

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені І.І. МЕЧНИКОВА



ФЕДОРЕНКО АННА ВІКТОРІВНА

УДК 536.46

**ТЕПЛОФІЗИЧНІ МЕХАНІЗМИ БЕЗПОЛУМ'ЯНОГО ГОРІННЯ
ДОМШОК ГОРЮЧИХ ГАЗІВ НА ДИСПЕРСНОМУ КАТАЛІЗАТОРІ**

01.04.14 – Теплофізика та молекулярна фізика

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Одеса – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Одеському національному університеті імені І.І. Мечникова

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Калінчак Валерій Володимирович,
професор кафедри загальної фізики і фізики
теплоенергетичних та хімічних процесів, Одеський
національний університет імені І. І. Мечникова,

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Швець Валерій Тимофійович, академік Академії
наук вищої школи України, професор кафедри фізи-
ко-математичних наук Одеської національної акаде-
мії харчових технологій;

кандидат фізико-математичних наук,
Кіро Сергій Анатолійович, провідний науковий
співробітник Фізико-хімічного інституту охорони
навколишнього середовища і людини Міністерства
освіти і науки та Національної академії наук Украї-
ни.

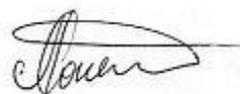
Захист дисертації відбудеться “ 28 ” квітня 2021 року о 13³⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 41.051.01 в Одеському національному університеті імені І.І. Мечникова за адресою:

65026, м. Одеса, вул. Пастера, 27, Велика фізична аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Одеського національного університету імені І. І. Мечникова за адресою: 65026, м. Одеса, вул. Преображенська, 24.

Автореферат розісланий “ 27 ” березня 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Копійка О.К.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Взаємовплив теплофізичних і хімічних механізмів безполум'яного горіння газоповітряних сумішей з домішками горючих газів (неорганічні і органічні гази) на дисперсному каталізаторі (частинках і нитках) є актуальною та недостатньо дослідженою проблемою. Увага приділяється використанню дрібних частинок платинового каталізатора для каталітичного спалювання малих вмістів горючих газоподібних речовин у нагрітому повітрі. Ефективність їх використання багато в чому визначається цілеспрямованим вибором режимів тепломасообміну, які визначаються розміром частинок каталізатора, з метою здійснення стійкого високотемпературного режиму каталітичного горіння газів. Важливим є встановлення впливу поруватості каталізатора (середньої питомої поверхні пор) на критичні характеристики високотемпературного тепломасообміну та кінетики гетерогенного каталітичного горіння малих кількостей горючих газів в нагрітому повітрі. Водночас слід звернути увагу на роль зовнішнього та внутрішнього масопереносу горючого газу до поверхні частинки, на якій адсорбувався кисень з повітря, а також на товщину шару проникнення хімічної реакції всередину частинки.

Розв'язання цієї наукової задачі спрямовано на розробку методів раціональної організації тепломасообміну частинок каталізатора та каталітичного горіння малих вмістів у повітрі токсичних і вибухонебезпечних речовин (аміак NH_3 , водень H_2 , чадний газ CO , сірчистий ангідрид SO_2 та ін.). Отримання цільових продуктів і корисної енергії є пріоритетним напрямком в охороні навколишнього середовища і створенні енергозберігаючих технологій. Критичні й стійкі режими тепломасообміну частинок каталізатора визначаються інтервалами розмірів і швидкостей відносного руху частинок каталізаторів, концентрацією горючих та токсичних газоподібних реагентів; температурою й тиском навколишнього газового середовища.

Ефективність каталізатора визначається також розміром наночастинок платинових металів чи оксидів металів, нанесених на носій-макрочастинку з розвиненою поверхнею. В якості носія каталізатора використовують вуглець, оксиди кремнію та алюмінію. Вони мають більшу інтегральну випромінювальну здатність порівняно з металами платинової групи. Це може призвести до зростання тепловтрат на випромінювання і, як наслідок, зменшення температури і швидкості горіння, виродження критичних концентрацій займання і погасання з ростом діаметра частинки каталізатора або температури газової суміші.

Значний внесок в наукове вирішення теоретичних та практичних проблем теплофізики і хімічної фізики, процесів займання, горіння та погасання гетерогенних систем зробили відомі вчені: М.М. Семенов, Я. Б.Зельдовіч, Г.Ф. Кнорре, В.В. Померанцев, Д.А. Франк-Каменецький, Д.М. Хзмалян, Б.В. Канторович, В.І. Бабій, Л.Н. Хітрін та ін., а також представники наукової школи в Одеському національному університеті імені І.І. Мечникова: В.О. Федосєєв, Д.І. Поліщук, А.Н. Золотко, В.Г. Шевчук, В.В. Калінчак, С.Г. Орловська, О.С. Черненко.

Зв'язок роботи з науковими планами, програмами й темами. Дисертаційна робота виконувалася на кафедрі теплофізики (з 2018 р. на кафедрі загальної фізики і фізики теплоенергетичних і хімічних процесів) Одеського національного університету імені І. І. Мечникова в рамках держбюджетних тем № 485 «Дослідження ефективних режимів високотемпературного тепломасообміну при згоранні твердих натуральних і рідких палив та металів в дисперсному стані» (2012 – 2014 рр., номер держреєстрації 00402071091), № 536 «Дослідження теплофізики та газодинаміки горіння палив в дисперсному вигляді в енергетичних установках» (2015 – 2017 рр., номер держреєстрації 0103U003776) за замовленням Міністерства освіти і науки України та кафедральної науково-дослідницької теми № 136 «Дослідження теплофізичних та плазмових явищ при хімічних і фазових перетворення в дисперсних системах» (номер державної реєстрації 0115U001309) (2015 – 2019).

Метою роботи було дослідження впливу кінетики хімічних реакцій поверхневого хімічного енерговиділення і теплофізичних механізмів тепломасообміну (*термодифузія, концентраційна дифузія, внутрішня дифузія домішки горючого газу всередині частинки, променеві тепловтрати, молекулярно-конвективний теплообмін*), які обумовлені діаметром частинки каталізатора-окислення і критеріями Шервуда і Нуссельта, на температуру безполум'яного горіння та критичні умови каталітичного самозаймання, запалювання і погасання газоповітряних сумішей з домішками горючих газів.

Водночас були поставлені такі **завдання**:

- аналіз явища самоприскорення реакцій окислення при визначенні умов гістерезису тепломасообміну та безполуменевого горіння газоповітряних сумішей, що містять домішки горючого газу;
- дослідження гістерезисних режимів тепломасообміну та безполуменевого горіння газоповітряних сумішей з домішками горючих компонентів;
- дослідити роль термодифузії при взаємовпливі високотемпературного тепломасообміну та каталітичного окислення в процесах самозаймання, запалювання, горіння і погасання газоповітряних сумішей;
- аналіз впливу різних механізмів теплообміну, масообміну та кінетики каталітичних реакцій, діаметру каталізатора на характеристики виродження гістерезисних петель на залежності температури частинки каталізатора і швидкості безполуменевого горіння від концентрації горючого газу в газоповітряній суміші.

Об'єкт дослідження. Характеристики тепломасообміну та кінетики безполум'яного горіння газоповітряних сумішей з домішками горючих газів різної природи на дисперсному платиновому каталізаторі.

Предмет дослідження. Механізми критичних і стійких режимів тепломасообміну та безполум'яного гетерогенного горіння домішок горючих газів на частинках і нитках каталізатора.

Методи дослідження. Для аналізу гістерезисних петель використовувався вдосконалений метод знаходження критичних умов в параметричному представленні, оснований на використанні методу частинних похідних. Обґрунтування стаціонарного підходу робилось на основі співставлення відповідних розв'язків

з результатами нестационарних задач тепломасопереносу і кінетики хімічних реакцій.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій, які захищаються, є наслідком використання загальноживаних методик, а також порівняння отриманих експериментальних і розрахункових даних із результатами інших досліджень.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше аналітично описано гістerezисні області тепломасообміну частинок (ниток) каталізатора-окиснення при протіканні каталітичної реакції окислення (горіння) домішки водню (критерій Льюїса $Le \approx 3$) та врахуванні термодифузії водню в повітрі.

Вперше проаналізовано одночасний вплив поруватості та розміру частинки каталізатора на критичні умови каталітичного займання та погасання горючих газів (на прикладі аміаку). Знайдені аналітично параметри граничного каталітичного самозаймання і погасання горючих газів.

Вперше аналітично проведений аналіз ролі кожної з паралельних реакцій каталітичного окислення (горіння) аміаку (критерій $Le \approx 1$) на платиновому дисперсному каталізаторі при визначенні температури і швидкості безполум'яного горіння, критичних концентрацій домішки горючого газу та температур каталітичного самозаймання та погасання, що дає можливість прогнозувати характеристики каталітичного горіння домішок органічних речовин (критерій $Le < 1$) на частинках (нитках) металів платинової групи.

Вперше запропоновано метод аналітичного пошуку періоду індукції каталітичного запалювання – часу досягнення стійкої температури безполум'яного горіння в залежності від концентрації домішки горючого газу і дисперсності каталізатора окислення. Метод оснований на попередньому знаходженні критичної температури запалювання.

Практичне значення отриманих результатів. Отримані результати дозволяють виявити нові шляхи управління високо- і низькотемпературними режимами тепломасообміну частинок каталізатора в газоповітряних сумішах кімнатної температури шляхом раціонального вибору інтервалів розмірів, початкових температур частинок і навколишніх умов. Вони можуть бути використані в промисловості, де необхідно керувати паралельним утворенням продуктів реакцій, а також при створенні і налаштуванні термогазоаналізаторів малих домішок горючих газів.

Особистий внесок здобувача. Дисертант брав участь у всіх етапах наукового дослідження. Особисто зробив більшість розрахунків і порівняння з наявними літературними і експериментальними даними. Провів аналіз впливу поруватості і діаметру платинового каталізатора, термодифузії водню та схеми паралельних реакцій при каталітичному окисненні аміаку на характеристики гістerezисної області тепло масообміну досліджуваних систем. Результати спільних робіт використані також в дисертації Черненко О.С. на ступінь доктора фізико-математичних наук.

