

Гистерезис вольтамперных и вольтконцентрационных зависимостей термохимических сенсоров

Проведен анализ устойчивых и критических стационарных состояний вольтамперных характеристик платиновой проволоки (катализатора) при различных концентрациях аммиака в воздухе (до 10 %) с учетом теплопотерь излучением и в предположении протекания одной реакции $\text{NH}_3 + 5/4\text{O}_2 = \text{NO} + 3/2\text{H}_2\text{O}$. Установлены критические значения силы протекающего электрического тока и концентрации аммиака, определяющие гистерезисную зависимость температуры и напряжения на концах нити от силы тока при постоянной концентрации аммиака и от концентрации аммиака при постоянной силе тока. Доказано, что стационарная вольтконцентрационная характеристика платинового проводника в устойчивом высокотемпературном режиме "каталитического горения" имеет практически линейный характер. Критическое значение концентрации аммиака, определяющее каталитическое зажигание, чрезвычайно чувствительно к изменению силы тока, нагревающего платиновую нить.

Разработка надежных методов определения, утилизации и «сжигания» малых примесей токсичных и горючих газообразных веществ (NH_3 , CO , H_2) в воздухе является в наше время актуальной задачей [1, 2]. К таким методам относятся термокаталитические, основанные на определении и использовании зависимостей мощности химического тепловыделения или температуры катализатора от концентрации горючего вещества в воздухе.

Термохимические сенсоры основаны на концентрационной зависимости температуры и, следовательно, удельного сопротивления металлической нити катализатора, в результате каталитического окисления газообразных веществ. В качестве предмета исследования рассматриваются режимы каталитического окисления воздушных смесей с малым содержанием аммиака (объемная доля менее 10%) на платиновой нити ($d = 0.1$ мм, $L = 108$ мм), подключенной в электрическую цепь со стабилизацией силы тока.

При ударном механизме катализа реакции $\text{NH}_3 + 5/4\text{O}_2 = \text{NO} + 3/2\text{H}_2\text{O}$ молекула аммиака сталкивается с молекулой кислорода, адсорбированной на поверхности платиновой нити, образуя продукты реакции. В этом случае скорость гетерогенно-каталитической реакции и мощность химического тепловыделения пропорциональны относительной массовой концентрации аммиака в воздухе.

Условие стационарности температуры нити катализатора, нагреваемой электрическим током и гетерогенной каталитической реакцией, с учетом теплопотерь молекулярно-конвективным путем с газом и излучением имеет вид:

$$q_{eff} = Q_a \rho_{gs} k C_{as} - \frac{\lambda_g Nu}{d} (T - T_g) - \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4) + \frac{4I^2 \eta}{\pi^2 d^3} = 0, \quad (1)$$

$$C_{as} = \frac{C_a}{1 + Se}, \quad Se = \frac{k \rho_{gs}}{\beta \rho_g},$$

где Q_a – тепловой эффект реакции, рассчитанный на 1 кг активного компонента, C_{as} – относительная массовая концентрация аммиака вблизи поверхности катализатора, C_a – относительная массовая концентрация аммиака в воздухе, Se – число Семенова (отношение диффузионного к кинетическому сопротивлению).

Первое слагаемое в (1) описывает тепловыделение за счет гетерогенно-каталитической реакции, второе – молекулярно-конвективный теплообмен с окружающей газообразной средой, третье – теплообмен излучением, четвертое – тепловыделение за счет электрического тока, рассчитанные на единицу поверхности.

