

ТЕПЛОМАССОБМЕН

УДК. 536.46

Калинчак В.В.¹, Черненко А.С.¹, Калугин В.В.¹, Софронков А.Н.²

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра теплофизики,

²Одесский государственный экологический университет
E-mail: vakaaka@yandex.ru, chernalex@ukr.net

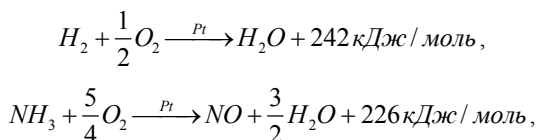
Гистерезис тепломассобмена при неизотермическом окислении примесей горючих газов в воздухе на платиновой проволоке

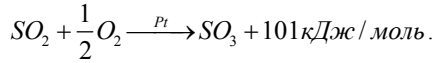
Проанализировано влияние примесей горючих веществ на теплообмен инертной платиновой проволоки в условиях естественной и вынужденной конвекции. Основываясь на аналогии Льюиса, проведено обобщение результатов по низко- и высокотемпературному каталитическому окислению. Определены критические условия каталитического самовоспламенения и погасания малых примесей горючих веществ в воздухе на платиновой проволоке, определяющие гистерезисную зависимость температуры и сопротивления.

Введение. Использование катализаторов платиновой группы для определения малых содержаний горючих газообразных веществ (NH₃, CO, H₂ и др.) в воздухе является в наше время актуальной задачей. В основе лежит использование зависимости мощности химического тепловыделения или температуры катализатора от концентрации горючего вещества в воздухе [1]. Преимуществом является высокая активность таких катализаторов и воспроизводимость результатов. При более низких температурах тонкие платиновые нити используют в кондуктометрах для определения состава газовой смеси по коэффициенту теплопроводности [2].

Использование катализаторов требует знания критических условий тепломассобмена катализатора с окружающим газом, которые определяются, в частности, характерным размером катализатора. В зависимости от параметров газовой среды и условий нагрева возможно наблюдение двух качественно различных режимов тепломассобмена катализатора. Это низкотемпературный и высокотемпературный режимы.

Формально гетерогенно-каталитические реакции окисления малых примесей горючих веществ в воздухе на платиновом катализаторе представим в виде термохимических уравнений:





Целью данной работы является исследование устойчивых стационарных низкотемпературных, высокотемпературных и гистерезисных режимов тепло-массообмена и каталитического окисления малых примесей горючих газов (водорода, аммиака и сернистого ангидрида) в воздухе на платиновой проволоке.

Низкотемпературное окисление. Скорость химической реакции в этих режимах настолько мала, что практически проволока ведет себя как инертная. Может показаться, что описание теплообмена инертной проволоки очень простое. Однако не стоит забывать, что проволока находится в смеси газов. Поэтому необходимо оценивать зависимость теплофизических свойств от состава смеси.

При нагреве инертной проволоки малого диаметра постоянным током условие стационарности ее температуры определяется тепловыделением при нагреве постоянным током (схема со стабилизацией силы тока) и теплообменом с газом:

$$I^2 \eta \frac{4L}{\pi d^2} = \alpha \pi d L (T - T_g) + \pi d L \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4),$$

$$\alpha = \frac{\lambda_g Nu}{d}, \quad \eta = \eta_0 \left(1 + A(T - T_0) - B(T - T_0)^2 \right).$$

$$\alpha = \beta c_{pg} \rho_g Le^{-1+m}, \quad \beta = \frac{D_a Sh}{d}, \quad Sh = Nu \cdot Le^{-m}, \quad Le = \frac{D_a}{a_g}.$$

Здесь η – удельное сопротивление платины, λ_g – коэффициент теплопроводности смеси; d, L – диаметр и длина проволоки; T, T_g – температуры проволоки и газовой смеси; α и β – коэффициенты тепло- и массообмена; Le – число Льюиса, D_a – коэффициент диффузии горючего (активного) компонента в смеси.

Для платиновой проволоки ($\varepsilon < 0.15$) диаметром 20-100 мкм теплообмен излучением мал по сравнению с ньютоновским теплообменом с газом.

Анализ инертных состояний удобно проводить в виде зависимости силы тока от стационарной температуры:

$$I^2 = \frac{\pi^2 d^2 \lambda_g Nu}{4 \eta} (T - T_g) = \frac{\pi^2 d^2 D_a c_{pg} \rho_g Sh}{4 \eta} Le^{-1+m} (T - T_g). \quad (1)$$

Числа Нуссельта Nu и Шервуда Sh определяется при естественной и вынужденной конвекции через числа Грасгофа Gr , Рейнольдса Re , Прандтля Pr и Шмидта Sc [3]:

$$Nu = 1.18 Gr^{0.125} Pr^{0.125}, \quad Sh = 1.18 Gr^{0.125} Sc^{0.125} \quad (\text{для } 10^{-3} < Gr \cdot Pr < 10^3), \quad (2)$$

$$Nu = 0.99 Re^{0.305} Pr^{0.33}, \quad Sh = 0.99 Re^{0.305} Sc^{0.33} \quad (\text{для } 0.1 < Re < 4), \quad (3)$$

$$Gr = \frac{g \rho_g^2 d^3 (T - T_g)}{\mu_g^2}, \quad Re = \frac{dU}{\mu_g / \rho_g}, \quad \sqrt{0.5 Gr},$$

