

ISSN 0367-1631

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ОДЕССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. И. И. МЕЧНИКОВА

Физика аэродисперсных систем

ВЫПУСК 41

МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ СБОРНИК

Основан в 1969 г.

Одесса
“Астропринт”
2004

УДК 541.182.2/3:541.126:536.24+66.015.23:533.6

Приведені результати досліджень процесів випаровування, конденсації та коагуляції у водяному аерозолі, а також кінетика горіння твердих і порошкоподібних паливних. Наведено результати досліджень з тепло- і масообміну в дисперсних системах. Висвітлено проблеми активної дії на метеорологічні явища. Розглянуто деякі електричні явища в плазмі продуктів згорання.

Для фізиків, хіміків, метеорологів і інженерів.

Редакционная коллегия:

д-р физ.-мат. наук, проф. **В. В. Калинин** (гл. ред.);
д-р физ.-мат. наук, проф. **С. К. Асланов** (зам. гл. ред.);
д-р физ.-мат. наук, проф. **А. Н. Золотко** (зам. гл. ред.);
д-р физ.-мат. наук, проф. **М. Н. Чесноков** (зам. гл. ред.);
профессор **Анджей Гавдик** (Польша);
д-р физ.-мат. наук, проф. **Г. С. Драган**;
д-р физ.-мат. наук, проф. **А. В. Заговский**;
д-р физ.-мат. наук, проф. **С. М. Контуш**;
академик НАН Украины **Ю. П. Корчевой**;
д-р физ.-мат. наук, проф. **В. Г. Шевчук**;
канд. физ.-мат. наук **Я. И. Вовчук** (секретарь);
канд. физ.-мат. наук, доцент **С. Г. Орловская** (отв. секретарь);
Т. Ф. Смагленко (техн. секретарь)

Адрес редакционной коллегии:

65026, Одесса, ул. Пастера, 27, университет, кафедра теплофизики,
тел. 23-12-03, 23-62-27
<http://www.fas.onu.edu.ua>
E-mail: fas@onu.edu.ua

Редакция при Одесском национальном университете
им. И.И. Мечникова

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКА АЭРОЗОЛЕЙ

<i>Ляпощенко О. О., Склабинский В. И.</i> Механизмы формирования высокодисперсной капельной жидкости в потоке природного газа	7
<i>Флеер Л. А., Толстомят А. П., Шевченко А. Ф., Шевченко С. А.</i> Исследование формирования пузырей при вдувании газа в жидкость на холодной модели ковша	15
<i>Иголкин С. И.</i> Поверхностное натяжение и проблема прочности жидких капель	21
<i>Горбунов А. А., Иголкин С. И.</i> Распределение кластеров по размерам в смеси азота и паров воды	31
<i>Дубровский В. В., Подвысоцкий А. М., Баитовой А. И., Кидальюк С. Е., Довгопол М. В.</i> Устройство для анализа распыленной жидкости	40
<i>Глушков А. В., Бунякова Ю. Ф., Препелица Г. П., Солонко Т. В.</i> Структура поля загрязнения атмосферы: стохастичность и эффекты хаоса в распылении компоненты СО	49
<i>Котляров О. Л., Яценко В. П., Петров С. В.</i> К математическому моделированию рабочего процесса в плазмоструйной пылеугольной горелке	55
<i>Гирич А. Г.</i> Численная схема для расчета двухфазных дисперсных течений	62
<i>Стручаев А. И., Стручаев Н. И.</i> Гомогенизация молока противоточно-струйным диспергированием: анализ условий и эксперимент	74
<i>Маренок В. М., Склабинский В. И.</i> Вихревой псевдооживленный слой и его практическое применение	86

<i>Михайловский С. С., Опря М. В., Эннан А. А., Контуш С. М.</i> Исследование коагуляции сварочного аэрозоля в газовой транспортной среде	93
---	----

ТЕПЛОМАССОБМЕН

<i>Калинчак В. В., Зямилев Е. Р., Софронков А. Н., Заднипряный Ю. Б.</i> Высокотемпературные и гистерезисные режимы окисления аммиака на платиновой проволоке	104
<i>Гурницкая Е. П.</i> Heavy ion storage ring эксперимент и теоретическое определение времени жизни уровней кобальта и никеля	118
<i>Садлий Т. П., Милова Л. Г., Баранова Т. А., Жуков Ю. И., Курытников С. В.</i> Кинетика тепловых и диффузионных процессов при растворении газов H_2 , N_2 в дисперсном титане	124
<i>Орловская С. Г., Калинчак В. В., Грызунова Т. В., Каримова Ф. Ф., Мельник О. Т.</i> Роль различных механизмов теплообмена при высокотемпературном окислении металлических проволочек	130
<i>Антоиз Б. А.</i> Термодинамическая модель жидкокристаллического состояния немезогена	137
<i>Терлецкая Л. Л., Копыт Н. Х., Голубцов В. В.</i> Исследование структуры ионнолегированного кремния после импульсного лазерного отжига	147
<i>Орловская С. Г., Калинчак В. В., Грызунова Т. В., Кирмикчи М. И., Качан С. В.</i> Высокотемпературное окисление и потухание вольфрамовой частицы с учетом стефановского течения	152
<i>Рябчук Л. И., Чесноков М. Н.</i> Роль импульсного CO_2 лазерного облучения в теплообмене твердого топлива с газовой средой	163
<i>Хохлов В. Н.</i> Введение тепла конденсации в атмосферный цикл энергии, основанный на трансформированных Эйлеровых средних	169

