

УДК 536.46

**Калінчак В. В.<sup>1</sup>, Черненко О. С.<sup>1</sup>, Федоренко А. В.<sup>1</sup>, Софронков О.Н.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Одеський національний університет імені І.І. Мечникова (м. Одеса, Україна)

<sup>2</sup>Одеський державний екологічний університет (м. Одеса, Україна)

## **Вплив розміру каталізатора на характеристики гістерезису безполум'яного горіння газоповітряних сумішей з домішками горючого газу**

*З врахуванням термодифузії побудовано аналітичні моделі гістерезису тепломасообміну і кінетики горіння домішок горючих газів на металевій частинці (дротику) каталізатора при наявності тільки однієї односторонньої реакції в залежності від розміру нитки каталізатора та температури газоповітряної суміші. Представлені залежності температури платинової нитки від температури воднево-повітряної суміші при різних діаметрах нитки. Зменшення діаметру нитки при незмінних інших умовах призводить до зменшення гістерезисної області і подальшому виродженню.*

*Використаний метод аналітичного визначення гістерезисних областей та точок виродження, який полягає в представленні шуканих залежностей режимних параметрів в параметричному вигляді (параметр – температура каталізатора). Знайдена аналітична залежність (спінодаль) температури газової суміші від діаметру каталізатора, що описує всі критичні точки, в тому числі і точки виродження. Отримано в явному вигляді значення діаметру та температури нитки каталізатора, температури суміші, що відповідають виродженню критичних умов.*

**Ключові слова:** каталізатор, діаметр, гістерезис, безполум'яне горіння

**Вступ.** Области застосування гетерогенного каталізу окиснення домішок горючих газів на частинках (дротиках) за останній час настільки розширилися, що його можна вважати основним способом проведення технічних газових реакцій в газоповітряних потоках, які містять малі домішки менш нижнього концентраційного межі запалення. Відповідно до цього зростає питома вага робіт з вишукування активних каталізаторів і дисперсності для прискорення певних хімічних реакцій. Поряд з хімічною індивідуальністю каталітична активність визначається також сукупністю великого числа факторів, що не залежать від складу, але змінюються залежно від способів приготування каталізатора і розміру частинок.

В якості каталізаторів в дисперсному твердому вигляді широке застосування отримала металічна платина і метали платинової групи. Каталітичне горіння потоку газоповітряної суміші з домішкою горючого газу протікає безпосередньо на поверхні твердих каталізаторів без відкритого полум'я в газовій суміші (безполум'яне горіння). На вимірюванні температури частинки(нитки), до якої вона розігрівається в режимі безполум'яного горіння, основана робота термокаталітичного газоаналізатора домішки горючого газу в суміші.

Експериментально показано [1], що стійке каталітичне горіння газоповітряної суміші з домішкою водню чи аміаку на тонкому платиновому дротику здійснюється при збільшенні сили нагріваючого електричного струму до деяко-

го критичного значення і подальшому самоприскорюючому розігріву каталізатора (каталітичне самозаймання). Аналогічний ефект можна досягти при підвищенні температури газоповітряної суміші до критичного значення. В залежності від концентрації домішки горючого газу подальше зменшення сили струму чи температури газової суміші може привести до каталітичного погасання чи (при більших концентраціях горючого газу) самопідтримуючого каталітичного горіння [2].

При більш низьких температурах газоповітряної суміші поверхневе (безполум'яне) горіння газоповітряних сумішей з домішками горючого газу можливе при перевищенні початкової температури нитки каталізатора вище певного критичного значення – температури каталітичного запалювання [2]. Критичне значення початкової температури каталізатора лежить в межах між температурами каталітичного самозаймання і погасання даної газоповітряної суміші на даному каталізаторі. Область зміни режимних параметрів, коли можливе каталітичне запалювання, визначає гістерезисну область.

Ефективність роботи каталізатора визначається насамперед не тільки розміром частинок платинових металів, що нанесені на носій з розвиненою поверхнею, але і розміром самого носія [3].

Широкий клас гетерогенно-каталітичних реакцій дає можливість в якості прикладу вибрати реакцію безполум'яного горіння газоповітряних сумішей з домішками горючого водню по брутто-реакції  $H_2 + 0.5O_2 \xrightarrow{Pt} H_2O$  на платиновій нитці. Особливістю цієї реакції є наявність термодифузії, що дає змогу узагальнити результати дослідження.