Табл. 1 Параметры температурных зависимостей свойств газов [5] при $T_0 = 293$ К и давлении в 1 атм.

	c_{p0} , (Дж/кг·К)	B , (Дж/кг·К ²)	ρ_0 , кг/м ³	$\mu_0 \cdot 10^6$, кг/(м·с)	n_1	$\lambda_0 \cdot 10^3$, Вт/(м·К)	n_2
O ₂	923	0.25	1.43	19.2	0.693	26.9	0.87
SO ₂	609	0.4	2.93	12.5	0.912	9.8	1.4
NH ₃	1750	1.5	0.77	10.1	0.96	22	0.75
H ₂	13640	1.63	0.09	9.0	0.67	183	0.74
воздух	1005	0.25	1.29	17.1	0.672	24.4	0.82

$$Pr = \frac{\mu_g}{\rho_g a_g}, Sc = \frac{\mu_g}{\rho_g D_a}, a_g = \frac{\lambda_g}{c_{pg} \rho_g}.$$

Коэффициент m возникает в связи между числами Нуссельта и Шервуда, если использовать формулы вида (2) и (3), где m – показатель степени числа Прандтля. В нашем случае при естественной конвекции он равен 0.125, а при вынужденной конвекции – 0.33. Свойства газа, входящие в критерии, рассчитываются при температуре газа.

Видно, что для смеси газов необходимо определять коэффициенты теплопроводности λ_g и динамической вязкости η_g , плотности ρ_g и удельной изобарной теплоемкости c_{pg} . Аддитивность проявляет лишь удельная теплоемкость. Для определения свойств бинарной смеси используем следующие зависимости [3, С. 378]:

$$\lambda_g = \frac{\lambda_1 Z_1}{Z_1 + Z_2 \psi_{12}} + \frac{\lambda_2 Z_2}{Z_2 + Z_1 \psi_{21}}, \mu_g = \frac{\mu_1 Z_1}{Z_1 + Z_2 \psi_{12}} + \frac{\mu_2 Z_2}{Z_2 + Z_1 \psi_{21}},$$

$$c_{pg} = c_{p1} Z_1 + c_{p2} Z_2, \rho_g = \left(\frac{Z_1}{\rho_1} + \frac{Z_2}{\rho_2} \right)^{-1},$$

где индексы 1 и 2 относятся к различным компонентам смеси; Z_1, Z_2 – относительные массовые концентрации компонентов смеси. Безразмерные поправки ψ_{12} и ψ_{21} определяются как

$$\psi_{12} = \frac{M_1/M_2}{\sqrt{8(1 + M_1/M_2)}} \cdot \left[1 + \left(\frac{\mu_1}{\mu_2} \right)^{1/2} \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{1/4} \right]^2,$$

$$\psi_{21} = \frac{M_2/M_1}{\sqrt{8(1 + M_2/M_1)}} \cdot \left[1 + \left(\frac{\mu_2}{\mu_1} \right)^{1/2} \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^{1/4} \right]^2.$$

Относительные массовые концентрации компонентов в смеси определяются их молярными массами M_1 и M_2 , а также объемными долями в смеси Z_v :

$$Z_1 = \frac{M_1 Z_{v1}}{M_1 Z_{v1} + M_2 Z_{v2}}, Z_2 = \frac{M_2 Z_{v2}}{M_1 Z_{v1} + M_2 Z_{v2}}.$$

Табл. 2 Зависимости теплофизических свойств смеси от концентраций компонентов при температуре 300 К и давлении в 1 атм.

Добавка O ₂ в SO ₂									
Z _{vO₂} , %	0	5	10	13	15	20	30	40	50
ρ _g , кг/м ³	2.66	2.59	2.52	2.48	2.45	2.38	2.25	2.11	1.97
μ·10 ⁶ , кг/(м·с)	12.8	13.0	13.2	13.3	13.4	13.7	14.2	14.8	15.4
λ·10 ³ , Вт/(м·К)	9.8	10.2	10.7	11.0	11.3	11.8	13.0	14.3	15.8
Pr	0.80	0.78	0.77	0.76	0.76	0.75	0.73	0.71	0.70
Добавка H ₂ в воздухе (D _{H₂} = 0.6 · 10 ⁻⁴ м ²)									
Z _{vH₂} , %	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	5	10
ρ _g , кг/м ³	1.162	1.163	1.163	1.164	1.165	1.165	1.166	1.168	1.174
μ·10 ⁶ , кг/(м·с)	18.66	18.69	18.73	18.76	18.8	18.84	18.87	19.02	19.43
λ·10 ³ , Вт/(м·К)	26.36	26.44	26.51	26.58	26.66	26.74	26.81	27.13	27.97
Pr	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.71	0.71	0.70
Le	3.17	3.17	3.16	3.15	3.14	3.13	3.12	3.09	3.00
Добавка NH ₃ в воздухе (D _{NH₃} = 0.2 · 10 ⁻⁴ м ²)									
Z _{vNH₃} , %	0	1	2	3	4	5	10	15	20
ρ _g , кг/м ³	1.162	1.162	1.162	1.162	1.162	1.162	1.163	1.164	1.165
μ·10 ⁶ , кг/(м·с)	18.66	18.58	18.51	18.44	18.36	18.29	17.92	17.55	17.18
λ·10 ³ , Вт/(м·К)	26.36	26.34	26.32	26.30	26.28	26.26	26.15	26.03	25.92
Pr	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.71	0.71	0.70
Le	1.06	1.06	1.06	1.07	1.07	1.07	1.09	1.11	1.13