Апробація результатів дисертації. Результати роботи представлені на конференціях: Міжнародна наукова конференція «Дисперсні системи» (Одеса, Україна, 2014, 2016, 2019), VII Міжнародна науково-практична конференція

«Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті (MINTT)» (Херсон, Україна, 2015, 2017), Міжнародна науково-практична конференція «Безпека життєдіяльності на транспорті та виробництві – освіта, наука, практика» (Херсон, Україна, 2015, 2019, 2020), VI Всеукраїнська науково-практична конференція "Новітні напрямки переоснащення, експлуатації та ремонту суднових систем" (Ізмаїл, Україна, 2015), Міжнародна заочна мультимедійна (інтернет) конференція «Роль фізики в розвитку міждисциплінарних наукових і навчальних напрямків» (Одеса, Україна, 2016), 7 міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (СЕМСТ-7) (Україна, Одеса, 2016), VII Всеукраїнська науково-практична конференція "Новітні напрямки переоснащення, експлуатації та ремонту суднових систем" (Ізмаїл, Україна, 2016), VIII Міжнародна науково-практична конференція «Професійне навчання персоналу – Європейський вибір» (Київ – Ізмаїл, Україна, 2017), VIII Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні підходи до високоефективного використання засобів транспорту» (Ізмаїл, Україна, 2017). Результати роботи доповідалися та обговорювалися на семінарах кафедри теплофізики Одеського національного університету.

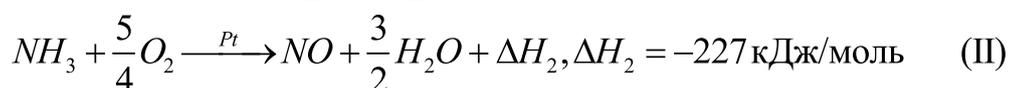
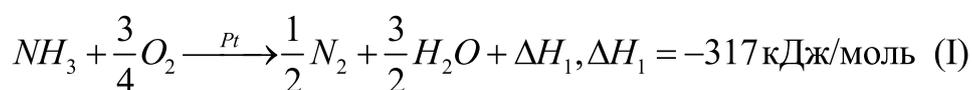
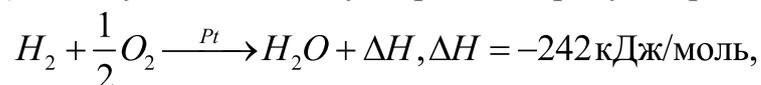
Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 21 наукових публікацій: 7 статей у фахових наукових виданнях, з них 5 у виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз даних, 14 у збірниках тез конференцій.

Структура роботи. Робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел (110 найменувань). Обсяг дисертації становить: 140 – загальна кількість сторінок, 149 сторінок друкованого тексту, 77 ілюстрації, 8 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовані актуальність дисертаційної роботи, наукова та практична цінність отриманих результатів, сформульована мета і задачі дослідження, основні положення, які подаються до захисту.

В першому розділі проводиться аналіз механізмів протікання реакції окислення (горіння) малих домішок горючого газу в газоповітряних сумішах на платиновому катализаторі на прикладі каталітичного окиснення аміаку і водню, які є класичними прикладами гетерогенно-каталітичної реакції першого порядку і відрізняються структурою і теплофізичними властивостями. Механізм протікання реакції розглядається з точки зору ударного механізму, згідно з яким активні молекули горючого газу, який знаходиться у нестачі, стикаються з адсорбованими на поверхні катализатора окиснення (платина, метали платинової групи та їх сплави) молекулами кисню, утворюючи продукти реакції (рис. 1):



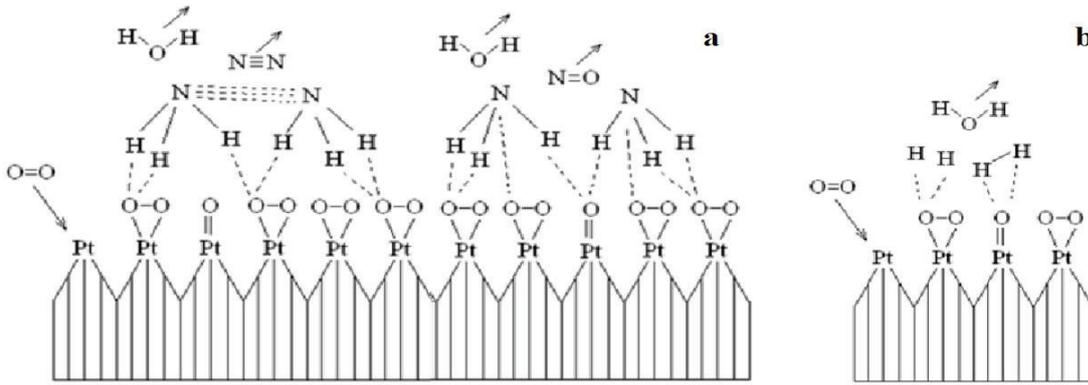


Рис. 1. Схема протікання каталітичної реакції окислення а) NH₃ та б) H₂ на Pt.

При окисленні аміаку при низьких і високих температурах каталізатора за рахунок різної швидкості дифузії аміаку при ударі об поверхню каталізатора утворюються або молекула азоту N₂, або молекула оксиду азоту NO. У кожному з цих випадків швидкість гетерогенно-каталітичної реакції визначається кількістю активних ударів молекул аміаку о поверхню платини (визначаються енергіями активації $E_1 < E_2$) та, отже, прямо пропорційна відносній масовій концентрації горючого компонента, при його вмісті в газі в нестачі. При протіканні реакції (I) і (II) виділяється енергія, яка йде на нагрівання каталізатора $Q_1 > Q_2$:

$$Q_1 = -\Delta H_1 / M_a = 18.6 \text{ МДж/кг NH}_3, \quad Q_2 = -\Delta H_2 / M_a = 18.6 \text{ МДж/кг NH}_3.$$

В підрозділі 1.2 приведені експериментальні дослідження [1] залежності температури тонкого платинового дроту діаметром 95-100 мкм від сили струму, що знаходиться в повітрі кімнатної температури з малим вмістом аміаку чи водню. Показано, що дані залежності проявляють гістерезисний характер.

В повітрі з домішками горючого газу до деякого значення сили нагріваючого струму нитка поводить себе як інертна. При силі струму, різній для різних сумішей (близько 0.7 – 0.8 А) відбувається різке підвищення стаціонарної температури. Концентрація домішки горючого газу в повітрі визначає рівень температур високотемпературних станів. При зменшенні сили струму в режимі каталітичного горіння існує два можливих якісно різних варіанти в залежності від концентрації горючого газу: 1) погасання – зворотний стрибок на низькотемпературний режим при більш низькому значенні сили струму або 2) самопідтримуюче каталітичне горіння при вимкненому струмі.

При зменшенні концентрації до 2.5 об'єм. % аміаку чи 0.75 об'єм. % водню в повітрі відбувається виродження гістерезисної області на залежності стаціонарної температури каталізатора від сили струму. Гістерезисна петля обмежується силою струму погасання і силою струму займання домішки водню на дроті каталізатора. У середині гістерезисної петлі перехід на високотемпературну гілку відбувається, якщо початкова температура дроту вище критичної температури запалювання. Чим більша сила струму, тим меншою повинна бути початкова температура запалювання.

Однак, ці данні приведені лише для платинового дроту одного діаметру, та не проводиться дослідження впливу поруватості каталізатора.

В другому розділі приводиться аналіз фізико-математичні моделі теплома-сообміну і кінетики нагрітої металевої частинки (нитки) каталізатора-окиснення зі стаціонарним газоповітряним потоком, який містить домішку горючого газу. Згідно механізмам, приведеним в першому розділі, вважається, що швидкість каталітичної реакції і швидкість хімічного енерговиділення на поверхні частинки прямопропорційні концентрації домішки горючого газу в газоповітряному потоку і залежить від відношення діаметра частинки до критерію Шервуда d / Sh . Якщо d / Sh і питома поверхня S_c / V_c частинки і нитки однакові, то результати по каталітичному окисненні (горінні) і критичним умовам спалахування, вимушеного запалювання і погасання узагальнюються.

В розділі розглядається тепломасообмін частинки і тонкої металевої нитки каталізатора окиснення, яка нагрівається електричним струмом і за рахунок хімічного енерговиділення. Рівняння нестационарного теплового балансу металевої частинки каталізатора окиснення правильної форми, на поверхні якої протікає екзотермічна гетерогенно-каталітична реакція першого порядку по домішці горючого газу, відбувається тепломасообмін з газоповітряним потоком молекулярно-конвективними механізмами ($q_{gm.c}$) і променевої теплообмін з холодними стінками реакційного приладу (q_w), буде виглядати так:

$$\frac{V_c c_c \rho_c}{S_c} \frac{dT}{dt} = q_{eff}, \quad q_{eff} = q_{ch} - q_h \quad T(t=0) = T_b, \quad (1)$$

$$q_{ch} = Q_a \rho_{gs} \frac{Z_a (1 + \psi_T)}{1 + Se} k_0 \exp\left(-\frac{T_E}{T}\right), \quad Se = \frac{k \rho_{gs}}{\beta \rho_g} = \frac{d \rho_{gs}}{Sh \rho_g} \frac{k_0}{D_a} \exp\left(-\frac{T_E}{T}\right), \quad T_E = \frac{E}{R}$$

$$q_h = q_w + q_{gm.c}, \quad q_{gm.c} = \alpha (T - T_g), \quad \alpha = \beta c_g \rho_g Le^{-1} Nu / Sh,$$

$$q_w = \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4), \quad D_a = D_{a,0} \left(\frac{T_*}{T_0}\right)^n \frac{P_0}{P}, \quad \rho_g = \rho_g \left(\frac{T_0}{T}\right) \frac{P}{P_0},$$

де V_c – об'єм каталізатора, S_c – бокова поверхня каталізатора, c_c – питома теплоємність каталізатора, Дж/(кг·К); ρ_c – густина речовини каталізатора, кг/м³;