ФИЗИКА ГОРЕНИЯ

- Калинчак В. В., Черненко А. С., Орловская С. Г., Копыт Н. Н.*
Аналитическое определение двух пределов гетерогенного
воспламенения по температуре и диаметру частицы 177
- Кондратьев Е. Н., Опяток В. В.*
Некоторые особенности испарения капель водотопливных
эмульсий при пульсационном режиме 190
- Каримова Ф. Ф., Смагленко Т. Ф.*
Влияние коэффициента избытка окислителя на скорость
горения и спектр излучения пламени пропан-бутан-воздух 196
- Семенов К. И., Лялин Л. А., Калинчак В. В., Копыт Н. Х.*
Образование нитридов на поверхности движущейся в азоте
высокотемпературной сферической частицы титана 203
- Головкин В. В., Полетаев Н. И., Флорко А. В.*
Роль излучения в тепловом балансе ламинарного
диффузионного факела железа 211
- Сидоров А. Е., Кондратьев Е. Н., Бойчук Л. В., Шевчук В. Г.*
Влияние формы частиц на горение пылей 223
- Ивашов С. Н., Копыт Н. Х.*
Определение действительной температуры излучения ряда
пламен и тантала. Термодинамика излучения 229

ГАЗОДИНАМИКА

- Асланов С. К.*
О несостоятельности двух подходов к линейному анализу
гидродинамической неустойчивости плоской поверхности
контакта различных покоящихся сред 236
- Затовский А. В., Брутовский Б., Лисы И., Тотова Й.*
О динамике полимерных растворов с учетом
гидродинамического шума 240
- Гирин А. Г., Абрамова А. В.*
Исследование динамики взрывных волн методами
численного эксперимента 249

Асланов С. К.
Об учете пространственного размера заряда в теории
взрывной ударной волны 265

Затовский А. В., Куприянова Ю. А.
К теории ориентационного броуновского движения
анизотропных частиц в куэттовом потоке 275

ЭЛЕКТРОФИЗИКА

Вишняков В. И.
Статическая диэлектрическая проницаемость слоя
термической плазмы 285

Семенов К. И.
Заряд движущихся в воздухе высокотемпературных
сферических частиц металлов 294

Лобода А. В., Корчевский Д. А.
Элементарные процессы в лазерной плазме
со столкновительной накачкой: 2. Расчет сечений электрон-
столкновительных возбуждений в неон-подобной плазме 304

Драган Г. С., Зуй О. Н., Калинин В. В., Курятников В. В.
Сублимация пористых частиц углерода
в высокотемпературной плазменной струе 311

Михайловская Л. В., Михайловский С. С.
Особенности теплового режима разряда в узких
газоразрядных трубках 322

Семенов К. И.
Роль скин- и пинч- эффектов при генерации частиц металлов
в импульсной дуге 334

Михайловская Л. В.
Влияние параметров разряда на величину объемного заряда
в узких газоразрядных трубках 348

Штинарева И. М., Гура В. И., Козловская В. П.
Кинетика энергообмена в молекулах SF₆ в интенсивном поле
лазерного излучения: стохастические эффекты 358

Персоналии 364

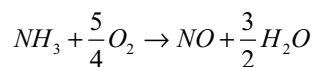
УДК 536.46: 662.612

*В. В. Калинин, Е. Р. Зямилов,
А. Н. Софронков, Ю. Б. Заднипрный*

**Высокотемпературные и гистерезисные режимы
окисления аммиака на платиновой проволоке**

*Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова
Университет Ополе, Польша*

Выявлен механизм высокотемпературных и гистерезисных режимов тепло-массообмена и гетерогенно-каталитических реакций окисления аммиака на платиновой проволоке в зависимости от силы тока и концентрации аммиака в воздухе. Установлено, что в высокотемпературном режиме её температура и напряжение на ней, определяется тепловыделением в результате химической реакции



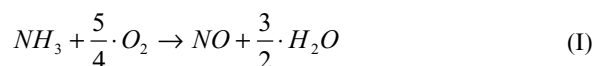
1. Введение

Актуальной проблемой в наше время является разработка надежных методов определения малых содержаний горючих газообразных веществ в воздухе. К таким методам относятся термодимические, основанные на определении и использовании мощности химического тепловыделения или температуры катализатора в зависимости от концентрации горючего вещества в воздухе. Важным также является проблема каталитического окисления аммиака, являющегося продуктом гниения органических отходов на свалках. Для разработки оптимальных режимов работы термодимических газоанализаторов и установок аэрозольного катализа, необходима детальная информация о механизме взаимовлияния кинетики гетерогенно-каталитических реакций окисления аммиака и теплообмена катализатора с газовой смесью.