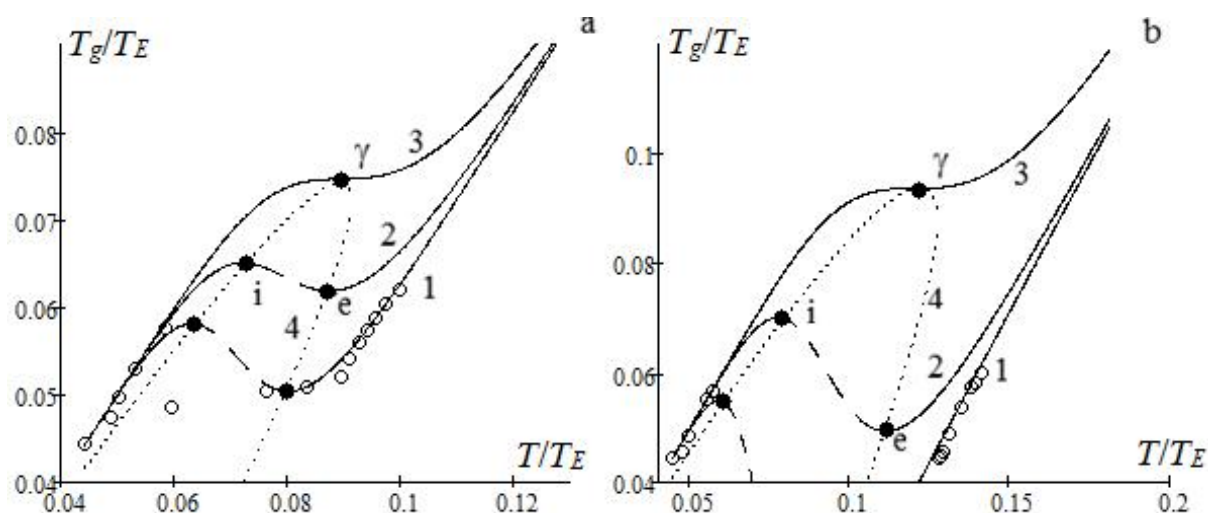
**Метою даної роботи** є з врахуванням термодифузії побудувати аналітичні моделі гістерезису тепломасообміну і кінетики горіння домішок горючих газів на металевій частинці (дротику) каталізатора при наявності тільки однієї односторонньої реакції в залежності від розміру каталізатора.

**Постановка задачі та результати досліджень.** Диференційне рівняння нитки каталізатора з врахуванням термодифузії горючого газу має вигляд [4]:

$$Le^{1-m} \frac{c_c}{c_{pg}} \rho_c \frac{V_c}{S_c} \frac{\partial T}{\partial \tau} = T_Q k \rho_{gs} Y_f \left( 1 + C_T \frac{T - T_g}{T} \right) \frac{1}{1 + Se} - \frac{Sh \cdot D_f}{d} \rho_g (T - T_g), \quad (1)$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad Se = \frac{k \rho_{gs}}{D_f Sh \rho_g} d, \quad C_T = (2 - n) Le^m, \quad T_Q = \frac{Q_f Le^{1-m}}{c_{pg}}, \quad T(\tau = 0) = T_b,$$

де  $T$  – температура нитки (частинки) каталізатора, К;  $\tau$  – час, с;  $V_c / S_c$  – відношення об'єму каталізатора до площі поверхні, м;  $c_c$  – питома теплоємність каталізатора, Дж/кг·К;  $\rho_c$  – густина каталізатора,  $k$  – константа хімічної реакції, м/с;  $Y_f$  – масова частка горючого газу;  $D_f$  – коефіцієнт дифузії горючого газу в суміші, м<sup>2</sup>/с;  $d$  – діаметр нитки каталізатора,  $Se$  – дифузійно-кінетичне відношення;  $Sh$  – число Шервуда;  $\rho_{gs}$ ,  $\rho_g$  – густина суміші біля поверхні та в межах приведеної плівки, кг/м<sup>3</sup>;  $C_T$  – поправка на термодифузію,  $Le$  – число Льюїса;  $n$  – показник степеня в температурній залежності коефіцієнта дифузії ( $n = 1.82$ );



**Рис. 1.** Залежність стаціонарної температури платинової нити від температури воднево-повітряної суміші (3) при масовій частці водню а) 0.09 % та б) 0.19 %. Діаметр нитки: а) 1) 100 мкм, 2) 25 мкм, 3) 6.5 мкм ( $\gamma$ ). б) 1) 100 мкм, 2) 5 мкм, 3) 0.48 мкм( $\gamma$ ).  $Sh = 0.51$ .  $\circ$  – експеримент. Крива 4 – спінодаль (4).  $T_E = 6620$  К.