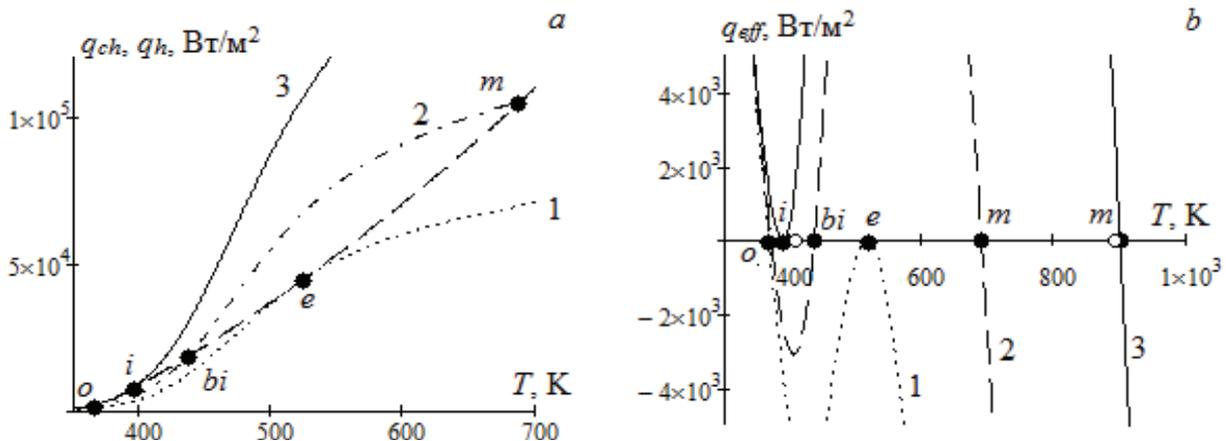


Рис. 2. Температурні залежності швидкостей тепловиділення q_{ch} та тепловідведення q_h для платинової нитки 100 мкм, що знаходиться в повітрі з температурою $T_g = 362\text{K}$ ($T_w = 293\text{K}$): а) q_{ch} (суцільна), q_h (пунктир); б) q_{eff} при концентраціях водню:

1) $Z_{ae} = 0.08\%$ 2) $Z_a = 0.12\%$, 3) $Z_{ai} = 0.19\%$. \circ – експеримент [2].

q_{ch} – швидкість хімічного енерговиділення (тепловиділення), q_h – сумарна швидкість тепловідведення, q_{eff} – ефективна швидкість тепловиділення, Вт/м²; Q_a – тепловий ефект реакції, розрахований на кілограм горючого компонента, Дж/кг; α – коефіцієнт теплопереносу від поверхні частинки каталізатору; β – коефіцієнт масопереносу домішки горючого газу до поверхні частинки каталізатору; ψ_T – поправка на термодифузію $\psi_T = (2 - n)Nu(T - T_{go}) / (T \cdot Sh)$, $Nu / Sh = (Pr / Sc)^s$, $s = 0.33$, $n = 1.82$.

Метод аналізу температурних залежностей швидкостей тепловиділення q_{eff} та тепловідведення q_h є класичним методом визначення критичних і стійких режимів тепломасообміну частинок каталізатора з газами, які засновані насамперед на умові стаціонарності рівняння (1).

Точки T_o і T_m (рис. 2) – низько- і високотемпературні стійкі стаціонарні стани: при будь-яких невеликих змінах температури частинки поблизу цих точок вона прагне до свого стаціонарного значення: $\partial q_{eff} / \partial T < 0$. Точка T_i (точка дотику) – нестійкий стаціонарний стан $\partial q_{eff} / \partial T = 0$, $\partial^2 q_{eff} / \partial T^2 > 0$ та критична умова самозаймання незалежно від початкової температури частинки каталізатора. При значеннях $Z_a > Z_{ai}$ частинка самовільно переходить на високотемпературний стійкий режим безполум'яного горіння домішки горючого газу. Точка T_e (точка дотику) – критична умова погасання: $\partial q_{eff} / \partial T = 0$, $\partial^2 q_{eff} / \partial T^2 < 0$. При значеннях $Z_a < Z_{ae}$ спостерігається низькотемпературний режим окислення домішок горючого газу на частинці каталізатора.

В інтервалі $Z_{ae} < Z_a < Z_{ai}$ (гістерезисна область) існують три стаціонарні стани за температурою. Найменше та найбільше значення відповідають низько- і високотемпературним стійким стаціонарним станам (т. T_o і T_m). Середнє значення температури (т. T_{bi}) визначає вплив початкової температури на критичні умови каталітичного запалювання газів: $\partial q_{eff} / \partial T > 0$, $T_i(Z_{ai}) < T_{b,i}(Z_a) < T_e(Z_{ae})$.

В третьому розділі розглядаються теплофізичні механізми гістерезису температури платинової частинки чи платинового дроту, розташованого поперек газоповітряного потоку з домішкою водню. Проведено аналіз гістерезисних залежностей температури частинки від концентрації домішки горючого газу, температури газоповітряної суміші та діаметра частинки (нитки).

Стійкі й критичні режими тепломасообміну на поверхні частинки каталізатора знаходяться з умови стаціонарності (1). При зміні різних параметрів в системі (T_g , Z_a або d) температура каталізатора змінюється так, щоб виконувалася умова стаціонарності температури частинки каталізатора. З неї отримана залежність концентрації домішки горючого газу Z_a від стаціонарної температури каталізатора, яка дозволяє провести аналіз впливу ефективній температурі газової суміші T_g і d / Sh (рис. 3а):

$$Z_a = \frac{D_a Sh \rho_g}{dk_0 \rho_{gs}} \frac{(T - T_g)}{T_Q Le^{1-s}} (1 + Se) \exp\left(\frac{T_E}{T}\right), \quad Se = \frac{d \rho_{gs} k}{Sh D_a \rho_g}, \quad T_Q = \frac{Q_a}{c_{pg}}. \quad (2)$$

Екстремуми $Z_a(T)$ - визначають критичні температури частинки і концентрації горючого газу (спалахування і погасання) ($\partial Z_a / \partial(T) = 0$), в тому числі і їх виродження ($\partial^2 Z_a / \partial(T)^2 = 0$), при збільшенні температури газоповітряної суміші (γ), визначаються згідно умов (рис. 2):

$$q_{ef} = 0, \quad \left. \frac{\partial q_{eff}}{\partial T} \right|_{i,e,\gamma} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 q_{eff}}{\partial T^2} \right|_i > 0, \quad \left. \frac{\partial^2 q_{eff}}{\partial T^2} \right|_e < 0, \quad \left. \frac{\partial^2 q_{eff}}{\partial T^2} \right|_\gamma = 0. \quad (3)$$

На залежності ефективної температури газової суміші $T_g(T)$ від стаціонарної температури

$$T_g = T - \frac{dT_0 Le^{1-S} Z_a (1 + \psi_T) k_0 \exp\left(\frac{-T_E}{T}\right)}{Sh(1 + Se)} \quad (4)$$

(рис. 3b): максимум відповідає критичній умові каталітичного самозаймання домішки горючого газу на частинці каталізатора, а мінімум – умові каталітичного погасання. Криві (рис. 3a, b), що лежать між точками **i** та **e**, визначають залежність критичної концентрації горючого газу (рис. 3a) ($\partial Z_a / \partial(T) < 0$) і температури газоповітряної суміші ($\partial T_g / \partial(T) < 0$) від критичної початкової температури частинки каталізатора. В роботі доведено, що в інтервалах параметрів $T_i < T_{b,i} < T_e$, $T_{ge} < T_{g,ib} < T_{gi}$, $Z_{a,e} < Z_{a,ib} < Z_{a,i}$ дифузійно-кінетичне відношення $(dk(T_i)/D_a(T_i)Sh)|_i < (dk(T_{ib})/D_a(T_{ib})Sh)|_{ib} < (dk(T_e)/D_a(T_e)Sh)|_e$. Критичні характеристики займання, які не залежать від початкової температури каталізатора, лімітуються кінетикою реакції $(dk(T_i)/D_a(T_i)Sh)/i \ll 1$, а погасання характеризується перехідним режимом $k > \beta$.

При каталітичному стійкому горінні хімічна реакція протікає в дифузій-

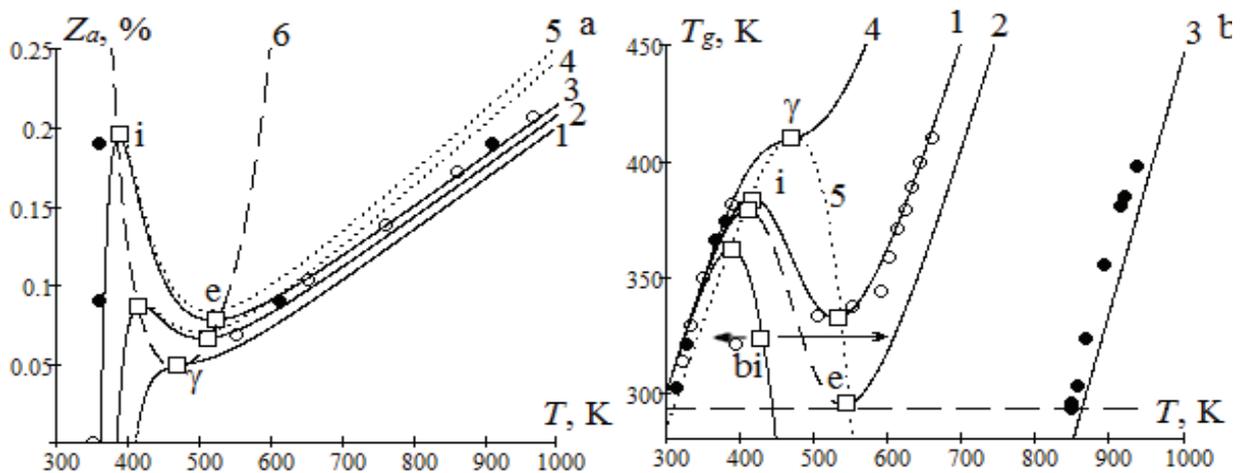


Рис. 3а. Залежність (2) відносної масової концентрації водню в повітрі від стаціонарної температури нитки платинової нитки діаметром 100 мкм. Температура газоповітряної суміші T_g : криві 1 – 411 К; 2, 4 – 385 К; 3, 5 – 362 К. ●, ○ – експеримент [2]. Пунктирна крива 6 – спінодаль – залежність (7). Криві 1 – 3 – вплив термодифузії, криві 4, 5 – $\psi_i \neq 0$.