В качестве примера выбиралась платиновая нить диаметром 100 мкм в следующих случаях:

1. Длина нити 100 мм, смесь кислорода с сернистым ангидридом с объемной долей кислорода 13% со скоростью обтекания 0.16 м/с [4].
2. Длина нити 108 мм, примесь водорода с объемной долей 1.3 и 2.75% в воздухе со скоростью обтекания 0.16 м/с [1].
3. Длина нити 108 мм, примесь аммиака с объемной долей 3.1 и 5.2 % в воздухе в условиях естественной конвекции [1].

Параметры для компонентов смеси газов представлены в табл. 1, соответствующие температурным зависимостям:

$$c_p = c_{p0} + B(T - T_0), \rho_g = \rho_{g0} \frac{T_0}{T}, \mu = \mu_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{n_1}, \lambda = \lambda_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{n_2}.$$

В результате получено (табл. 2), что для первой смеси коэффициент теплопроводности смеси выше на 13% относительно чистого сернистого ангидрида (как основного компонента), кинематическая вязкость выше на 12 %, плотность ниже на 7%.

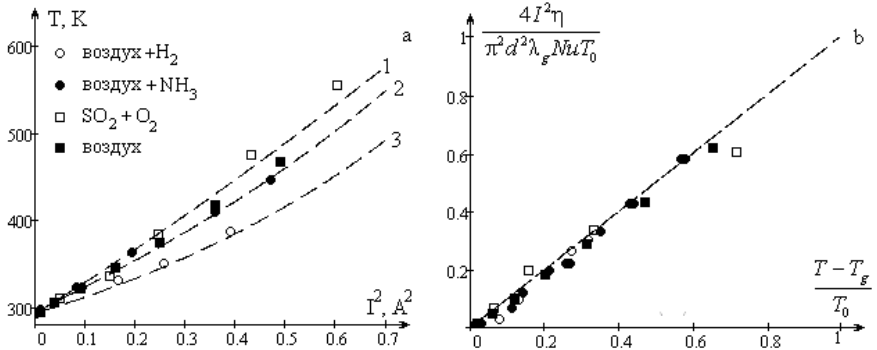


Рис. 1 Зависимость а) стационарной температуры длиной ($L/d=1000$) инертной платиновой проволоки диаметром 100 мкм от квадрата силы нагревающего тока и

б) комплекса $\frac{4I^2\eta}{\pi^2 d^2 \lambda_g Nu T_0}$ от безразмерной температуры $(T - T_g)/T_0$.

- 1) смесь кислорода с объемной долей 13% с сернистым ангидридом при скорости обтекания 0.16 м/с. □ – эксперимент [4].
 - 2) смесь аммиака с объемной долей 3.1 и 5.2% с воздухом в условиях естественной конвекции, ● – эксперимент [1].
 - 3) смесь водорода с объемной долей 1.3 и 2.75% с воздухом при скорости обтекания 0.16 м/с, ○ – эксперимент [1].
- – воздух в условиях естественной конвекции.

Для газовых смесей с примесями аммиака и водорода для данных концентраций изменение в свойствах воздуха получились менее 1 %, что позволило в дальнейшем использовать свойства воздуха.

На рис. 1 представлены зависимости стационарной температуры инертной платиновой проволоки ($\eta_0 = 9.8 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, $A = 3.928 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹, $B = 5.841 \cdot 10^{-7}$ К⁻²) от силы нагревающего тока.

Удовлетворительное согласование расчетных и экспериментальных данных говорит о том, что температура инертной проволоки при одном и том же нагреве зависит от уровня конвекции и состава газовой смеси. Например, число Нуссельта при температуре 400 К для рассматриваемых случаев 1-3 равен 1.04, 0.63 и 0.73, соответственно.

Согласно (1) в качестве обобщения результатов теплообмена инертной проволоки (рис.1б) используем зависимость безразмерного разогрева проволоки $(T - T_g)/T_0$ от комплекса $\frac{4I^2\eta}{\pi^2 d^2 \lambda_g Nu T_0}$, являющимся отношением мощности нагрева электрическим током к характерному значению теплового потока в газе. Здесь $T_0 = 273$ К.