Недостаточно изучен вопрос об устойчивых высокотемпературных и двузначных гистерезисных режимах кинетики гетерогенно-каталитической реакции окисления аммиака и теплообмена катализатора (платина) с воздушно-аммиачной смесью при малых содержаниях аммиака.

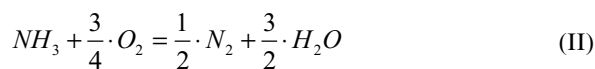
Известно, что окисление аммиака может происходить с образованием

окси азота. Реакция окисления аммиака в воздухе на платиновой нити катализатора может идти согласно уравнению [1]:



Тепловой эффект реакции (I), рассчитанный на единицу массы, равен $Q_{NH_3} = 13.3 \cdot 10^6 \frac{Дж}{кг NH_3}$.

Возможно более полное окисление аммиака с большим тепловым эффектом:



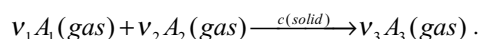
Тепловой эффект реакции (II), рассчитанный на единицу массы, равен $Q_{NH_3} = 18.62 \cdot 10^6 \frac{Дж}{кг NH_3}$ [2].

Вопросы о механизме высокотемпературного гетерогенного окисления NH_3 на поверхности твердого катализатора и о теплообмене излучением проволоки катализатора со стенками реакционной установки до сих пор изучены недостаточно [3].

Целью данной работы являлось выявление механизма высокотемпературных и гистерезисных режимов тепломассопереноса и кинетики гетерогенно-каталитических реакций на платиновой проволоке, а так же предположение схемы химической реакции, по которой идет окисление аммиака на платиновой проволоке и выяснение роли теплообмена излучением.

2. Нестационарный тепломассоперенос и кинетика гетерогенно-каталитических реакций на поверхности проволоочки (катализатор).

Пусть на поверхности твердого катализатора протекает гетерогенно-каталитическая окислительная реакция:



Плотность мощности химического тепловыделения определяется тепловым эффектом Q_a реакции и прямопропорциональна скорости химической реакции W_a ,

$$q_{ch}(T, C_a) = Q_a \cdot W_a(T, C_a), \quad (1)$$

где Q_a — тепловой эффект реакции, $\frac{Дж}{кг}$; W_a — скорость химической реак-

ции по активному компоненту, $\frac{\kappa\mathcal{E}}{\mathcal{M}^2 \cdot c}$; C_a — относительная массовая концентрация активного компонента (активным компонентом является аммиак), q_{ch} — плотность мощности химического тепловыделения, $\frac{Вт}{\mathcal{M}^2}$.

Скорость гетерогенной реакции по активному компоненту, находящемуся в недостатке, прямопропорциональна относительной массовой концентрации активного компонента (закон действующих масс):

$$W_a(T, C_a) = k(T) \cdot \rho_{gs}(T) \cdot C_{as}. \quad (2)$$

Константа скорости химической реакции увеличивается с ростом температуры по закону Аррениуса

$$k(T) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (3)$$

Здесь k , k_0 — соответственно константа скорости химической реакции и предэкспоненциальный множитель, $\frac{\mathcal{M}}{c}$; E — энергия активации, $\frac{Дж}{\text{моль}}$;

$R = 8,31$ — универсальная газовая постоянная, $\frac{Дж}{\text{моль} \cdot K}$; T — температура поверхности катализатора, K .

Плотность газовой смеси в (3) берется при температуре катализатора

$$\rho_{gs}(T) = \rho_{g0} \left(\frac{T_0}{T}\right) \cdot \frac{P}{P_0},$$

ρ_{gs} , ρ_{g0} — плотность газовой смеси $\frac{\kappa\mathcal{E}}{\mathcal{M}^3}$; P — давление газовой смеси, $Па$, при $T_0 = 273,15K$, $P_0 = 1.013 \cdot 10^5 Па$.

Выражение для плотности массового потока активного компонента молекулярно-конвективным путем и путем термодиффузии на поверхности нити катализатора представим в виде:

$$j_a = \beta_a \cdot \rho_g \left[(C_a - C_{as}) + \frac{k_T}{T_*} (T - T_g) \cdot Lu^m \cdot \frac{M_a}{M_g} \right],$$

$$\rho_g = \rho_{g0} \cdot \left(\frac{T_0}{T_*}\right) \cdot \frac{P}{P_0}, \quad \beta_a = \frac{D_a \cdot Sh}{d}, \quad D_a = D_0 \left(\frac{T_*}{T_0}\right)^n \cdot \frac{P_0}{P},$$

$$Lu = \frac{D_a}{a_g}, T_* = \frac{T + T_g}{2} \quad [4, 8],$$

где d — диаметр нити катализатора, m ; V_g — кинематическая вязкость газа, $\frac{m^2}{c}$; a_g — коэффициент температуропроводности, $\frac{m^2}{c}$; β_a — коэффициент массообмена, $\frac{m}{c}$; M_a — молярная масса активного компонента, $\frac{кг}{моль}$; M_g — молярная масса газа, $\frac{кг}{моль}$; D_a, D_0 — соответственно коэффициент диффузии при T_* и T_0 , Lu — критерий Льюиса, k_T — термодиффузионное соотношение; Sh — критерий Шервуда.