Рис. 3б. Залежність (4) температури газоповітряної суміші з домішками водню від стаціонарної температури платинової нитки при Z_a : 1) 0.09%, 2) 0.108 %, 3) 0.19%, 4) 0.05% ($d = 0.1$ мм, $Sh = 0.51$, $U = 0.15$ м/с). Крива 5 – залежність (6).

ній області ($dk(T_m)/D_a(T_m)Sh \gg 1$, $k \gg \beta$). При цьому з (4) маємо, що температура каталізатора при каталітичному горінні T_m і протіканні однієї хімічної реакції першого порядку визначається лінійною залежністю від концентрації домішки горючого газу і від температури газоповітряного потоку:

$$T_m = T_g + T_Q Z_a Le^{1-s} (1 + (2 - n) Le^s). \quad (5)$$

Термодифузійний перенос водню до поверхні частинки збільшує її температуру при його безполуменовому горінні, зменшує концентрацію каталітичного погасання і практично не впливає на параметри каталітичного самозаймання.

Використовуючи умову екстремуму до (2) і (4), визначено залежності $T_g|_{i,e}(T_{i,e})$, $Z_a|_{i,e}(T_{i,e})$, які обмежують область параметрів гістерезисних залежностей температури частинки каталізатору (відповідно теплових, масових потоків і швидкостей реакцій) від концентрації домішки горючого газу (рис. 3а) і від температури газоповітряного потоку при постійній величині d/Sh :

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

$$Z_a|_{i,e} = \frac{T^2}{T_Q T_E Le^{1-s}} \frac{(1 + Se)^2}{Se} \frac{1}{(1 + \psi_T)}. \quad (7)$$

В роботі доведено, що характеристики виродження гістерезисних петель (критична точка γ , $T_\gamma, Z_{a,\gamma}, T_{g,\gamma}, (d/Sh)_\gamma$) характеризується наближенням дифузійно-кінетичного відношення до одиниці

$$Se_\gamma = (1 - 2T_\gamma / T_E) / (1 + 2T_\gamma / T_E), \quad d_\gamma = \frac{Sh D_a(T_\gamma) (1 - 2T_\gamma / T_E)}{k(T_\gamma) (1 + 2T_\gamma / T_E)}. \quad (8)$$

Для встановлення впливу діаметру каталізатора розглядалася додатково залежність діаметру каталізатора від її стаціонарної температури:

$$d = \frac{D_a Sh \rho_g}{k_0 \rho_{gs}} \left(\frac{T_Q Le^{1-s} Z_a}{T - T_g} + C_T \frac{T_Q Le^{1-s} Z_a}{T} - 1 \right)^{-1} \exp\left(\frac{T_E}{T}\right). \quad (9)$$

При низьких температурах газової суміші ($T_g < T_{gy}$) існує гістерезисна область. Вона для даного діаметру каталізатора (рис. 4а) обмежується інтервалами температур газової суміші діаметрів та критичної початкової температури каталізатора $T_i < T_{bi} < T_e$. При сталій температурі (рис. 4б) область обмежена інтервалами діаметрів $d_e < d < d_i$ та початкових температур $T_i < T_b < T_e$ каталізатора. Чим менша температура суміші, тим ширша гістерезисна область. Зменшення діаметру нитки (рис. 4а) при незмінних інших умовах призводить до зменшення гістерезисної області і подальшому виродженню.

Бачимо, що при великих значеннях d , коли $Se \gg 1$ (дифузійна область), стаціонарна температура каталізатора в режимі безполум'яного горіння суміші не залежить від його діаметру (рис.4б). При малих значеннях d і невисоких температурах (рис. 4а), коли $Se \ll 1$ (кінетична область) стаціонарна температура каталізатора в низько температурному режимі (реакція практично не йде) теж не залежить від його діаметра.

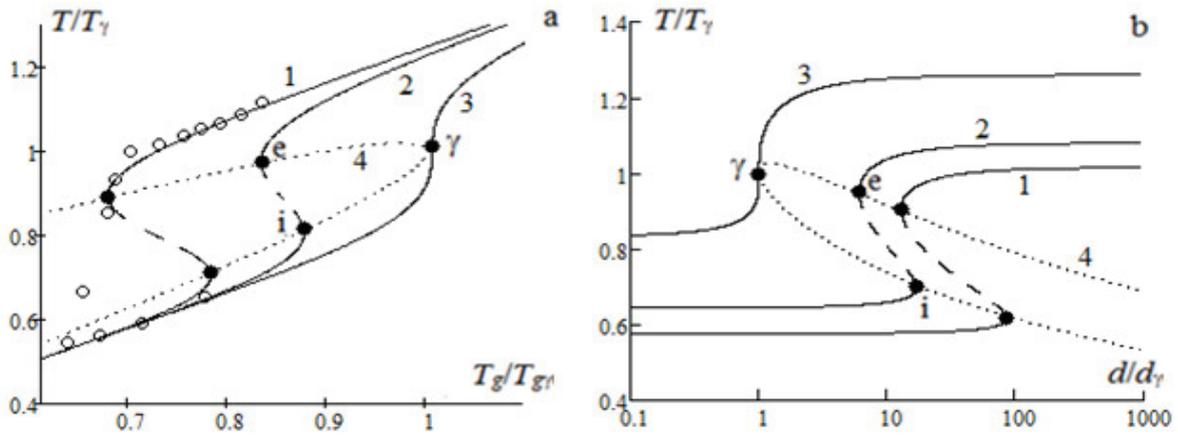


Рис. 4а. Залежність стаціонарної температури платинової нитки від температури воднево-повітряної суміші (4) при масовій частці водню 0.09 %. Діаметр нитки: 1) 100 мкм, 2) 25 мкм, 3) 6.5 мкм (γ). $Sh = 0.51$. \circ – експеримент [2]. Крива 4 – залежність (6). $T_E = 6620$ К, $T_{g\gamma} = 592$ К, $T_\gamma = 582$ К.

Рис. 4б. Залежність діаметру платинової нитки каталізатора від її стаціонарної температури в воднево-повітряній суміші (9) при масовій частці водню 0.09 % Температура суміші: 1) 340 К, 2) 380 К, 3) 490 К. Крива 4 – залежність (11). $d_\gamma = 6.8$ мкм.

Отже, маємо два температурні режими каталізатора, які не залежать від його розміру і визначаються лише температурою газової суміші і концентрацією домішки горючого газу.

Для аналітичного визначення гістерезисних областей на залежностях (9) та точок виродження використано представлення шуканих залежностей режимних параметрів в параметричному вигляді (параметр – температура каталізатора). Одна з параметричних залежностей – умова стаціонарності температури у вигляді (4) або (9). Іншу параметричну залежність отримуємо з рівності нулю першої похідної по температурі, застосувавши її для (4) або (9). Таким чином, знайдені $T_{gi,e}(T_{i,e})$ та $d_{i,e}(T)$:

$$T_{gi,e} = T - \Theta_{i,e}, \quad (10)$$

$$d_{i,e} = \frac{D_f Sh \rho_g}{k_0 \rho_{gs}} \left(\frac{T_Q Le^{1-s} Z_a}{\Theta_{i,e}} \left(1 + \frac{C_T \Theta_{i,e}}{T} \right) - 1 \right)^{-1} \exp\left(\frac{E}{RT}\right), \quad (11)$$

$$\text{де } \Theta_{i,e} = \frac{T_Q Le^{1-s} Z_a}{2} \frac{1}{1 - C_T T_Q Le^{1-s} Z_a / T} \cdot \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4T^2}{T_E T_Q Le^{1-s} Z_a} (1 - C_T T_Q Le^{1-s} Z_a / T)} \right),$$

що описує всі критичні точки (рис. 4, крива 4), в тому числі і виродження (γ).

В табл. 1 представлені значення параметрів виродження для двох газових сумішей з домішками водню 0.9 та 1.9%. Термодифузія істотно впливає на па-

Таблиця 1. Параметри виродження гістерезису тепломасообміну (без / з врахуванням термодифузії)

Z_a , %	$T_{\gamma 0}/T_\gamma$, К/К	$T_{g\gamma 0}/T_{g\gamma}$, К/К	$d_{\gamma 0}/d_\gamma$, мкм/мкм	$Se_{\gamma 0}/Se_\gamma$
0.09	608/592	514/491	5.0/6.8	0.69/0.86
0.19	870/824	685/631	0.3/0.4	0.58/0.80

раметри виродження тим більше, чим більша концентрація горючого газу (відповідно, більша температура каталізатора).

Без врахування термодифузії ($C_T = 0$) в рамках запропоновано методу отримані в явному вигляді значення діаметру $d_{\gamma 0}$ і температури нитки (частинки) $T_{\gamma 0}$ каталізатора та температури суміші, що відповідають виродженню критичних умов тепломасообміну:

$$T_{\gamma 0} = \frac{T_E}{2} \sqrt{\left(\frac{T_Q Le^{1-s} Z_a / T_E}{1 + T_Q Le^{1-s} Z_a / T_E} \right)},$$

$$T_{g\gamma 0} = \frac{T_E}{2} \left(\sqrt{\left(1 + \frac{T_E}{T_Q Le^{1-s} Z_a} \right)} + 1 \right)^{-1},$$

$$d_{\gamma 0} = \frac{D_f Sh}{k_0} \cdot \frac{1 - \sqrt{T_Q Le^{1-s} Z_a / T_E}}{1 + \sqrt{T_Q Le^{1-s} Z_a / T_E}} \exp \left(2 \sqrt{\frac{T_E}{T_Q Le^{1-s} Z_a} + 1} \right).$$

Залежності (10), (11) та параметри виродження визначаються концентрацією домішки газу Z_a , числом Le та двома характерними температурами T_Q та T_E .