$m$  – показник степеня залежності числа Шервуда від числа Шмідта ( $n = 0.33$ );  $Q_f$  – тепловий ефект реакції, розрахований на 1 кг горючого газу, Дж/кг;  $c_{pg}$  – питома теплоємність суміші, Дж/(кг·К);  $E$  – енергія активації, Дж/моль;  $R$  – універсальна газова стала, Дж/(моль·К);  $T$  – температура каталізатора, К;  $T_g$  – температура суміші, К

Розрахунки для випадку каталітичного горіння водню проводилися при наступних значеннях параметрів: платинова нитка діаметром 100 мкм,  $E = 55$  кДж/моль,  $k_0 = 0.8 \cdot 10^6$  м/с,  $Q_a = 120.9$  МДж/кг $H_2$ ,  $D_0 = 0.6 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с,  $m = 0.33$ ,  $n = 1.82$ ,  $Sh = 0.51$  ( $U = 0.15$  м/с),  $T_0 = 293$  К,  $\rho_{g_0} = 1.293$  кг/м<sup>3</sup>,  $c_{g_0} = 1005$  Дж/(кг·К),  $c_c = 131$  Дж/(кг·К),  $\rho_c = 21460$  кг/м<sup>3</sup>.

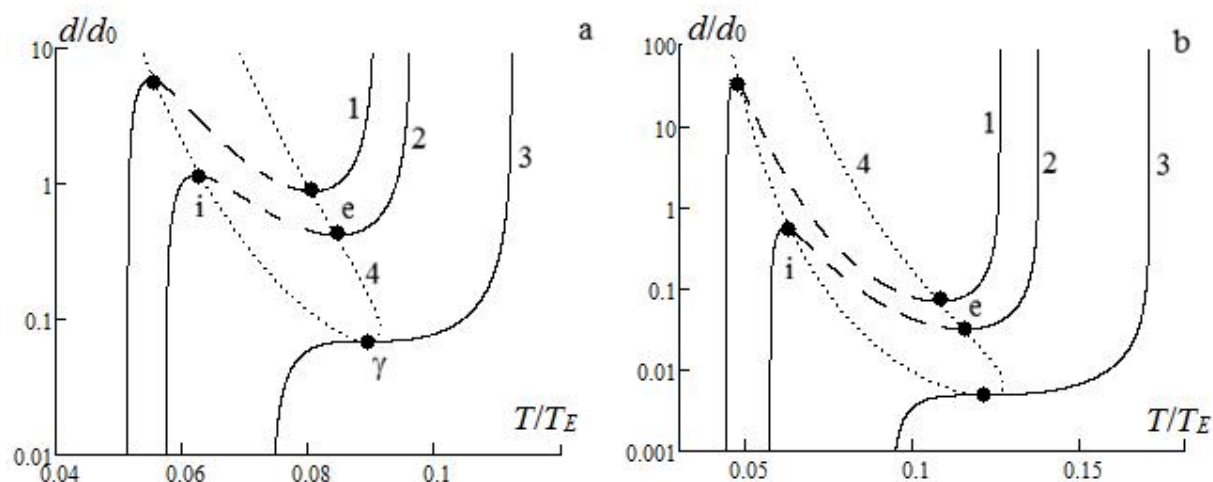
Для аналізу характеристик області гістерезису безполум'яного горіння газоповітряних сумішей з домішками горючого газу розглянемо рівняння теплового балансу для каталізатора з врахуванням термодифузії горючого газу [4]:

$$T_Q k \rho_{gs} Y_f \left( 1 + C_T \frac{T - T_g}{T} \right) \frac{1}{1 + Se} = \frac{Sh \cdot D_f}{d} \rho_g (T - T_g). \quad (2)$$

З умови (2) неважко знайти стаціонарну залежність температури суміші  $T_g(T)$ , яка має вигляд:

$$T_g = T - T_Q Y_f \left[ \frac{D_f \rho_g Sh \exp(E / RT)}{d k_0 \rho_{gs}} + \left( 1 - C_T \frac{T_Q Y_f}{T} \right) \right]^{-1}. \quad (3)$$

Формула (3) описує вплив критичної початкової температури частинки каталізатору (рис. 1а) на температуру запалювання газової суміші (великий пунктир рис. 1а), критичні температури займання і погасання ( $T_{g,i,e}$ ,  $T_{i,e}$ ) та  $T_g$ , яка характеризує її вплив на температуру безполум'яного горіння (суцільна крива).