Из условия стационарности температуры катализатора (1) выразим квадрат силы тока и напряжение на концах катализатора, как функцию стационарной температуры при постоянной концентрации аммиака в воздухе:

$$I^2 = \frac{\pi^2 d^3}{4\eta} \left[\frac{\lambda_g Nu}{d} (T - T_g) + q_w - C_a \frac{Q_a \rho_{gs} k_0}{1 + Se} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right], \quad (2)$$

$$U = I(T) \cdot \frac{4L\eta_0}{\pi d^2} [1 + \Omega(T - T_0)], \quad (3)$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad \beta = \frac{D_a Nu \cdot Lu^m}{d}, \quad \rho_g = \rho_{g0} \frac{T_0}{T_*}, \quad T_* = \frac{T + T_g}{2},$$

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

$$\eta = \eta_0 [1 + \Omega(T - T_0)], \quad q_w = \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4), \quad Nu = 1.18 (Gr \cdot Pr)^{0.125},$$

где d, L – диаметр и длина нити катализатора; ρ_g, ρ_{gs} – плотность воздуха вдали и около поверхности катализатора; λ_g – коэффициент теплопроводности воздуха, D_a – коэффициент диффузии аммиака в воздухе, η – удельное сопротивление нити катализатора, q_w – плотность теплового потока за счет излучения.

При повышении силы нагревающего тока, начиная с нулевого значения, температура катализатора увеличивается (рис. 1). При достижении силы тока и температуры катализатора критических значений (точка **и**, 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 снижаться. Когда I и T достигнут критических значений (точка **е**, каталитическое потухание) произойдет скачкообразный переход на низкотемпературную ветвь (рис.1, кривая 1). При большей концентрации (рис.1, кривая 2) переход на низкотемпературную ветвь невозможен. Даже при нулевом значении силы тока будет поддерживаться высокотемпературный режим за счет химического тепловыделения. Интервал $I_e < I < I_i$ (рис.1, кривая 1),

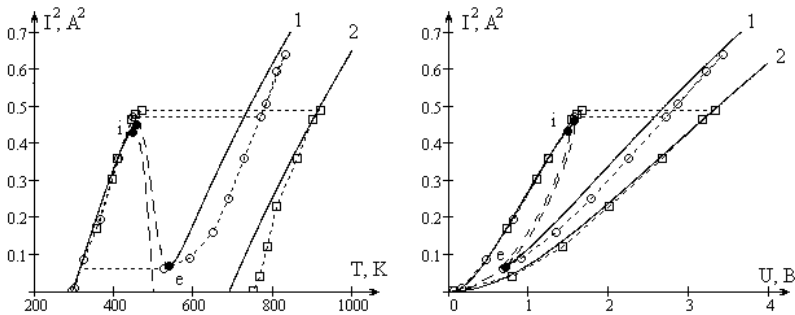


Рис. 1. Зависимость квадрата силы тока от температуры катализатора и напряжения на нем при концентрации аммиака в воздухе: 1) $C_a = 1.8\%$, 2) $C_a = 3.1\%$; - о -, -□- – экспериментальные данные [4]; ---- – экспериментально полученная зависимость. ——— – теоретические зависимости (2) и (3); - - - - зависимость квадрата силы тока от критического значения начальной температуры и напряжения на концах проводника.

$0 < I < I_i$ (рис. 1, кривая 2) описывает влияние силы тока на критические значения начальной температуры, при которых начинается каталитическое воспламенение: при больших значениях силы тока для критического перехода в диффузионную область необходима меньшая начальная температура катализатора.

Все температурные стационарные состояния катализатора, которые реализуются в результате изменения силы тока при $C_a = \text{const}$ или концентрации активного компонента в газе при $I = \text{const}$ описываются дифференциальным уравнением:

$$\frac{\partial q_{\text{eff}}}{\partial T} \partial T + \frac{\partial q_{\text{eff}}}{\partial I^2} \partial I^2 = 0 \quad \text{или} \quad \frac{\partial I^2}{\partial T} = - \frac{\frac{\partial q_{\text{eff}}}{\partial T}}{\frac{\partial q_{\text{eff}}}{\partial I^2}}, \quad \frac{\partial C_a}{\partial T} = - \frac{\frac{\partial q_{\text{eff}}}{\partial T}}{\frac{\partial q_{\text{eff}}}{\partial C_a}}.$$