В параграфі 3.4 представлені результати дослідження умов самопідтримуючого горіння газоповітряних сумішей з домішками водню на платиновій нитці в повітрі кімнатної температури. Було знайдено мінімальні концентрації домішок водню, вище яких самопідтримується каталітичне горіння холодних газоповітряних сумішей, і відповідна мінімальна температура каталітичного горіння в залежності від діаметру каталізатора (рис. 5).

Так, для платинової нитки $d = 0.1$ мм, що обдувається потоком суміші кі-

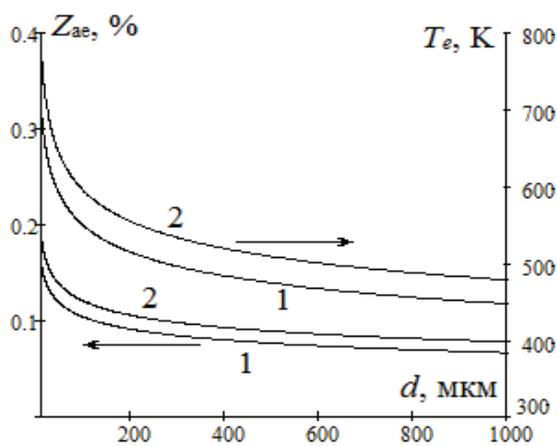


Рис. 5. Залежність критичної концентрації водню погасання та критичної температури погасання, вище яких відбувається стійке безполум'яне горіння при виключенні нагріву електричним струмом, від діаметру платинової нитки при її обдуванні потоком газоповітряної суміші кімнатної температури (293 К): 1) $U = 0.15$ м/с, 2) $U = 2$ м/с

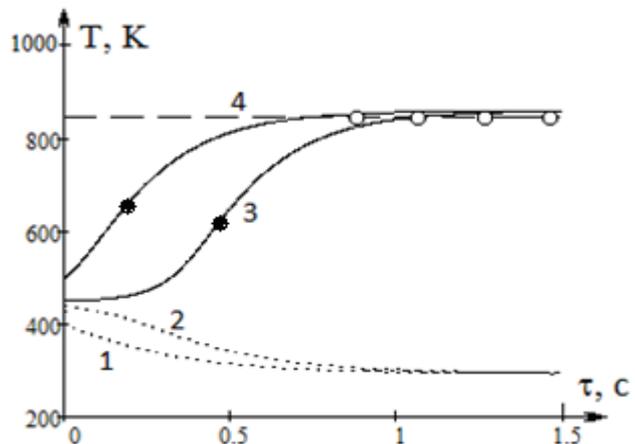


Рис. 6. Залежність температури платинової нитки з часом в газовій суміші температури $T_g = 293$ К з домішкою водню при концентрації водню 0.19 %. Початкова температура нитки: $T_{b1} = 400$ К, $T_{b2} = 440$ К, $T_{b3} = 450$ К, $T_{b4} = 500$ К. $d/Sh = 200$ мкм. \circ – експериментальні дані [2]

мнатної температури з лінійною швидкістю 0.15 м/с маємо значення $Z_{ae} = 0.104\%$, що відповідає об'ємній частці водню 1.51%. Це значення узгоджується з експериментальним діапазоном об'ємної частки водню 0.95-1.95%, в якій відбувається самопідтримуюче каталітичне горіння при вимкненому струмі [2].

При збільшенні швидкості потоку і конвективних тепловтрат критична концентрація домішки водню і температура каталізатора (рис. 5), необхідних для самопідтримуючого каталітичного горіння, повільно зростає зі збільшенням швидкості обтікання каталізатора сумішшю.

В параграфі 3.5 представлені результати дослідження нестационарних залежностей температури нитки каталізатора в холодній газовій суміші (рис. 6).

Якісна зміна часової залежності температури при попередньому перегріванні нитки каталізатора до різної початкової температури говорить про те, що температура запалювання лежить між вказаними двома значеннями початкової температури. Вона відповідає нестійкому стаціонарному значенню температури. Для аналітичної оцінки температури запалювання в області, близькій до температур samozаймання, можна використовувати наближену залежність:

$$T_{b,i} \approx T_i + (T_{Q/2} - T_i) \frac{\ln(d_{Q/2} / d_i)}{\ln(d / d_i)}, \quad T_{Q/2} = T_g + T_Q Le^{1-s} / 2.$$

Якщо $T_b > T_{b,i}$ або $\theta_b = (T_b - T_{b,i})E / RT_{b,i}^2 > 0$, то відбувається каталітичне запалювання і безполум'яне горіння газоповітряної суміші на каталізаторі. При $T_b < T_{b,i}$ або $\theta_b < 0$ каталізатор охолоджується.

Аналіз характерних стадій дозволив аналітично визначити їх тривалість. Тривалість першої (до точки перегину) при малих числах Семенова $Se_{b,i} \ll 1$, можна визначити за формулою:

$$\tilde{\tau}_{ind} \approx \int_{\theta_b}^{\infty} \frac{2|\theta_g| d\theta}{|\theta_g|\theta^2 + 2\theta(|\theta_g| - 1)} = \frac{|\theta_g|}{|\theta_g| - 1} \ln \left(1 + \frac{2(|\theta_g| - 1)}{\theta_b |\theta_g|} \right).$$

Тривалість другої стадії визначається досягненням температури нитки каталізатора з точністю δ до асимптотичної температури як:

$$\tau_2 = \frac{V_c c_c \rho_c}{S_c \lambda_g Le^s Sh} \frac{d}{\ln \left(\left(1 - \frac{T_{b,i} + RT_{b,i}^2 / E}{T_m} \right) \cdot \frac{1}{\delta} \right)}.$$

У табл. 2 проведено порівняння тривалості першої та другої стадій і часу каталітичного запалювання в цілому при різних діаметрах каталізатора. Таким чином, основною величиною, яку необхідно попередньо знайти, є температура запалювання. Якщо час другої стадії практично не залежить від неї, то час пер-

Таблиця 2. Тривалість стадій τ (в с) затримки каталітичного запалювання газової суміші з домішкою водню на платиновій нитці ($T_b = 470$ К, $Z_a = 0.19\%$, $T_g = 293$ К, $Sh = 0.51$). Вплив діаметра каталізатора.

d/Sh , мкм	$T_{b,i}$, К	T_m , К	$Se_{b,i}$	$\tau_1 / \tau_{1(граф)}$	$\tau_2 / \tau_{2(граф)}$	$\tau_{ind} / \tau_{ind(граф)}$
200	448	862	0.4	0.16/0.20	0.76/0.71	0.93/0.91
400	384	863	0.262	0.39/0.44	3.44/3.04	3.83/3.48
1000	381	864	0.158	2.31/1.35	21.48/19.62	23.79/20.97

шої стадії визначається різницею початкової температури і температури запалювання. Зі збільшенням перегріву відносно температури запалювання, час першої стадії швидко зменшується.

В параграфі 3.6 показаний гістерезис електричного опору платинової нитки в холодних та нагрітих воднево-повітряних сумішах. На рис. 7 представлена параметрична залежність відносного опору платинової нитки від ефективної температури газоповітряної суміші при двох концентраціях домішки водню. Причому $r_{el}/r_{el,0} \approx T/T_0$. Для виходу на режим стійкого каталітичного горіння газоповітряної суміші на нитці каталізатора є два якісно різних шляхи:

1. Підвищення ефективної температури суміші (безпосереднє нагрівання суміші або нагрів електричним струмом) вище температури її самозаймання $T_g > T_{gi}$ (рис. 7а). У цьому випадку підвищення температури нитки каталізатора відбувається спонтанно. При температурі самозаймання T_{gi} характерно перебіг хімічної реакції в кінетичній області. Тому величина T_{gi} практично не залежить від діаметра нитки. При нагріванні електричним струмом величина сили струму каталітичного займання лінійно залежить від діаметра нитки;

2. Попереднє нагрівання безпосередньо нитки каталізатора так, щоб початкова температура нитки виявилася вище температури запалювання - певного критичного значення. Це можливо при температурах газової суміші $T_{ge} < T_g < T_{gi}$. Критичні значення початкової температури нитки каталізатора (температури запалювання) лежать в межах між температурою самозаймання (точка **i**) і погасання (точка **e**) (рис. 7а, великий пунктир).

Критичне значення концентрації домішки, необхідне для каталітичного самозаймання Z_{ai} , сильно залежить від ефективної температури газової суміші (рис. 7б). Так її збільшення всього на 20 К призводить до зниження концентрації самозаймання домішки в два рази. Тому в широкому діапазоні значень ефективної температури газу можливе лише каталітичне запалювання суміші.

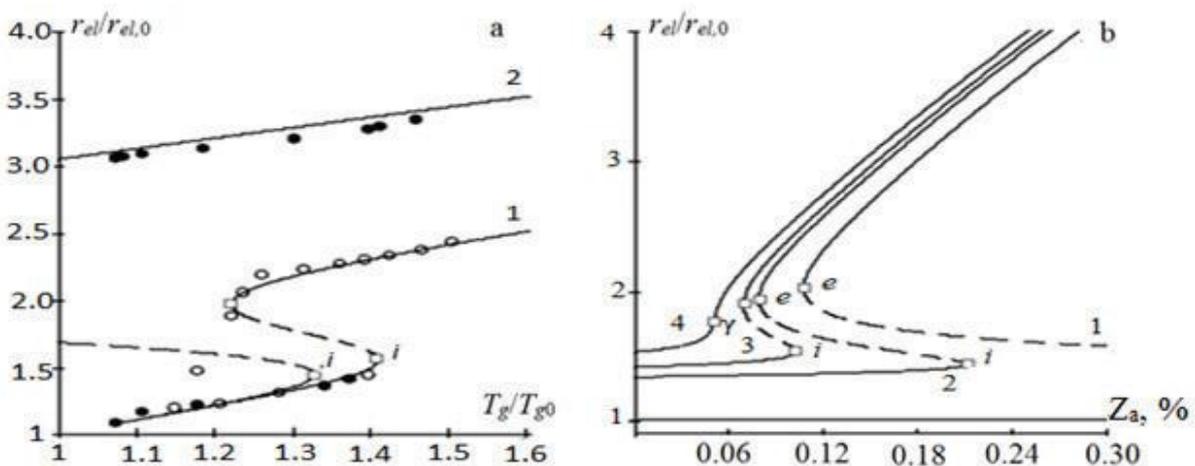


Рис. 7а. Залежність стаціонарного опору нитки каталізатора від безрозмірної температури воднево-повітряної суміші. Концентрація водню Z_a : 1) 0.09%, 2) 0.19%. Діаметр нитки 100 мкм, $Sh = 0.51$.