Определим поверхностную относительную массовую концентрацию активного компонента. Для этого скорость химической реакции, протекающей на поверхности проволоки, приравняем плотности массового потока активного компонента, поступающего к этой поверхности:

$$W_a = j_a.$$

Используя (3) и (5) получим уравнение относительно C_{as} в виде:

$$k \cdot \rho_{gs} \cdot C_{as} = \beta_a \cdot \rho_g \left((C_a - C_{as}) + \frac{k_T}{T_*} (T - T_g) \cdot Lu^m \cdot \frac{M_a}{M_g} \right). \quad (4)$$

Решение уравнения (5) представим в виде:

$$C_{as} = (C_a + \Delta C_a) \left(1 + \frac{k \cdot \rho_{gs}}{\beta_a \cdot \rho_g} \right) = (C_{ag} + \Delta C_a) \cdot (1 + Se_s)^{-1}, \quad (5)$$

где $Se_{\beta,k}$ — число Семенова, которое называется диффузионно-кинетическим отношением,

$$Se_{\beta,k} = \frac{k \cdot \rho_{gs}}{\beta_a \cdot \rho_g}.$$

Подставляя C_{as} из (6) в (2), затем в (1), получим плотность химического тепловыделения в результате протекания гетерогенной каталитической реакции на поверхности нити катализатора:

$$q_{ch} = Q_a \cdot k \cdot \rho_{gs} (C_a + \Delta C_a) (Se_s + 1)^{-1}. \quad (6)$$

Температура катализатора в зависимости от времени в общем виде, определяется из решения задач теплопроводности, диффузии и химической кинетики.

Градиентом температуры по поперечному сечению нити катализатора можно пренебречь, так как оценка критерия Bi_0 дает $Bi_0 \ll 1$. В этом случае увеличение температуры проволоочки катализатора с течением времени определяется суммой плотности химического и джоулева тепловыделения. Уменьшение происходит в результате теплоотдачи окружающим телам (газу и стенкам реакционной установки). Пренебрегая распределением температуры по длине проволоки и по ее сечению, представим уравнение теплового баланса данной проволоки в виде:

$$\frac{1}{4} c_c \rho_c d \frac{dT}{dt} = q_{ef},$$

$$T(t=0) = T_b, \quad q_{ef} = q_{ch} - q_h, \quad (7)$$

где c_c — удельная теплоемкость нити катализатора, $\frac{Дж}{кг \cdot K}$; ρ_c — плотность нити катализатора, $\frac{кг}{м^3}$; d — диаметр нити катализатора, $м$; q_{ef} — эффективная плотность мощности, $\frac{Вт}{м^2}$; q_h — эффективная плотность теплового потока, включающая различные механизмы теплоотвода и подогрев катализатора за счет джоулева тепловыделения, $\frac{Вт}{м^2}$. Формально суммарную плотность теплового потока определим выражением:

$$q_h = q_g + q_w + q_t - q_J, \quad (8)$$

где q_g — плотность теплового потока, характеризующая теплообмен с газом, $\frac{Вт}{м^2}$; q_w — плотность теплового потока, характеризующая теплообмен со стенками реакционной установки, $\frac{Вт}{м^2}$.

Определим слагаемые входящие в (9). С учетом диффузионной теплопроводности выражение для q_g представляет закон Ньютона-Рихмана в виде:

$$q_g = \alpha \cdot (T - T_g) + \frac{P}{C_*} \cdot k_T \cdot \beta_a \cdot (C_a - C_{aS}),$$

$\alpha = \frac{\lambda_g Nu}{d}$ — коэффициент теплообмена нити катализатора с газом, $\frac{Bm}{M^2 K}$;

$C_* = \frac{C_a + C_{as}}{2}$ — среднеарифметическое значение концентрации, Nu — критерий Нуссельта. Как показывают оценки, вклад диффузионной теплопроводности мал. Поэтому в дальнейшем пренебрежем ее влиянием, будем использовать для q_g классическое выражение:

$$q_g = \alpha \cdot (T - T_g) = \frac{\lambda_g \cdot Nu}{d} \cdot (T - T_g). \quad (9)$$

Второе слагаемое в (8) характеризует плотность теплового потока излучением, описываемое совместными законами Кирхгофа и Стефана–Больцмана:

$$q_w = \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T^4 - T_w^4), \quad (10)$$

где ε — интегральный коэффициент излучательной способности платины;

$\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ — постоянная Стефана–Больцмана, $\frac{Bm}{M^2 K^4}$;

T_w — температура стенок реакционной установки, K . Коэффициент черноты ε для платины меняется в интервале $\varepsilon = 0,07 \div 0,18$ при изменении температуры $T = 473 \div 1648 K$ [5, 6].