Высокотемпературное каталитическое окисление (горение). В этих режимах скорость гетерогенной каталитической реакции достаточно высока. Она определяется диффузией активного компонента к поверхности проволоки.

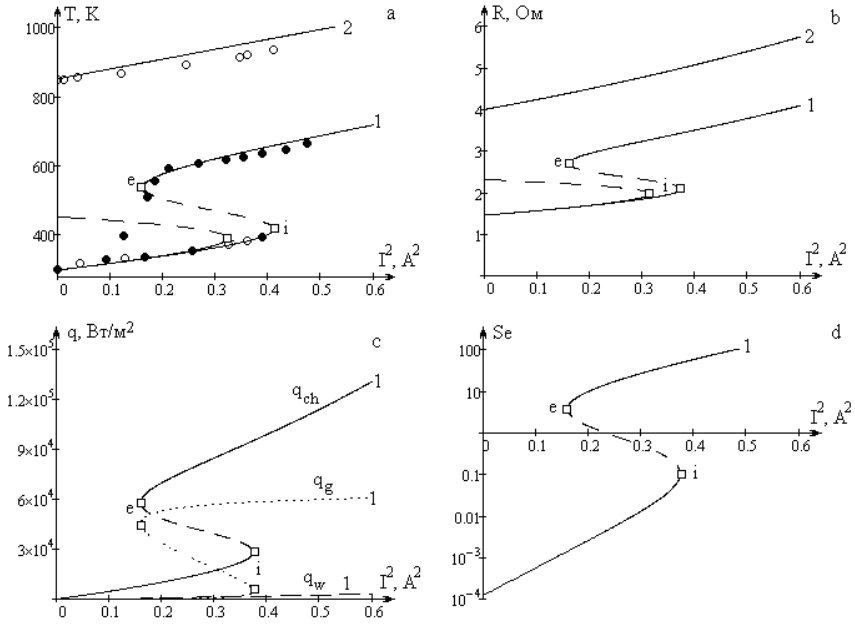


Рис.2 Зависимость а) стационарной температуры и б) сопротивления платиновой проволоки диаметром 100 мкм и длиной 108 мм, в) тепловых потоков и д) числа Семенова от квадрата силы нагревающего тока для примеси водорода в воздухе. 1 и 2 – расчет по (4). Эксперимент [1] ● – $Z_{av1} = 1.3\%$, ○ – $Z_{av2} = 2.75\%$. $U = 0.16$ м/с, $T_g = 293$ К.

Точка *i* – критическая точка каталитического самовоспламенения газов ($I_{i1}^2 = 0.374$, $T_{i1} = 412$ К, $Se_{e1} = 0.1$; $I_{i2}^2 = 0.314$, $T_{i2} = 390$ К, $Se_{e1} = 0.04$), точка *e* – критическая точка каталитического погасания газов ($I_{e1}^2 = 0.161$, $T_{e1} = 528$ К, $Se_{e1} = 3.7$).

Условие стационарности температуры катализатора, описывающее равенство теплового потока от единицы поверхности проволоки и мощности тепловыделения в гетерогенно-каталитической реакции с учетом термодиффузии и нагрева электрическим током, имеет вид [6]:

$$\beta c_g \rho_g Le^{-1+m} (T - T_g) + \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4) = Z_a (1 + \psi_T) Q_a k \rho_{gs} \left(1 + \frac{k \rho_{gs}}{\beta \rho_g} \right)^{-1} + I^2 \eta \frac{4}{\pi^2 d^3},$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \psi_T = k_T \frac{1}{Z_a} \frac{(T - T_g)}{T} Le^m \frac{M_a}{M_g}.$$

Здесь ψ_T – поправка на термодиффузию, k_T – коэффициент термодиффузии, M_a, M_g – молярные массы активного компонента и газа, кг/моль.

Коэффициент термодиффузии k_T пропорционален концентрации активного компонента [1, С.214]:

$$k_T = \frac{M_g}{M_a} A_T (2 - (n+1)) Z_a, \quad A_T = \frac{(M_g - M_a)(1 - Z_{av})}{M_g(1 - Z_{av}) + M_a Z_{av}}.$$

Здесь $n+1$ – показатель степени в температурной зависимости коэффициента диффузии активного компонента, а Z_{av} – объемная доля активного компонента в смеси. Тогда

$$\psi_T = A_T (1 - n) \frac{(T - T_g)}{T} Le^m.$$

Для платиновой проволоки диаметром 100 мкм теплообмен излучением мал.