Рис. 7б. Залежність стаціонарного опору нитки каталізатора від концентрації домішки водню. Температура газової суміші T_g : 1) 293 К, 2) 360 К, 3) 380 К, 4) 410 К.

Опір нитки в режимі каталітичного горіння практично лінійно збільшується зі зростанням концентрації нитки і ефективної температури газоповітряної суміші.

В четвертому розділі досліджується вплив температури газоповітряної суміші і концентрації домішки аміаку на швидкість хімічного тепловиділення і температуру горіння при паралельному утворенні продуктів реакції окислення аміаку на платиновій нитці.

Хімічне тепловиділення при каталітичному горінні домішок не залежить від температури навколишнього середовища. Це пов'язано з тим, що добуток коефіцієнта дифузії D_a на густину газу ρ_g слабо збільшується, а ефективне значення теплового ефекту ($Q_{a,eff} = (Q_{a1}k_1 + Q_{a2}k_2) / (k_1 + k_2)$) повільно убуває зі зростанням температури. Швидкість тепловиділення збільшується прямо пропорційно концентрації домішки горючого газу.

Всередині гістерезисної петлі і поблизу температури погасання, хімічне тепловиділення визначається повністю екзотермічною реакцією (I) з великим тепловим ефектом. При каталітичному горінні зі зростанням температури каталізатора основною реакцією в хімічному тепловиділенні стає реакція (II). Проте незалежність тепловиділення від температури при каталітичному горінні пояснюється саме протіканням паралельних реакцій окислення аміаку.

В параграфі 4.2 на прикладі каталітичного окислення аміаку на платині визначені області параметрів, за яких спостерігається гістерезис тепломасообміну нитки (частинки) каталізатора температури газоповітряної суміші при паралельному утворенні газоподібних продуктів.

В параграфі 4.3 показана роль кожної з реакцій в критичних точках. При каталітичному самозайманні газів (кінетична область) основну роль відіграє реакція з великим тепловим ефектом (I), роль реакції (II) незначна. При граничному каталітичному запалюванні (точка e) показано співвимірний внесок кожної із реакцій.

В п'ятому розділі розглядається вплив поруватості каталізатора (середньої питомої поверхні пор) на критичні характеристики високотемпературного тепломасообміну та кінетики гетерогенного каталітичного горіння малих домішок аміаку в нагрітому повітрі.

Константа швидкості гетерогенно-каталітичної реакції в (1) в цьому випадку є сумою констант реакції на зовнішній поверхні та всередині пор:

$$k_{\Sigma} = k + k_v, \quad k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad k_v = \frac{2D_v}{d}(Se_v \text{cth} Se_v - 1), \quad Se_v = \frac{d}{2} \sqrt{\frac{kF_v}{D_v}} = \frac{d}{2h},$$

де k_0 – передекспоненціальний множник, м/с; E – енергія активації, Дж/моль, d – діаметр частинки, м; D_v – коефіцієнт внутрішньої дифузії горючого газу в порах, м²/с, Se_v – число Семенова, яке визначає відносну роль хімічного реагування до масопереносу горючого газу в порах, h – товщина проникнення хімічної реакції всередину частинки.

Температура каталітичного горіння і низькотемпературного окислення зростає зі зростанням концентрації окислювача. Показано, що поруватість ката-

лізатора знижує критичне значення концентрації для займання аміаку на частинці каталізатора і практично не впливає на умови каталітичного погасання.

Збільшення діаметру частинки каталізатора змушує враховувати тепловтрати випромінюванням, це призводить до появи верхньої межі по діаметру для області самозаймання газів на поверхні частинок каталізатора (рис. 8). Без врахування поруватості залежність критичних значень концентрації аміаку та температури каталізатора від його розміру визначається:

$$Z_{ai}Le^{1-s} = \frac{\beta T_i^2}{T_O T_E k_0} \left(1 + 4\varepsilon\sigma T_g^3 / c_{pg}\rho_g\beta Le^{-1+s}\right) \exp\left(\frac{T_E}{T_i}\right), \quad (11a)$$

$$T_i = T_g - \frac{\varepsilon\sigma(T_g^4 - T_w^4)}{c_{pg}\rho_g\beta Le^{-1-s} + 4\varepsilon\sigma T_g^3} + T_i^2 / T_E. \quad (11b)$$

Використання поруватого каталізатора, навіть з невеликою питомою поверхнею пор F_v (наприклад, 10^3 м^{-3}), призводить до істотного зниження мінімального критичного значення концентрації горючого компонента, а вище відбувається його самозаймання разом із киснем на поверхні частинки.

Критичні умови самозаймання (рис. 8) відповідають зовнішній кінетичній області протікання хімічної реакції і внутрішній перехідній області (для $d_* = d/Sh > 300$ мкм величина $Se_v > 2$). Для області $Se_v > 2$ константу внутрішньо-

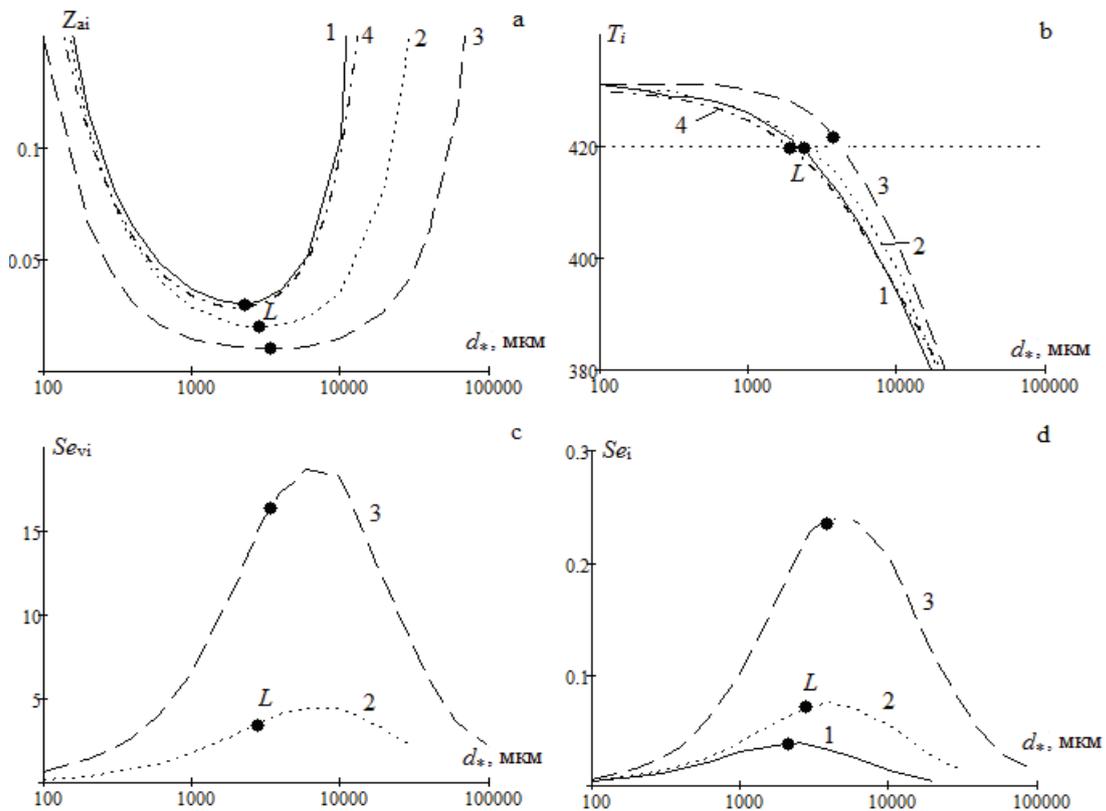


Рис. 8. Залежності а) критичної концентрації горючого і б) критичної температури каталізатора, с) внутрішнього числа Семенова і д) числа Семенова від діаметру при $T_g = 420 \text{ К}$, $T_w = 293 \text{ К}$. 1 – суцільна частинка, 2 – пориста, $F_v = 10^3 \text{ м}^{-3}$, поруватість $m = 0.1$; 3 – пориста, $F_v = 10^4 \text{ м}^{-3}$, поруватість $m = 0.1$. 4 – розрахунок по (11).

го реагування можна наближено описувати наступною залежністю, що містить доданок обернено пропорційний діаметру частинки:

$$k_v = \frac{2D_v}{d}(Se_v - 1) = \frac{2D_v}{d} \left(\sqrt{\frac{kF_v d^2}{4D_v}} - 1 \right) = \sqrt{kD_v F_v} - \frac{2D_v}{d}.$$

Це дозволяє отримати вирази:

$$Z_{ai,L} = \frac{\varepsilon\sigma(T_g^4 - T_w^4)}{Q_a \rho_g k_0} \exp\left(\frac{E}{RT_g}\right) \cdot \left(1 + \sqrt{\frac{D_v F_v}{k(T_g)}} - \frac{2D_v}{d \cdot k(T_g)}\right)^{-1},$$

$$\frac{1}{d} \cdot \frac{\lambda_g Nu RT_g^2 / E}{\varepsilon\sigma T_g^4} \Big|_L = \left(1 - \frac{T_w^4}{T_g^4}\right) \left(\frac{k(T_g) + \frac{1}{2}\sqrt{k(T_g)D_v F_v}}{k(T_g) + \sqrt{k(T_g)D_v F_v} - b\alpha} \right) - \frac{4RT_g}{E},$$

що показують вплив поруватості на зменшення мінімальної критичної концентрації самозаймання (т. L) і збільшення відповідного діаметру.