В табл. 1 и 2 приведены значения силы тока, температуры, критерия Семенова и плотностей тепловыделения в критических точках. Из таблиц видно, что значение теплообмена излучением катализатора со стенками реакционной установки значительно меньше, чем теплообмен с газом, плотность мощности джоулева и химического тепловыделения. Следовательно, в формуле (8) и в дальнейших расчетах значением q_w можно пренебречь.

Таблица 1

$C_{ap} = 3,1\%$	I, A	T, K	$q_w, \frac{Bm}{M^2}$	$q_i, \frac{Bm}{M^2}$	$q_g, \frac{Bm}{M^2}$	$q_{ch}, \frac{Bm}{M^2}$	Se
i	0.67	459	315	30800	33850	3369	0.07
e	0.27	543	677	5861	55870	50690	16

Таблица 2

$C_{ap} = 5,2\%$	I, A	T, K	$q_w, Bm/M^2$	$q_j, Bm/M^2$	$q_g, Bm/M^2$	$q_{ch}, Bm/M^2$	Se
i	0.66	435	242	27780	28050	504	0.01
e	—	—	—	—	—	—	—

Графический анализ показал, что роль теплообмена излучением незначительна, и, поэтому, в дальнейших расчетах этим слагаемым можно пренебречь.

Плотность теплового потока, отводимого через концы нити катализатора q_l , определим его приближенно как:

$$q_l = \frac{3 \lambda_c (T - T_g)}{L} \left(\frac{d}{L} \right), \quad (11)$$

где λ_c — коэффициент теплопроводности нити катализатора, $\frac{Bm}{MK}$, L — длина проволоки, m .

Плотность джоулева тепловыделения в результате нагрева нити катализатора электрическим током:

$$q_j = \frac{P}{\pi \cdot d \cdot L}, \quad (12)$$

где $P = I^2 \cdot R_{el}(T)$ — мощность электрического тока, Bm ; I — сила тока протекающего по нити катализатора, A .

$$R_{el}(T) = \frac{4L}{\pi \cdot d^2} \cdot \eta(T), \quad (13)$$

$$\eta(T) = \eta_0 [1 + \Omega(T - T_0)], \quad (14)$$

где $R_{el}(T)$ — электрическое сопротивление нити катализатора, Om , η — удельное сопротивление, $Om \cdot m$, η_0 — удельное сопротивление при T_0 , Ω — температурный коэффициент, K^{-1} .

3. Анализ стационарных состояний и их устойчивости

Условие стационарности представляется в виде зависимости силы тока I , определяющей высокотемпературные и гистерезисные режимы ТМО, от стационарной температуры платиновой проволоки при постоянной концентрации аммиака (C_a) в воздухе (рис.1(a, b)).

Исследуем зависимость $I(T)$ при $C_a = \text{const}$. Из условия стационарности $q_{ef} = 0$ имеем:

$$I^2(T) = \frac{\pi^2 \cdot d^3}{4\eta(T)} \cdot \left[\frac{\lambda_g(T) \cdot Nu}{d} \cdot (T - T_g) + q_w(T) - q_{chm}(T) \cdot \frac{C_{ap}}{100} \cdot \frac{M_g}{M_a} \right], \quad (15)$$

где $q_{chm}(T) = Q_a \cdot \rho_{g,s}(T) \cdot k(T) \cdot (1 + Y_{td}) \cdot (1 + Se(T))^{-1}$, (16)

$$k(T) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right), \quad Se(T) = \frac{k(T) \cdot \rho_{gs}(T)}{\beta(T) \cdot \rho_g(T)}, \quad Y_{td} = \frac{\Delta C_a}{C_{a,g}},$$

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

Где C_{ap} — процентная молярная концентрация активного компонента (аммиака), ν_g — коэффициент кинематической вязкости газовой смеси, $\frac{M^2}{c}$.

Для аммиака $Y_{td} = 0$.

Зависимости $q_{ef}(T)$, $I(T)$ анализировались для воздушно-аммиачных смесей с малым количеством аммиака. Расчеты проводились при следующих параметрах:

1) Физические свойства сухого воздуха определяются выражениями [6]:

$$\rho_g = \rho_{g0} \left(\frac{T_0}{T} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right), \quad c_g = c_{g0} + 0,18(T_* - T_0), \quad \lambda_g = \lambda_{g0} \left(\frac{T_*}{T_0} \right)^{0.82},$$

где ρ_{g0} , c_{g0} , λ_{g0} — значения плотности, теплоемкости, коэффициента теплопроводности газа при температуре газовой смеси $T_0 = 273,15$ К и давлении $P_0 = 1$ атм.