В критических точках **i** и **e**, соответствующих каталитическому зажиганию и потуханию, выполняется условие Семенова $\partial q_{\text{eff}} / \partial T = 0$ и, так как величина $\partial q_{\text{eff}} / \partial I^2$ всегда положительна, и, следовательно, $\partial I^2 / \partial T = 0$ при условии постоянства концентрации активного компонента. Несложно показать, что точка **i** – максимум на зависимости квадрата силы тока от температуры катализатора, а точка **e** – минимум. Точки стационарного низкотемпературного (каталитическое окисление, точка **o**) и высокотемпературного (каталитического горения, точка **m**) окисления характеризуются условием $\partial q_{\text{eff}} / \partial T < 0$ и, следовательно, условием $\partial I^2 / \partial T > 0$. То есть температуры каталитического горения и окисления возрастают с увеличением силы тока.

Вольтамперные характеристики платинового катализатора при помещении его в аммиачно-воздушную смесь становятся немонотонными и характеризуются

ся гистерезисной петлей (рис. 1). Линейный характер зависимости квадрата силы тока от напряжения носит в низко- и высокотемпературной области.

Анализ значений силы нагревающего тока, температуры катализатора, плотностей тепловых потоков при концентрации аммиака $C_a = 1.8\%$ и $C_a = 3.1\%$ показывает, что теплопотерями излучением с боковой поверхности платинового катализатора можно пренебречь. Переход на высокотемпературный режим осуществляется в кинетическом режиме ($Se \gg 1$), где скорость химической реакции по аммиаку мала, а стационарный режим горения определяется диффузионным сопротивлением ($Se \gg 1$), где скорость химической реакции достигает стационарного большого значения.

Расчеты проводились при следующих значениях параметров: $E = 139$ КДж/моль, $k_0 = 13 \cdot 10^{13}$ м/с, $Q_a = 13.3$ МДж/кгNH₃, $T_g = T_w = 293$ К; $\rho_{g0} = 1.293$ кг/м³, $c_{g0} = 1005$ Дж/(кг·К), $\lambda_{g0} = 0.024$ Вт/(м·К), $D_{a0} = 0.188 \cdot 10^{-4}$ м²/с, $\eta_0 = 9.81 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, $\Omega = 39.27 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹, $L = 108$ мм, $d = 0.1$ мм, $T_0 = 273$ К, $n = 0.82$, $m = 0.125$, $\varepsilon = 0.15$ [3].

Для определения роли концентрации горючего компонента из условия стационарности $q_{eff} = 0$ (1) определим концентрацию активного компонента C_a как функцию стационарной температуры катализатора:

$$C_a = \frac{\lambda_g Nu (T - T_g) + \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4) - \frac{4I^2 \eta}{\pi^2 d^3}}{Q_a \rho_{gs} k_0 (1 + Se)^{-1}} \exp\left(\frac{E}{RT}\right). \quad (4)$$

Можно показать, что точка **i** соответствует максимуму функции $C_a(T)$ (рис.2) и каталитическому зажиганию, а точка **e** – минимуму функции и каталитическому потуханию. Для точек низкотемпературного окисления и горения выполняется условие $\partial T / \partial C_a > 0$, то есть, с ростом концентрации активного компонента в газовой смеси, температуры каталитического окисления и горения увеличиваются.

Низкотемпературное окисление (при $C_a < C_{a,i}$) протекает в кинетическом режиме ($Se \ll 1$). Концентрация аммиака на поверхности и вдали от катализатора практически одинакова и скорость химической реакции близка к нулю. При превышении концентрации активного компонента значения $C_{a,i}$, вследствие срыва теплового равновесия, резко возрастает температура катализатора, химическая реакция переходит в глубокий диффузионный режим и, как следствие, концентрация аммиака на поверхности скачкообразно уменьшается практически до нуля.

Аммиачно-воздушные смеси с содержанием активного компонента $C_{a,e} < C_a < C_{a,i}$ характеризуются гистерезисным режимом, т.е. зажигаются при начальных температурах катализатора выше критических значений, соответствующей кривой, соединяющей точки **i** и **e** (рис. 2а).