В безрозмірному вигляді формула (10а) набуває вигляд

$$\frac{\bar{T}_Q Le^{1-s} Z_{ai} Se_i}{\bar{T}_i^2 [1 + (d / Sh) / d_\varepsilon]} = 1, \quad d_\varepsilon = \frac{c_{pg} \rho_g D_a}{4\varepsilon\sigma T_g^3 Le^{1-s}}, \quad \bar{T}_i = \frac{T_i}{T_E}, \quad \bar{T}_Q = \frac{T_Q}{T_E}.$$

Отримана формула може бути застосована для прогнозування областей каталітичного займання інших реакцій окиснення, наприклад, моно окису вуглецю, вуглеводнів (метану, ацетону, бензолу, пропану, бутану).

В параграфі 5.5 показано, що наявність поруватості частинки призводить до зменшення часу виходу на високотемпературний режим окислення (періоду індукції). Увесь час можна розбити на три частини.

Перша стадія – інертний розігрів. За рахунок поруватості хімічна реакція підключається раніше, ніж для суцільної частинки. Тому зменшення тривалості першої стадії пояснюється зменшенням верхньої межі цієї стадії.

Друга стадія – розігрів частинки за рахунок хімічного тепловиділення при протіканні хімічної реакції в кінетичній області. Зменшення тривалості другої стадії пов'язано з істотною роллю внутрішнього реагування при протіканні хімічної реакції в кінетичній області.

Третя стадія – розігрів частинки за рахунок хімічного тепловиділення при протіканні хімічної реакції в дифузійній області. Її тривалість не залежить від поруватості частинки. Горючий компонент не потрапляє всередину частинки при протіканні хімічної реакції в дифузійній області.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Вперше аналітично показано вплив діаметру каталізатора на область гістерезису тепломасообміну частинок (нитки) каталізатора при протіканні каталітичної реакції першого порядку окислення домішок водню в повітрі. На основі запропонованого методу з врахуванням термодифузії горючого газу отримано в аналітичному вигляді залежності, що обмежують гістерезисні області, а також параметри виродження критичних умов. Отримані значен-

ня, що визначаються концентрацією домішки горючого газу та параметрами гетерогенної реакції, є визначальними для планування роботи термохімічних сенсорів малих домішок газів.

2. Проаналізовано особливості впливу теплообміну випромінюванням на критичні і стійкі режими тепломасообміну каталітичної реакції на сферичній частинці каталізатора – таких, як каталітичне займання, горіння і погасання. Показано, що врахування внеску тепловтрат на випромінювання призводить як до кількісного погодження теорії і експерименту, так і до якісних змін критичних, гістерезисних і стійких режимів високотемпературного тепломасообміну. Так, отримано в параметричному вигляді залежності температур каталітичного самозаймання і погасання домішок аміаку від наведеного діаметру платиного каталізатора з врахуванням протікання паралельних реакцій (до утворення азоту і окису азоту). При каталітичному самозайманні газів (кінетична область) основну роль відіграє реакція з великим тепловим ефектом (до N_2), роль реакції (до NO) незначна. При граничному каталітичному запалюванні показаний співмірний внесок кожної із реакцій. Залежності критичних температур самозаймання і погасання газової суміші, критичних концентрацій домішки горючого газу від приведенного діаметру мають мінімум, що пояснюється збільшенням ролі променистих тепловтрат зі зростанням діаметру каталізатора.
3. Запропоновано залежність концентрації домішки горючого газу від розміру каталізатора, яка дозволяє прогнозувати найменшу концентрації домішки горючого газу в залежності від швидкості потоку і розміру каталізатора для реалізації самопідтримуючого каталітичного горіння в холодній газоповітряній суміші. Показано, що реалізація такого режиму можлива і в результаті каталітичного вимушеного займання (запалювання) шляхом імпульсного попереднього розігріву нитки вище температури запалювання. Перевагою є невеликі теплові витрати на нагрівання каталізатора на початковому етапі. Запропоновано метод оцінки температури і часу каталітичного запалювання в холодній газоповітряній суміші в залежності від розміру каталізатора.
4. Доведено, що реакція окислення горючого газу всередині поруватої частинки каталізатора призводить до зниження мінімальної концентрації горючого газу, вище якої спостерігається самозаймання газів на поверхні частинки каталізатора. Отримано вираз, що дозволяє проаналізувати вплив поруватості на це критичне значення і відповідний діаметр частинки. Збільшення поруватості каталізатора призводить до зменшення періоду індукції, в основному часу розігріву каталізатора при протіканні хімічної реакції в кінетичній області.
5. Вперше аналітично отримано залежності стаціонарного опору платиновій нитки каталізатора від температури газоповітряної суміші і концентрації домішки водню, що проявляють гістерезисний характер. Вони можуть бути використані в експериментальних методах дослідження термокінетичних характеристик каталітичного горіння реакцій окиснення монооксиду вуглецю, вуглеводнів (метану, ацетону, бензолу, пропану, бутану), синтезу аміаку з азоту і водню.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Калінчак В. В., Черненко О. С., Сікорський М. В., Бритавський Е. В., Стукалов С. А. Експериментальні дослідження безполум'яного горіння газових сумішей з домішками аміаку, водню та ацетону на платиновому дротику // Фізика аеродисперсних систем. – 2018. – № 55. – С. 71-79
2. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – Москва: Наука, 1987. – 502 с.
3. Барелко В. В., Абрамов В. Г., Мержанов А. Г. Термографический метод исследования кинетики газофазных гетерогенно-каталитических реакций // Журнал физической химии. – 1969. – Т. XLIII, № 11. – С. 2828–2832.

СПИСОК ДРУКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у фахових наукових виданнях, які входять до міжнародних наукометричних баз даних:

1. Kalinchak, V. V.; Chernenko, A. S. Sofronkov A.N Fedorenko A.V. Influence of Diffusion on the Hysteresis's Area of Hydrogen Impurities's Catalytic Combustion on Platinum Wire // Physics and chemistry of solid state. 2017. T:18, Vol:1. - P. 52-57. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.18.1.52-57>
2. Kalinchak, V V. Chernenko, A. S; Sofronkov A.N. Fedorenko A.V. Ignition and Self- Supporting Burning of Gas-Air Mixtures with Hydrogen Admixtures on Platinum Wire // Physics and chemistry of solid state. 2017. - T:18, Vol:4.-P. 449-454. DOI:<https://doi.org/10.15330/pcss.18.4.454>
3. Kalinchak, V. V.; Chernenko, A. S, Sikorskyi M. V., Sofronkov A.N., Fedorenko A.V. Cool Air-Gas Mixtures with Combustible Gas Admixtures Steady Flameless Combustion Delay Time on Platinum Particle (Wire) // Physics and chemistry of solid state. 2018. - T:19, Vol:1. - P. 53-59. DOI:<https://doi.org/10.15330/pcss.19.1.53-59>
4. Kalinchak V.V., Chernenko A.S., Fedorenko A.V., Sofronkov A.N., Kramarenko V.V. Catalyst Particle Porosity Effect upon Flameless Combustion Characteristics // Physics and chemistry of solid state. T. 21, № 1 (2020) С. 124-131.DOI: [10.15330/pcss.21.1.124-131](https://doi.org/10.15330/pcss.21.1.124-131)
5. Kalinchak V.V., Chernenko O.S., Fedorenko A.V. Electric Resistance Hysteresis of Platinum Filament in Cold Air/Hydrogen Mixtures // Physics and chemistry of solid state. T. 21, № 3 (2020) С. 420-425. DOI:<https://doi.org/10.15330/pcss.21.3.420-425>.

Статті у фахових наукових виданнях:

6. Калинчак В.В., Черненко А.С., Софронко А.Н., Селиванов С.Е., Федоренко А.В. Гистерезисные режимы беспламенного горения газоздушных смесей с примесями аммиака на платиновой нити (частице) при параллельном образовании азотосодержащих продуктов // Науковий вісник Херсонської державної академії. – 2016.-№1. – С. 174-184. DOI:<http://www.kma.ks.ua/ua/nauchnaya-rabota/nauchnye-izdaniya/arkhiv-meriv/2016/1-14>

7. Калінчак В. В., Черненко О. С., Федоренко А. В., Софронков О.Н. Вплив розміру каталізатора на характеристики гістерезису безполум'яного горіння газоповітряних сумішей з домішками горючого газу // Фізика аеродисперсних систем.-2019 № 57. С. 84-92.
DOI: <https://doi.org/10.18524/0367-1631.2019.57.191956>

Інші публікації за темою дисертаційного дослідження:

8. Калінчак В. В., Софронков А. Н., Черненко А. С., Калугин В.В., Федоренко А.В. Температурно-концентраційний гістерезис тепломасообмена частини каталізатора. Виродження критических умовий. // Матеріали ХХVІ Міжнародної научної конференції «Дисперсні системи», Україна, Одеса, 22-26 вересня 2014 г. С. 71-72.
9. Калугин В.В., Калінчак В.В., Черненко А.С., Федоренко А.В. Высокотемпературное неизотермическое окисление примесей водорода в воздухе на платиновой проволоке. // Матеріали VII Міжнародної науко - практическої конференції «Современные інформаційні та інноваційні технології на транспорті MINTT», Україна, Херсон, 26 - 28 травня 2015 г. С. 349-352.
10. Калінчак В.В., Черненко А.С., Федоренко А.В., Софронков А.Н. Влияние пористости частицы катализатора на режимы работы датчика малых содержаниях горючих газов в воздухе. // Матеріали II Міжнародної науко-практическої конференції «Безпека життєдіяльності на транспорті і виробництві освіта, наука, практика», Україна, Херсон, 17-18 вересня 2015 г. С. 232-236.
11. Федоренко А.В., Клименко Н.Е. Катализатор как основной компонент системы нейтрализации отработанных горючих веществ в судовой силовой установке. // Матеріали VI Всеукраїнської науково – практичної конференції, "Новітні напрямки переоснащення, експлуатації та ремонту суднових систем", Україна, Ізмаїл, 10 грудня 2015 року С. 84-87.
12. Калінчак В.В., Софронков О.Н., Черненко О.С., Адріанова І.С., Федоренко А.В. Теплофізика каталітичних газоаналізаторів домішок горючих газів // Матеріали Міжнародної заочної мультимедійної (інтернет) конференції «Роль фізики в розвитку міждисциплінарних наукових і навчальних напрямків». – 2-5 травня, 2016, Одеса. – С. 50-54.
13. Калінчак В. В., Черненко А. С., Софронков А. Н., Федоренко А. В. Области работы каталитического платинового газоанализатора аммиака. //Матеріали 7 міжнародної науково-технічної конференції “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” (СЕМСТ-7). – Україна, Одеса, 30 травня – 3 червня 2016 р. С.64.
14. Калінчак В.В., Черненко А.С., Софронков А.Н., Федоренко А.В. Беспламенное горение газоздушных смесей при параллельном образовании продуктов реакций // ХХVІІ Міжнародная научная конференция «Дисперсні системи», 19-23 вересня 2016 г., Одеса, Україна. – С.98-99.
15. Fedorenko A.V.; Kalinchak, V. V.; Chernenko, A.S. Gas-air mixture combustion regimes in the parallel formation of the reaction products. // Матеріали VII Все-