Условие стационарности удобно представить в виде зависимости квадрата силы тока от стационарной температуры при постоянной концентрации горючего газа в воздухе

$$I^2 = \frac{\pi^2 d^3}{4\eta} \left[\beta c_g \rho_g Le^{-1+m} (T - T_g) - Z_a (1 + \psi_T) Q_a k \rho_{gs} \left(1 + \frac{k \rho_{gs}}{\beta \rho_g} \right)^{-1} \right]. \quad (4)$$

В работе [7] теплофизические свойства были взяты при температуре 450 К. Однако исследования показывают [8], что свойства необходимо брать при средней арифметической температуре катализатора и газовой среды. Ввиду того, что в качестве исследуемого параметра в дальнейшем будем использовать эффективную температуру газа, в используемых температурных зависимостях теплофизических свойств выбрано характерное значение температуры газовой среды ($T_* = 450$ К) [9]:

$$\rho_g = \rho_{g0} \frac{2T_0}{T + T_*}, \quad \rho_{gs} = \rho_{g0} \frac{T_0}{T}, \quad D_a = D_{a0} \left(\frac{T + T_*}{2T_0} \right)^{n+1}, \quad c_g = c_{g0} + \gamma \left(\frac{T + T_*}{2} - T_0 \right),$$

Рассмотрим все стационарные состояния температуры катализатора, которые реализуются в результате изменения силы тока.

Расчеты проводились при следующих значениях параметров:

а) аммиачно-воздушная смесь: $E = 139$ кДж/моль, $k_0 = 12.5 \cdot 10^{13}$ м/с, $Q_a = 13.3$ МДж/кгNH₃, $D_{a0} = 0.2 \cdot 10^{-4}$ м²/с, $m = 0.125$, $n = 0.75$;

б) водородно-воздушная смесь: $E = 55$ кДж/моль, $k_0 = 0.8 \cdot 10^6$ м/с, $Q_a = 120.9$ МДж/кгH₂, $D_{a0} = 0.6 \cdot 10^{-4}$ м²/с, $m = 0.33$, $n = 0.75$.

Критические точки **і** и **е** (экстремумы на зависимости силы тока от температуры катализатора), соответствуют каталитическому воспламенению и погасанию газов [10].

При повышении силы нагревающего тока, температура катализатора увеличивается (рис. 2). При достижении силы тока и температуры катализатора критических значений (точка **і**, каталитическое воспламенение) 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^2 и T уменьшатся до критических значений (точка **е**, каталитическое потухание) произойдет скачкообразный переход на низкотемпера-

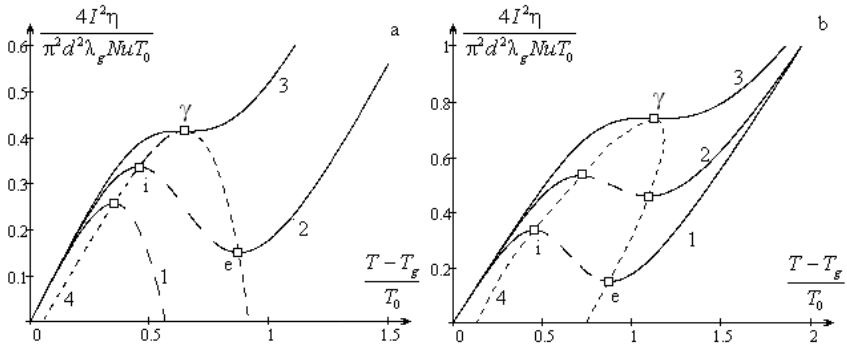


Рис.3 Зависимость комплекса $\frac{4I^2\eta}{\pi^2 d^2 \lambda_g Nu T_0}$ от стационарной безразмерной температуры

$(T - T_g) / T_0$ длинной платиновой проволоки в воздухе с примесью водорода. Температура среды 293 К. Скорость обтекания $U = 0.16$ м/с, $T_g = 293$ К.

- а) диаметр $d = 100$ мкм. Объемная доля водорода Z_{av} : 1) 2.75 %, 2) 1.3 %, 3) 0.77 %.
 - б) объемная доля водорода $Z_{av} = 1.3$ %. Диаметр проволоки d : 1) 100 мкм, 2) 20 мкм, 3) 6 мкм.
- Кривая 4 (мелкий пунктир) – спинодаль (6).

турную ветвь. При большей концентрации (рис. 2, кривая 2) переход на низкотемпературную ветвь невозможен. Даже при нулевом значении силы тока будет поддерживаться высокотемпературный режим за счет химического тепловыделения.

Таким образом, существует гистерезисная область теплообмена проволоки катализатора при каталитическом окислении примесей горючих веществ. На рис. 3 представлены зависимости безразмерного комплекса \tilde{I}^2 от стационарной безразмерной температуры катализатора $(T - T_g) / T_0$ при различных концентрациях горючего компонента и диаметрах проволоки катализатора:

$$\tilde{I}^2 = \frac{T - T_g}{T_0} - Z_a (1 + \psi_T) \frac{T_Q}{T_0} \frac{Se}{1 + Se}, \tag{5}$$

$$\tilde{I}^2 = \frac{4I^2\eta}{\pi^2 d^2 \lambda_g Nu T_0}, \quad T_Q = \frac{Q_a}{c_{pg}} Le^{1-m},$$

$$Se = \frac{k_{pgs}}{\beta \rho_g} = \frac{d}{Sh} \frac{k_0 \rho_{gs}}{D_a \rho_g} \exp\left(-\frac{T_E}{T}\right), \quad T_E = \frac{E}{R}.$$

Область под кривой 4 является гистерезисной областью: это сововупность параметров, соответствующих стационарным неустойчивым состояниям проволоки катализатора. Слева от нее расположены низкотемпературные стационарные состояния, справа – высокотемпературные.