Для аналитического описания тепломассообмена и кинетики каталитической реакции на поверхности катализатора – проводника, нагреваемого электрическим током, в низко- и высокотемпературной областях введем безраз-

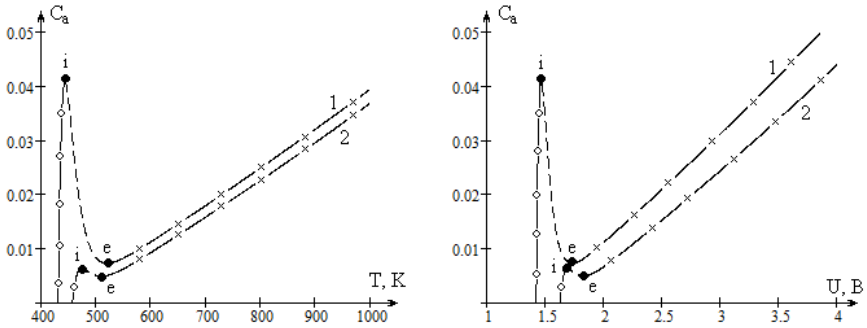


Рис. 2 Зависимость концентрации аммиака в воздухе от температуры катализатора и напряжения на нем при силе протекающего по катализатору тока 1) $I = 0.65 \text{ A}$; 2) $I = 0.70 \text{ A}$. $T_g = T_w = 293 \text{ K}$.

– x – высокотемпературные режимы, – o – низкотемпературные режимы,
i – критическая точка воспламенения, *e* – критическая точка потухания.

мерую величину разогрева катализатора относительно газовой фазы и безразмерное значение силы тока:

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

В низкотемпературной области химическое тепловыделение и теплопотери излучением малы и зависимость (2) можно представить в виде:

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

Температурные зависимости коэффициента теплопроводности смеси и удельного сопротивления платины практически взаимно компенсируются. Поэтому так важно использовать электрическую цепь со стабилизацией силы тока.

Анализ устойчивых высокотемпературных режимов показал, что число Семенова $Se \gg 1$ и $\frac{\lambda_g Nu}{d} (T - T_g) / q_w \gg 1$. Это дает возможность представить зависимость температуры каталитического горения Θ_m от квадрата силы тока \tilde{I}^2 и концентрации активного компонента в виде:

$$\Theta_m = \tilde{I}^2 + C_a \cdot \frac{T_q T_E}{T_g^2},$$

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

Таблица

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

I_i, A	$C_a \cdot 10^3$, точное решение, используя (2)	$C_a \cdot 10^3$, расчетное решение по формуле (4)
0.650	40.9	37.5
0.671	17.9	18.2
0.700	8.6	6.8

Линейная зависимость между температурой каталитического горения и концентрацией горючего компонента в воздухе, позволяет использовать платиновую проволоку в качестве первичного преобразователя.

Для определения критических значений концентраций аммиака в воздухе, приводящих к каталитическому зажиганию, рассмотрим низкотемпературное окисление. Введем эффективную температуру окружающей среды (при $Nu = 0.5$), к которой стремится с течением времени температура инертной проволоки, нагреваемой джоулевым тепловыделением, как

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

зависимость (3) приведем к виду:

$$C_a = \alpha_* \cdot \Theta \exp\left(-\frac{\Theta}{1 + \gamma\Theta}\right), \quad \alpha_* = \frac{\alpha(T_*) \cdot RT_*^2}{EQ_d k(T_*) \rho_g(T_*)}, \quad \gamma = \frac{RT_*}{E}.$$

Найдем безразмерную температуру и концентрацию активного компонента, определяющие каталитическое воспламенение, найдем, используя условие максимума на зависимости $C_a(\Theta)$, т.е. $\frac{\partial C_a}{\partial \Theta} = 0$:

$$\Theta_i = 1,$$

$$C_{a,i} = \frac{\alpha_*}{e},$$

или
$$C_{av,i} = \frac{\lambda_g(T_*) \cdot Nu(T_*) \cdot RT_*^2}{d \cdot Q_d k_0 \rho_g(T_*) E \cdot e} \exp\left(-\frac{E}{R} \left(T_g + \frac{4I^2 \eta}{\lambda_g Nu \pi^2 d^2}\right)^{-1}\right) \quad (5)$$