- української науково - практичної конференції "Новітні напрямки переоснащення, експлуатації та ремонту суднових систем", Україна, Ізмаїл, 8 грудня 2016р. С.174-182.
16. Федоренко А.В., Калінчак В.В., Черненко О.С., Калугін В.В., Софронков О.Н. Вплив термодифузійного переносу домішки водню на температуру безполум'яного горіння та характеристики гістерезисних залежностей температури платинової нитки від температури газоповітряної суміші та концентрації домішки водню // Матеріали ІХ Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті» (MINTT-2017), 23-25 травня 2017. – С.366-370.
 17. Федоренко А.В. Influence of thermal diffusion on the hysteresis's area of hydrogen impurities' catalytic combustion on platinum wire. // Збірник тез доповідей VIII Міжнародної науково-практичної конференції «Професійне навчання персоналу – Європейський вибір», Україна, Київ – Ізмаїл, 26-27 травня 2017 року.
 18. Федоренко А.В., Калінчак В.В., Черненко О.С., Софронков О.Н. Ignition and self-supporting burning of gas-air mixtures on platinum wire // Збірник тез доповідей VIII Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні підходи до високоефективного використання засобів транспорту», Україна, Ізмаїл, 7 грудня 2017, С.246-250.
 19. Калінчак В.В., Черненко О.С., Селіванов С.Е. Федоренко А.В., Софронков О.В. Вплив розміру каталізатора на гістерезисну область безплам'яного горіння газоповітряних сумішей з домішками горючого газу. // Безпека життєдіяльності на транспорті і виробництві - освіта, наука, практика : матеріали VI міжнародної науково – практичної конференції, Україна, Херсон 11-14 вересня 2019 г. – С. 214-218.
 20. Калінчак В.В., Черненко О.С., Софронков О.Н., Федоренко А.В. Роль розміру каталізатора при гетерогенному безполум'яному горінні газоповітряних сумішей. // матеріали XXVIII Міжнародної наукової конференції «Дисперсні системи», Україна, Одеса 16-20 вересня 2019 г. С. 49-50.
 21. Калінчак В. В., Черненко О. С., Федоренко А. В., Селіванов С.Е., Софронков О.Н. Гістерезис електричного опору платинового дроту в холодних воднево-повітряних сумішах. // Збірник тез доповідей VII Міжнародної науково-практичної конференції «Безпека життєдіяльності на транспорті і виробництві - освіта, наука, практика», Україна, Херсон, 09 - 12 вересня 2020 року С. 199-204.

Анотація

Федоренко А. В. Теплофізичні механізми безполум'яного горіння домішок горючих газів на дисперсному каталізаторі. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.14 «теплофізика та молекулярна фізика» (фізико-математичні науки). – Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, Міністерство освіти і науки України, Одеса, 2021.

Дисертація присвячена дослідження механізмів впливу термодифузії горючого газу, поруватості та розміру каталізатора, кінетики хімічних реакцій на критичні умови каталітичного самозаймання та запалювання малих вмістів горючих газів у повітрі; аналізу явища самоприскорення реакцій окиснення при визначенні умов гістерезису тепломасообміну та безполуменового горіння газоповітряних сумішей; дослідженню гістерезисних режимів тепломасообміну та безполуменового горіння газоповітряних сумішей з домішками горючих компонентів.

В дисертаційному дослідженні пропонується аналітично в параметричному вигляді описувати гістерезисні області тепломасообміну частинок (ниток) каталізатора при протіканні каталітичної реакції окислення та врахуванні термодифузії водню в повітрі.

Визначено нижню межу по концентрації домішки горючого газу в холодній газоповітряній суміші, при якій можлива реалізація самопідтримуючого стійкого каталітичного горіння газових сумішей кімнатної температури. Такий режим можливий в результаті каталітичного вимушеного займання шляхом імпульсного попереднього розігріву нитки (частинки) вище температури запалювання. Запропоновано залежність для визначення температури запалювання в залежності від розміру каталізатора. Знання цієї температури дозволяє аналітично оцінити час каталітичного самозаймання газоповітряної суміші кімнатної температури.

Проведено аналіз впливу діаметру каталізатора на кінетику гетерогенного безполум'яного горіння малих домішок горючого газу та характеристики гістерезисної області тепломасообміну каталізатора в тому числі умови її виродження.

Аналітично отримано залежності стаціонарного опору платинової нитки каталізатора від температури газоповітряної суміші і концентрації домішки водню, що проявляють гістерезисний характер. Пропонується використання запропонованого методу для дослідження термокінетичних характеристик каталітичного окислення монооксиду вуглецю, вуглеводнів (метану, бензолу, пропану, бутану), синтезу аміаку з азоту і водню.

Проведено аналіз ролі кожної з паралельних реакцій каталітичного окислення аміаку (до утворення азоту і окису азоту) на платиновому дисперсному каталізаторі в теплофізичних механізмах, які забезпечують здійснення стійких стаціонарних режимів; при критичних процесах каталітичного самозаймання і погасання (критичні діаметри каталізатора, температури суміші і концентрації домішки горючого газу). Залежності критичних температур самозаймання і погасання газової суміші, критичних концентрацій домішки горючого газу від приведенного діаметру мають мінімум.

Досліджено вплив поруватості частинки на залежності концентрацій самозаймання і погасання від приведенного діаметру частинки. Отримано вираз, що дозволяє проаналізувати вплив поруватості на мінімальної концентрації горючого газу, вище якої спостерігається самозаймання газів на поверхні частинки каталізатора.

Ключові слова: каталізатор, гістерезис, діаметр, платинова нитка, частинка, займання, горіння, погасання, аміак, водень, термодифузія, безполуменове горіння, поруватість каталізатора.

Summary

Fedorenko A.V. – Thermophysical processes of flameless combustion of flammable gas impurities on a dispersed catalyst.

The thesis for the scientific degree of the Candidate of physical and mathematical sciences (Doctor of Philosophy) by specialty 01.04.14 “Thermophysics and Molecular

Physics” (physical and mathematical sciences). - Odessa I.I. Mechnikov National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Odessa, 2021.

The dissertation is devoted to the research of processes of influence of combustible gas thermodiffusion, porosity and size of catalyst, schemes of parallel reactions to critical conditions of catalytic spontaneous combustion and ignition of small contents of combustible gases (on the example of ammonia and hydrogen oxidation reaction on platinum dispersed catalyst) in the air; analysis of the phenomenon of self-acceleration of oxidation reactions in determining the conditions of hysteresis of heat and mass exchange and flameless combustion of gas and air mixtures; study of hysteresis modes of heat and mass exchange and flameless combustion of gas and air mixtures with impurities of combustible components.

The hysteresis regions of heat and mass exchange of particles (darts) of the catalyst during the catalytic oxidation reaction with the consideration of the thermal diffusion of hydrogen in air are suggested to be described analytically in parametric form.

The lower limit of the concentration of combustible gas impurity in the cold gas and air mixture is identified. This limit is determined as the potential for the realization of self-supporting stable catalytic combustion of gas mixtures at room temperature. This mode is applicable as a result of catalytic forced ignition by pulse preheating of the filament (particles) above the ignition temperature. The dependence for determining the ignition temperature on the basis of the catalyst size is proposed. The specified temperature enables to estimate analytically the time of catalytic spontaneous combustion of the gas and air mixture at room temperature.

The dependences of the stationary resistance of the platinum dart of the catalyst on the temperature of the gas and air mixture and the concentration of hydrogen impurities showing a hysteresis character were obtained analytically. This method is suggested to be used for research of the thermokinetic characteristics of the catalytic oxidation of carbon monoxide, hydrocarbons (methane, benzene, propane, butane), the synthesis of ammonia from nitrogen and hydrogen.

The role of each of the parallel reactions of catalytic oxidation of ammonia (before the formation of nitrogen and nitric oxide) on a platinum dispersed catalyst in the thermophysical processes that ensures the implementation of stable stationary modes, catalytic spontaneous combustion and quenching (critical catalyst diameters, mixture temperature and combustible gas impurity concentration) under critical conditions are analyzed. The dependences of the critical temperatures of spontaneous combustion and quenching of the gas mixture, the critical concentrations of combustible gas impurities on the reduced diameter are minimal.

The influence of particle porosity on the dependence of spontaneous combustion and quenching concentrations on the reduced particle diameter is investigated. The expression for analyzing the effect of porosity on the minimum concentration of combustible gas, above which spontaneous combustion of gases on the surface of the catalyst particle occurs is obtained.

Key words: catalyst, hysteresis, diameter, platinum filament, particle, ignition, combustion, quenching, ammonia, hydrogen, thermodiffusion, flameless combustion, porosity of the catalyst.

Підписано до друку хх.хх.2021. Формат 60 × 84/16.
Ум. друк. арк. 0,9. Тираж 100 прим. Зам. № ххх.

Надруковано у друкарні видавництва «Астропринт»
(Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1373
від 28.05.2003 р.)

65091, м. Одеса, вул. Разумовська, 21.
Тел.: (0482) 37-14-25, 33-07-17, (048) 7-855-855.
e-mail: astro_print@ukr.net

www.astroprint.ua, www.stranichka.in.ua