$\rho_{g,0} = 1.293 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$; $c_{g,0} = 1005 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$; $\lambda_{g,0} = 0.024 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$; для сухого воздуха;

2) $D_{a,0} = 0.188 \cdot 10^{-4} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$ — коэффициент диффузии аммиака в воздухе;

3) $E = 139000 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$, $k_0 = 13,3 \cdot 10^{13} \frac{\text{М}}{\text{с}}$;

- 4) $Q_a = 13.3 \cdot 10^6 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{NH}_3}$ для реакции $\text{NH}_3 + \frac{5}{4} \cdot \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \frac{3}{2} \cdot \text{H}_2\text{O}$
 $Q_a = 18.62 \cdot 10^6 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{NH}_3}$ для реакции $\text{NH}_3 + \frac{3}{4} \cdot \text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{2} \cdot \text{N}_2 + \frac{3}{2} \cdot \text{H}_2\text{O}$;
 5) $\eta_0 = 9.81 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, $\Omega = 39.27 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$;
 6) $L = 10.8 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $d = 10^{-4} \text{ м}$.

Из условия стационарности: $q_{ef}(T, I) = 0$, докажем, что максимум функции $I(T)$, характеризует критический переход на высокотемпературный режим, а минимум $I(T)$ — на режим низкотемпературного окисления. Пусть стационарные состояния образуются в результате изменения I , что приводит к изменению температуры катализатора.

Совокупность этих стационарных состояний описывается дифференциальным уравнением

$$\frac{\partial q_{ef}}{\partial T} \partial T + \frac{\partial q_{ef}}{\partial I} \partial I = 0. \quad (17)$$

Выделим из этих состояний неустойчивые, которые определяются касанием кривой $q_{ef}(T)$ и оси, на которой $q_{ef}(T) = 0$ (рис. 1 (а)):

$$q_{ef} = 0, \quad \left. \frac{\partial q_{ef}}{\partial T} \right|_{i,e} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 q_{ef}}{\partial T^2} \right|_i > 0, \quad \left. \frac{\partial^2 q_{ef}}{\partial T^2} \right|_e < 0. \quad (18)$$

Разделим (18) на ∂T , в результате получим

$$\frac{\partial q_{ef}}{\partial T} = - \frac{\partial q_{ef}}{\partial I} \cdot \frac{\partial I}{\partial T}, \quad (19)$$

где $\frac{\partial q_{ef}}{\partial I} = \frac{8 \cdot I \cdot \eta(T)}{\pi^2 \cdot d^3}$

Так как $\frac{\partial q_{ef}}{\partial I} \neq 0$ и $\frac{\partial q_{ef}}{\partial T} = 0$ то из (20) следует, что функция $I(T)$ в точке i имеет максимум и в точке e — минимум, то есть

$$\left. \frac{\partial I}{\partial T} \right|_{i,e} = 0 \text{ при } C_a = \text{const}.$$

Используя (19) и (20) нетрудно доказать, что

$$\left. \frac{\partial^2 I}{\partial T^2} \right|_i < 0 \quad \left. \frac{\partial^2 I}{\partial T^2} \right|_e > 0,$$

то есть т. *i* характеризует зажигание, а т. *e* — потухание.

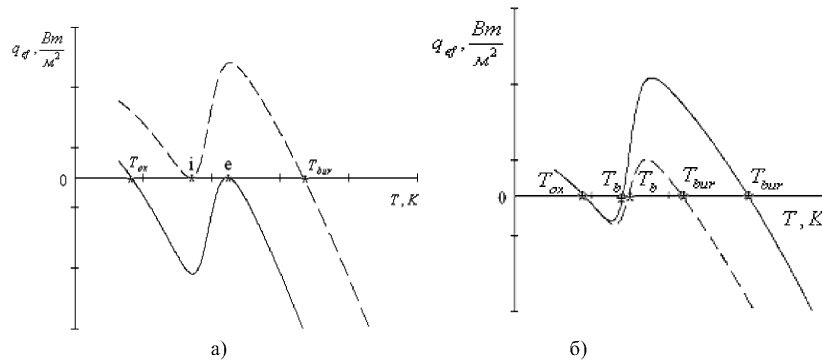


Рис. 1 (а). Зависимость $q_{ef}(T)$ при $Ca = 3.1\%$
 — — — — $I_i = 0.68 A$, т. *i* — точка зажигания, T_{bur} — температура горения. — — — — $I_e = 0.27 A$, т. *e* — точка потухания, T_{ox} — температура окисления.
 (б) Зависимость $q_{ef}(T)$ при $I = 0.47 A$, — — — — зависимость $q_{ef}(T)$ при $Ca = 5.2\%$, — — — — зависимость $q_{ef}(T)$ при $Ca = 3.1\%$.

В низко- и высокотемпературных режимах увеличение силы тока приводит к росту температуры. Выразим из уравнения (19) $\frac{\partial I}{\partial T}$, получим

$$\frac{\partial I}{\partial T} = - \frac{\frac{\partial q_{ef}}{\partial T}}{\frac{\partial q_{ef}}{\partial I}}.$$

Так как в точках окисления и горения $\frac{\partial q_{ef}}{\partial T} < 0$ и $\frac{\partial q_{ef}}{\partial I} > 0$, то $\frac{\partial I}{\partial T} > 0$, $\frac{\partial T}{\partial I} > 0$, следовательно, температура каталитического горения и окисления возрастает с увеличением силы тока (рис. 2(a,b)).