Следовательно, при интенсивном теплоотводе и малых концентрациях C_a , таких, что $\frac{\alpha_*}{C_a} > e$, высокотемпературный режим не реализуется. Значения критических концентраций и температур, соответствующих каталитическому воспламенению при различных значениях силы тока, полученных по выражению (4), дают удовлетворительное согласие с точными значениями из зависимости (3) (см. табл.).

Таким образом, в работе установлено, что в высокотемпературном стационарном режиме температура нити и напряжение на ее концах практически ли-

нейно збільшується з ростом концентрації аміаку. Таке поведіння $T(C_a)$ і $U(C_a)$ пояснюється наступними причинами:

1. малістю теплотерь ізлученням по сравнению с ньютонівськими;
2. глибокою дифузійною областю протекання каталітичної реакції (дифузійно-кінетичне відношення $\approx 10^4$);
3. взаємної компенсації температурної залежності ньютонівських теплотерь і джоулевого тепловиділення, здійснюваного в режимі стабілізації сили струму.

Установлено, що критичне значення запалюючої в режимі концентрації аміаку $C_{a,i}$ різко зменшується при незначительному збільшенні сили струму, що пояснюється кінетичною областю протекання гетерогенно-каталітичної реакції.

Література:

1. Смирнов П.В., Беляев В.Д., Собянин В.А. Кінетична модель і механізм селективного окислення СО в присутстві водороду на платинових каталізаторах // Кінетика і каталіз. – 2007. Т.48– № 1.– С.100-109.
2. Пруднікова Ю.В. Калінчак В. В. Критичні режими тепломасообміну і кінетики гетерогенно-каталітичного окислення водороду на платині // Фізика аеродисперсних систем. – 1998. – Т. 37. – С. 114 – 118
3. Справочник під ред. Кикоїна І.К. Таблиці фізических величин. – М.: Атомиздат, 1976, 1006с.
4. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузія і теплопередача в хімічеській кінетикі. – М.: Наука, 1987. – 491 с.

Калінчак В.В., Черненко О.С., Калугин В.В.

Гістерезис вольтамперних і вольтконцентраційних залежностей термохімічних сенсорів

АНОТАЦІЯ

Проведений аналіз стійких і критичних стаціонарних станів вольтамперних характеристик платинового дроту (каталізатора) при різних концентраціях аміаку в повітрі (до 10 %) з урахуванням тепловтрат випромінюванням і в припущенні протікання однієї реакції $\text{NH}_3 + 5/4\text{O}_2 = \text{NO} + 3/2\text{H}_2\text{O}$. Встановлені критичні значення сили протікаючого електричного струму і концентрації аміаку, що визначають гістерезисну залежність температури і напруги на кінцях дротика від сили струму при постійній концентрації аміаку і від концентрації аміаку при постійній силі струму. Доведено, що стаціонарна вольтконцентраційна характеристика платинового дротика в стійкому високотемпературному режимі “каталітичного горіння” має практично лінійний характер. Критичне значення концентрації аміаку, що визначає каталітичне займання газів, надзвичайно чутливе до зміни сили струму, що нагріває платиновий дротик.

Kalinchak V.V., Chernenco O.S., Kalugin V.V.

Hysteresis of voltage-current and voltage-concentration characteristics of thermochemical sensors

SUMMARY

Voltage-current characteristics of platinum wire in stable and critical states are analyzed for different ammonia concentrations considering reaction $\text{NH}_3 + 5/4\text{O}_2 = \text{NO} + 3/2\text{H}_2\text{O}$ with account of radiation heat loss. The critical values of ammonia concentration and heating current are defined. It is shown that voltage-concentration characteristics corresponding to stable high-temperature "catalytic burning" is nearly linear. Critical ammonia concentration of catalytic ignition is extremely sensitive to heating current value.