Поиск экстремума на зависимости (5) $\partial \tilde{I}^2 / \partial T|_{i,e} = 0$ и подстановка в исходное уравнение позволяет построить спинопаль – кривую, проходящую через критические точки каталитического самовоспламенения и погасания примесей горючих газов на платиновой проволоке. Уравнение спинопали на рис. 3 представим в виде:

$$\tilde{I}^2|_{i,e} = \frac{T - T_g}{T_0} - \frac{T^2}{T_E T_0} \left(\frac{1 + Se}{1 + B_T} \right)|_{i,e}, \quad (6)$$

$$B_T = \frac{\Psi_T}{(1 + \Psi_T) T_E} \frac{T T_g}{(T - T_g)} (1 + Se).$$

Здесь коэффициент B_T определяет поправку на термодиффузию.

Уравнение спинопали для зависимости концентрации горючего вещества от стационарной температуры проволоки катализатора имеет вид:

$$Z_a|_{i,e} = \frac{T^2}{T_E T_Q} \frac{(1 + Se)^2}{Se} \cdot \frac{1}{(1 + B_T)}.$$

Обращаем внимание на вырождение критических условий при понижении концентрации горючего вещества в воздухе и диаметра катализатора (точка γ). Анализ показал, что в точке вырождения критических условий для тонких проволок катализатора коэффициент B_T мал. В этом случае параметры точки вырождения нетрудно получить при использовании еще одного условия $\partial \tilde{I}^2 / \partial T|_{\gamma} = 0$:

$$\tilde{I}^2|_{\gamma} = \frac{T - T_g}{T_0} - \frac{T}{T_0} \cdot \frac{2T/T_E}{1 + 2T/T_E}, \quad Z_a|_{\gamma} = \frac{T^2}{T_E T_Q} \cdot \frac{4}{1 - (2T/T_E)^2},$$

$$d_{\gamma}| = \frac{D_a Sh}{k} \cdot \frac{1 - 2T/T_E}{1 + 2T/T_E}.$$

Полученные зависимости представляют собой связь параметров вырождения критических условий в параметрическом виде (параметр – температура катализатора). Например, для платиновой проволоки диаметром 100 мкм значение концентрации водорода в воздухе, соответствующее вырождению, составляет около 0.052 массовых % (0.75 объемных %).

Использование безразмерных комплексов \tilde{I}^2 и $(T - T_g)/T_0$ целесообразно только для низкотемпературных режимов теплообмена (рис. 1б). Для обобщения критических условий и высокотемпературных режимов теплообмена катализатора необходимы другие безразмерные величины.

Обобщение результатов. Нагрев катализатора внутренними (электрический ток) источниками теплоты можно искусственно включить в эффективную температуру газовой среды [7, 9]:

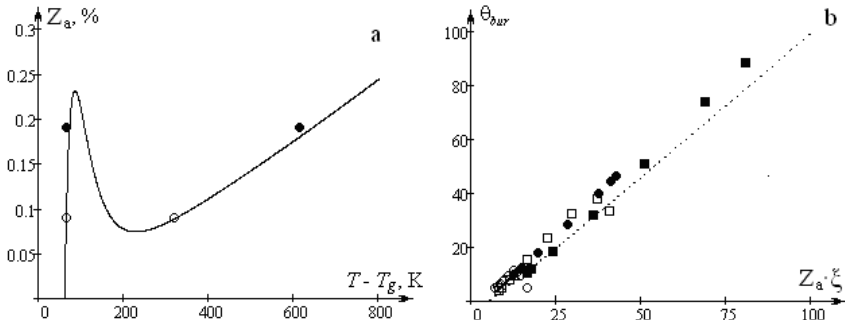


Рис. 4 а) Зависимость концентрации водорода в воздухе от стационарной температуры катализатора. Расчет по (7).

б) Зависимость безразмерной температуры каталитического горения от параметра $Z_a \xi$ для воздуха. Пунктир – расчет по (9). Эксперимент [1]: $\circ - Z_{H_2v} = 1.3\%$, $\bullet - Z_{H_2v} = 2.75\%$, $\square - Z_{NH_3v} = 3.1\%$, $\blacksquare - Z_{NH_3v} = 5.2\%$.