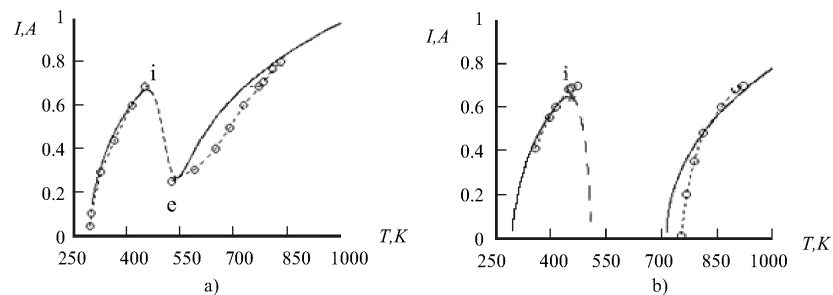


Рис. 2. Зависимость силы нагревающего тока от стационарной температуры платиновой проволоки ($d=0,1\text{мм}$; $L=108\text{ мм}$) при различных значениях концентрации аммиака в воздухе: -o-o-o-o-o- — экспериментальные точки [7], ————— — теоретическая кривая: а) при $C_a = 3.1\%$; б) при $C_a = 5.2\%$

Максимум на кривой $I(T)$ (т. **i**) — обозначает критический переход на высокотемпературный режим, минимум (т. **e**) — критический переход на низкотемпературный режим ТМО.

При значении силы тока, равном $I_i = 0.67\text{ A}$ (точка **i**), число Семёнова равно $Se_i = 0.07$, следовательно, реакция идет в кинетической области. При $I_e = 0.27\text{ A}$ (точка **e**) $Se_e = 16$, что соответствует диффузионной области протекания реакции. На ветви горения, при $I_b = 0.8\text{ A}$, $Se_b = 252460$, видно, что $Se_b \gg 1$ — это говорит о том, что после момента зажигания, процесс идет в диффузионной области.

Кривая, соединяющая точки **i** и **e**, является геометрическим местом точек определяющих критические значения начальной температуры катализатора. В интервалах: $U_e < U < U_i$ и $I_e < I < I_i$ зависимости стационарной температуры платиновой проволоки и напряжения на концах катализатора от концентрации аммиака и силы тока имеют гистерезисный характер при этом критические значения начальной температуры лежат в интервале: $T_i < T_b < T_e$. При разных тепловых эффектах реакций высокотемпературные ветви не совпадают. Ветвь высокотемпературного режима реакции (II) протекает в среднем на 200° K выше чем у реакции (I).

На рис. 3 (а, б) представлены ампер-вольтные характеристики платиновой проволоки при тех же условиях, что и на рис. 2.

Из рис. 3 (б) видно, что по достижению некоторого критического значения концентрации активного компонента, уже не будет осуществляться скачкообразный переход на низкотемпературный режим.

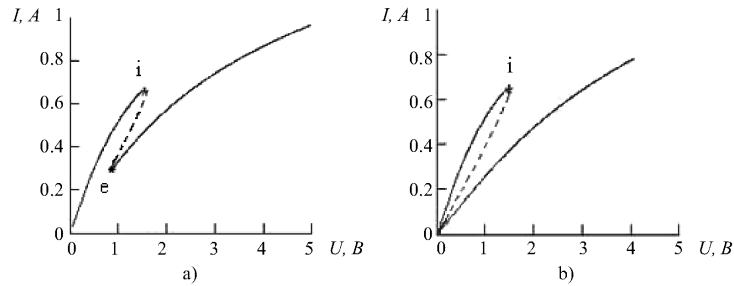
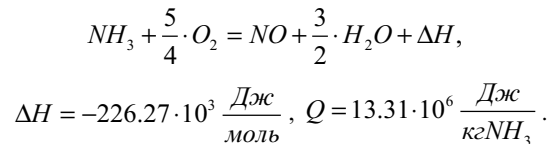


Рис. 3. Ампер-вольтовая зависимость платинового проводника при различных значениях концентрации аммиака в воздухе: а) при $C_a = 3.1\%$; б) при $C_a = 5.2\%$

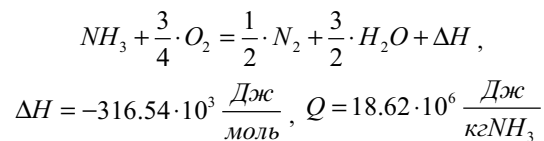
Выводы

1. Выявлен механизм высокотемпературных и гистерезисных режимов теплопереноса и кинетики гетерогенно-каталитических реакций на катализаторе в виде проволоки в зависимости от силы тока, нагревающего проволоку и концентрации активного компонента в газовой фазе.

