное решение по формуле (7)
0.650	6.97	0.88	6.40
0.671	3.06	1.04	3.11
0.700	1.46	1.06	1.16

Значения критических концентраций и температур, соответствующих каталитическому зажиганию при различных значениях силы тока, полученных по выражениям (6) и (7) дают удовлетворительное согласие с точными значениями из зависимости (4).

Выводы

На основе сопоставления с экспериментальными данными по критическим режимам теплообмена, определяемыми критическими значениями силы тока и концентрациями аммиака в воздухе, предложена схема химической реакции, выходными продуктами которой являются окись азота и газообразная вода. Разработана методика исследования высокотемпературных (горение) и гистерезисных режимов, основанная на анализе зависимостей стационарной температуры от силы тока при постоянной концентрации аммиака в воздухе и зависимостей стационарной температуры от концентрации аммиака в воздухе при $I = \text{const}$. Пренебрежение теплообменом излучением платиновой проволоки со стенками реакционной установки позволяет установить линейную зависимость температуры каталитического горения от квадрата силы тока, протекающего через проволоку, и концентрации горючего компонента.

Литература:

- [1]. Калинин В. В., Зямилев Е. Р., Заднипрный Ю. Б. / Высокотемпературные и гистерезисные режимы окисления аммиака на платиновой проволоке / Людина та навколишнє середовище – проблеми безперервної екологічної освіти в вузах / Збірник наукових праць науково методичної конференції // Сбірник наукових праць науково-методичної конференції, Одеса – Ізмаїл, 24 – 27 травня. – ОДАХ, 2005 р. – 174 с.
- [2]. Калинин В. В., Орловская С. Г., Примин В. А., Торба А. С., Михайлов Д. Л. Гистерезисные режимы теплообмена твердого катализатора при протекании на его поверхности гетерогенно-каталитической химической реакции // Тезисы докладов XX научной конференции стран СНГ. Дисперсные системы, Одесса: Астропринт, 2002. – С. 126 – 127.
- [3]. Прудникова Ю. В. Калинин В. В. Критические режимы теплообмена и кинетики гетерогенно-каталитического окисления водорода на платине // Физика аэродисперсных систем. – 1998. – Т. 37. – С. 114 – 118
- [4]. Гликин М. А. Аэрозольный катализ // Теоретические основы химической технологии. – 1996. – Т. 30, – №4. – С. 430 – 434.
- [5]. Ассовский И. Г. О зажигании, погасании и тепловом гистерезисе гетерогенной экзотермической реакции // Физика горения и взрыва. 1998. – Т. 34, – №34. – С. 51–57.
- [6]. Смирнов Н. Н., Южанов В. В. Стационарное и нестационарное окисление СО на Pt с учетом внешнедиффузионного торможения // Физика горения и взрыва. – 1996. – Т.32 – №6. – С.52 – 61.
- [7]. Трушляков В. И., Шалай В. В., Ташланов В. В., Сальников В. С. Моделирование нестационарных процессов тепло- и массопереноса в гетерогенном каталитическом реакторе с комбинированным теплообменом // Труды