в) Зависимость критического значения безразмерного диаметра катализатора δ/ξ от концентрации горючего газа $Z_a \xi$ для воздуха. Кривая 1 – расчет по (9), кривая (2) – расчет по (8). Эксперимент [1]: каталитическое самовоспламенение: $\circ - Z_{H_2v} = 1.3\%$, $\bullet - Z_{H_2v} = 2.75\%$, $\square - Z_{NH_3v} = 3.1\%$, $\blacksquare - Z_{NH_3v} = 5.2\%$; каталитическое погасание $\blacktriangle - Z_{H_2v} = 1.3\%$.

$$T_{g^*} = T_g + \frac{4I^2}{\pi^2 d^2} \frac{\eta}{D_a c_{pg} \rho_g Le^{-1+m} Sh}.$$

В этом случае все критические и устойчивые режимы тепломассообмена можно описать зависимостью эффективной температуры газа от стационарной температуры катализатора (рис.4а):

$$Z_a = \frac{\beta c_g \rho_g Le^{-1+m}}{Q_a k \rho_{gs} (1 + \psi_T)} (T - T_{g^*}) \left(1 + \frac{k \rho_{gs}}{\beta \rho_g} \right)$$

или

$$Z_a = \frac{c_g (T - T_{g^*})}{Q_a Le^{-1+m} (1 + \psi_T)} \left(1 + \frac{\beta \rho_g}{k \rho_{gs}} \right). \quad (7)$$

При высокотемпературном каталитическом окислении химическая реакция протекает практически в диффузионной области $k \rho_{gs} \gg \beta \rho_g$. Поэтому стационарный уровень высокотемпературного разогрева катализатора при протекании одной реакции в диффузионной области, и согласно классическим представлениям, определяется только лишь концентрацией горючего вещества в несущем газе:

$$T_{bur} = T_{g^*} + \frac{Q_a Le^{1-m}}{c_g} Z_a (1 + \psi_T). \quad (8)$$

Здесь далее используем известные безразмерные величины и параметры:

$$\delta = \frac{d}{Sh} \frac{Q_a \rho_g k_0 (1 + \psi_T)}{D_a c_{pg} \rho_g Le^{-1+m} RT_{g^*}^2 / E} \exp\left(-\frac{E}{RT_{g^*}}\right), \theta = \frac{\bar{T} - \bar{T}_{g^*}}{\bar{T}_{g^*}^2},$$

$$\bar{T} = \frac{RT}{E}, \bar{T}_g = \frac{RT_{g^*}}{E}, \bar{T}_Q = \frac{RQ_a}{Ec_g} Le^{1-m}, \xi = \frac{Q_a Le^{1-m} E}{c_{pg} RT_{g^*}^2} (1 + \psi_T).$$

В безразмерных координатах зависимость (8) представим в виде:

$$\theta_{bur} = \xi Z_a. \tag{9}$$

Линейная зависимость между температурой каталитического горения и концентрацией горючего компонента в воздухе (рис.4б) позволяет использовать платиновую проволоку в качестве первичного преобразователя.

Критические условия каталитического самовоспламенения и погасания примесей горючего газа в воздухе на катализаторе соответствуют экстремумам на зависимости (7) концентрации горючего газа, находящегося в недостатке, от стационарной температуры катализатора $\partial Z_a / \partial T|_{i,e} = 0$ [9]. Применив его, нетрудно получить систему параметрических уравнений (параметр – температура катализатора T), описывающих критические условия каталитического самовоспламенения и погасания газов:

$$\left(\frac{d}{Sh}\right)_{i,e} = \frac{D_g}{k_0} \left(\frac{T - T_{g^*}}{RT^2} E - 1\right) \exp\left(\frac{E}{RT}\right), \quad Z_a|_{i,e} = \frac{c_g (T - T_g)^2}{Q_a (1 + \psi_T) Le^{1-m}} \left(T - T_g - \frac{RT^2}{E}\right)^{-1}.$$

В безразмерных координатах данную систему уравнений можно представить в виде

$$\left\{ \begin{aligned} \left. \frac{\delta}{\xi} \right|_{i,e} &= \left(\frac{\theta}{(1 + \bar{T}_g \theta)^2} - 1 \right) \exp\left(-\frac{\theta}{1 + \bar{T}_g \theta}\right) \Big|_{i,e}, \\ \xi Z_a|_{i,e} &= \frac{\theta^2}{\theta - (1 + \bar{T}_g \theta)^2} \Big|_{i,e}. \end{aligned} \right. \tag{10}$$

Обычно при каталитическом самовоспламенении величина $\bar{T}_g \theta \ll 1$. Поэтому критические условия в координатах δ/ξ от ξZ_a (безразмерный диаметр катализатора от концентрации горючего газа) для различных горючих газов должны описываться единой кривой (рис.5).