2. Установлено, что высокотемпературный режим, который осуществляется независимо от начальной температуры катализатора, определяется массопереносом аммиака к поверхности катализатора. Сравнением с экспериментом доказано, что температурный уровень (температура каталитического горения) определяется тепловыделением химической реакции



Предположение о протекании реакции



дает завышенное по сравнению с экспериментом значение температуры каталитического горения аммиака на платиновой проволоке.

3. На основе сопоставления с экспериментальными данными по критическим режимам ТМО, определяемых критическими значениями силы тока

и концентрации аммиака в воздухе, предположена схема химической реакции, выходными продуктами которой являются окись азота и газообразная вода.

4. Разработана методика исследования высокотемпературных (горение) и гистерезисных режимов, основанная на анализе $q_{ef}(T)$ и $I(T)$ при $C_a = const$, T — стационарная температура, q_{ef} , I , C_a — соответственно эффективная плотность мощности, сила тока, концентрация активного компонента, определяющая устойчивые (“горение”, окисление) и критические (воспламенение, потухание) режимы тепломассообмена и кинетики гетерогенно-каталитических химических реакций на поверхности катализатора.

5. Доказано, что теплообменом излучением можно пренебречь.

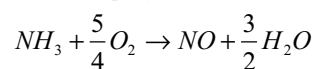
Литература:

1. Мэкстэд Э. Катализ и его промышленное применение. — М.: ОНТИ, 1936. — 576 с.
2. Исаченко В. П. и др. Теплопередача. — М.: Энергоиздат, 1981. — 416 с.
3. Прудникова Ю. В. Калинчук В. В. Критические режимы тепломассообмена и кинетики гетерогенно-каталитического окисления водорода на платине // Фізика аэродисперсных систем. — 1998. — Т. 37. — С. 114 — 118
4. Жукаускас А. А. Конвективный перенос в теплообменниках. — М.: Наука, 1982. — 472 с.
5. Кузнецов Н. Д., Чистяков В. С. Сборник задач и вопросов по тепло-техническим измерениям и приборам. — М.: Энергоатомиздат, 1985. — 328.
6. Блох А. Г. и др. Теплообмен излучением. М.: 1991. — 432 с.
7. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1987. — 491 с.
8. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. — М.: Наука, 1972. 720 с.

В. В. Калінчак, Е. Р. Зямілев, О. Н. Софронков, Ю. Б. Задніпряний
**Високотемпературні та гістерезисні режими окислення аміаку
на платиновому дротику**

АНОТАЦІЯ

Виявлено механізм високотемпературних і гістерезисних режимів ТМО та гетерогенно-каталітичних реакцій окислення аміаку на платиновому дротику в залежності від сили струму та концентрації аміаку в повітрі. Встановлено, що в високотемпературному режимі його температура та напруга визначається тепловиділенням в результаті хімічної реакції

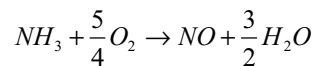


Kalinchak V. V., Zyamilev E. R., Sofronkov A. N., Zadnipyanyj J. B.

**High-temperature and hysteresis modes of oxidation
of ammonia on the platinum wire**

SUMMARY

The mechanism high-temperature both hysteresis modes TMT and heterogeneous-catalytic reactions of oxidation of ammonia to a platinum wire is revealed depending of a current and concentration of ammonia in air. It is established, that in a high-temperature mode its temperature and a voltage is determined by a thermal emission as a result of chemical reaction.



Наукове видання

**ФІЗИКА
АЕРОДИСПЕРСНИХ
СИСТЕМ**

Випуск 41

Міжвідомчий науковий збірник

*Російською, українською
та англійською мовами*

Головний редактор ***В. В. Калінчак***

Зав. редакцією *Т. М. Забанова*
Технічний редактор *М. М. Бушин*

Здано у виробництво _____. Підписано до друку _____. Формат 60x84/16.
Папір офсетний. Гарнітура "Таймс". Друк офсетний. Ум. друк. арк. 21,82.
Тираж ____ прим. Зам. № _____.

Видавництво і друкарня "Астропринт"
(Свідоцтво ДК № 1373 від 28.05.2003 р.)
65082, м. Одеса, вул. Преображенська, 24.
Тел.: (048) 726-98-82, 726-96-82, (0482) 37-14-25.
www.fotoalbom-odessa.com

Фізика аеродисперсних систем

Міжвідомчий науковий збірник / Головн. ред. В. В. Калінчак. —
Одеса: Астропринт, 2004. — Вип. 41. — 376 с.

Рос., укр. та англ. мовами.

Приведені результати досліджень процесів випаровування, конденсації та коагуляції у водяному аерозолі, а також кінетика горіння твердих і порошкоподібних паливних. Наведено результати досліджень з тепло- і масообміну в дисперсних системах. Висвітлено проблеми активної дії на метеорологічні явища. Розглянуто деякі електричні явища в плазмі продуктів згорання.

Для фізиків, хіміків, метеорологів і інженерів.

УДК 541.182.2/3:541.126:536.24+66.015.23:533.6