Известно, что для каталитического самовоспламенения газов хорошо выполняется значение критической температуры катализатора равно $\theta_i = 1$. Умножив правые и левые части уравнений системы (10) и применив условия $\bar{T}_g \theta \ll 1$ и $\theta_i = 1$ получим приближенную зависимость

$$\left. \frac{\delta}{\xi} \right|_i \rightarrow \frac{1}{Z_a \cdot \xi e}. \tag{11}$$

Обратим внимание, что для каталитического самовоспламенения газов в выбранной реакции необходимо значительное значения параметра ξ . Небольшой тепловой эффект реакции и энергии активации для реакции окисления к-

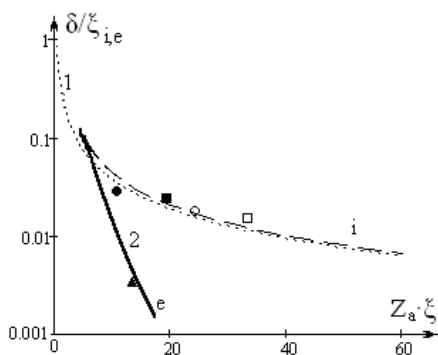


Рис. 5 Зависимость критического значения безразмерного диаметра катализатора δ/ξ от концентрации горючего газа $Z_{a\xi}$ для воздуха. Кривая 1 – расчет по (11), кривая (2) – расчет по (10). Эксперимент [1]: каталитическое самовоспламенение: \circ – $Z_{H_2V} = 1.3\%$, \bullet – $Z_{H_2V} = 2.75\%$, \square – $Z_{NH_3V} = 3.1\%$, \blacksquare – $Z_{NH_3V} = 5.2\%$; каталитическое погасание \blacktriangle – $Z_{H_2V} = 1.3\%$.

слорода с сернистым ангидридом не способствует каталитическому самовоспламенению.

Для критических условий каталитического погасания газов возможно незначительное отличие для различных смесей, что связано с тем, что величина $\bar{T}_g\theta$ очень мала, а также здесь существенное влияние оказывает величина k_0 , различная для различных реакций.

Выводы. Таким образом, учет зависимости теплофизических свойств от состава смеси необходим для описания теплообмена конвекцией инертной проволоки. Для тонких проволок температура каталитического горения примесей горючего газа в воздухе прямо пропорциональна их концентрации.

Предложенный метод определения критических условий тепломассообмена тонких проволок катализатора, а также условий их вырождения, позволяет получить в безразмерном виде области каталитического самовоспламенения и погасания примесей горючих газов в воздухе.

Литература:

1. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетики. – М.: Наука, 1987. – 491 с.
2. Иванова Г.М., Кузнецов Н.Д., Чистяков В.С. Теплотехнические измерения и приборы: учебник для вузов. – М.: Издательство МЭИ, 2005. – 460 с.
3. Цветков Ф.Ф., Григорьев Б.А. Тепломассообмен. – М.: Издательство МЭИ, 2005. – 550 с.
4. Барелко В.В., Абрамов В.Г., Мержанов А. Г. Термографический метод исследования кинетики газофазных гетерогенно- каталитических реакций// Журнал физической химии. – 1969. – Т. 43, № 11. – С. 2828–2832.

5. Таблицы физических величин / Справочник под ред. Кикоина И.К. – М.: Атомиздат, 1976. – 1006с.
6. Калинчак В.В., Зямылев Е.Р., Софронков А.Н., Заднипрный Ю.Б. Высокотемпературные и гистерезисные режимы окисления аммиака на платиновой проволоке // Физика аеродисперсных систем. – 2004. – № 41. – С. 104 – 117.
7. Kalinchak V.V., Chernenko A.S. and Kalugin V.V. Influence of catalyst particle size on the critical conditions of catalytic oxidation of gases // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2014. – Vol. 87, № 2. – P. 325-332.
8. Калинчак В.В., Орловская С.Г. К стационарной теории гетерогенного воспламенения и потухания частицы в нагретом газообразном окислителе // Инженерно-физический журнал. – 1988. – Т.55, № 2. – С. 232-236.
9. Kalinchak V.V., Chernenko A.S. and Kalugin V.V. Critical condition limits for the high temperature oxidation of gases on a catalyst particle // Kinetics and Catalysis. – 2014. – Vol. 55, No. 3. – P. 269–277.
10. Калинчак В.В., Черненко А.С., Калугин В.В. Гистерезис вольтамперных и вольтконцентрационных зависимостей термохимических сенсоров // Физика аеродисперсных систем. – 2012. – № 49. – С. 31-38.

Калинчак В.В., Черненко А.С., Калугин В.В., Софронков А.Н.

Гістерезис тепломасообміну при неізотермічному окисленні домішок горючих газів в повітрі на платиновому дротику

АНОТАЦІЯ

Проаналізовано вплив домішок горючих речовин на теплообмін інертного платинового дротику в умовах природної і вимушеної конвекції. Основуючись на аналогії Льюїса, проведено узагальнення результатів по низько- і високотемпературному окисленню. Визначені критичні умови каталітичного самозаймання і погасання малих домішок горючих речовин в повітрі на платиновому дротику, що визначають гістерезисну залежність температури і опору.

Kalinchak V.V., Chernenko A.S., Kalugin V.V., Sofronkov A.N.

Hysteresis of heat and mass transfer at non-isothermal oxidation of combustible gases additives in air on platinum wire

SUMMARY

Influence of combustible gases impurities is analysed on the heat transfer of inert platinum wire under natural and forced convection. A summary of the results for low and high temperature catalytic oxidation. The critical conditions for the catalytic self-ignition and extinction of combustible gases impurities in the air are determined on a platinum wire.