**Рис. 2.** Залежність діаметру платинової нитки каталізатора від її стаціонарної температури в воднево-повітряній суміші (4) при масовій частці водню а) 0.09 % та б) 0.19 %. Температура суміші а) 1) 340 К, 2) 380 К, 3) 490 К. б) 1) 294 К, 2) 380 К, 3) 620 К. Крива 4 – спінодаль (6).  $d_0 = 100$  мкм

На рис. 1 представлені залежності температури воднево-повітряної суміші від температури платинової нитки, які розраховані по (3) при різних діаметрах нитки і різних концентраціях водню (масова частка водню 0.09 % та 0.18%).

З (3) і рис.1 бачимо, що при великих значеннях  $d$  і температурах, коли  $Se \gg 1$  чи  $\frac{D_f Sh \rho_g}{\rho_{gs}} d \ll k$  (дифузійна область), стаціонарна температура каталізатора в режимі безполум'яного горіння суміші не залежить від його діаметру:

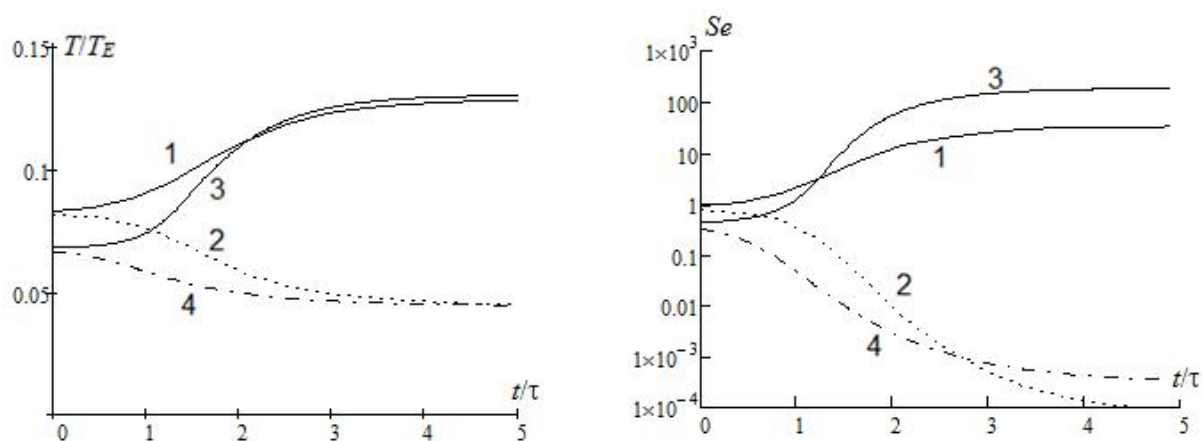
$$T_g = T - T_Q Y_f \frac{1}{1 - C_T \frac{T_Q Y_f}{T}}$$

При малих значеннях  $d$  і невисоких температурах (рис.1), коли  $Se \ll 1$  (кінетична область) з залежності (3) маємо, що стаціонарна температура каталізатора в режимі, коли реакція практично не йде, теж не залежить від його діаметра:

$$T_g = T - T_Q Y_f d \frac{\rho_{gs} k_0}{D_f \rho_g Sh} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \approx T.$$

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

Тут точки  $i$  відповідають каталітичному займанню, точки  $e$  – каталітичному погасанню, точка  $\gamma$  – виродженню критичних умов. Зміна параметрів (в даному випадку температури суміші) між точками  $i$  та  $e$  відповідає гістерезисній області безполум'яного окислення малих домішок горючих газів. З рис.1 видно, що зменшення діаметру нитки при незмінних інших умовах призводить до зменшення гістерезисної області і подальшому виродженню.



**Рис. 3.** Ілюстрація часового гістерезису безполум'яного горіння холодної газоповітряної суміші з домішкою водню  $Y_f = 0.18\%$  на платиновій нитки у вигляді часової залежності: а) температури нитки, б) дифузійно-кінетичного відношення. Діаметр нитки та характерний час 1, 2 –  $d = 20$  мкм,  $\tau = 12$  мс, 3, 4 –  $d = 100$  мкм,  $\tau = 297$  мс. Початкова температура  $T_b$ : 1) 550 К, 2) 540 К, 3) 460 К, 4) 440 К.

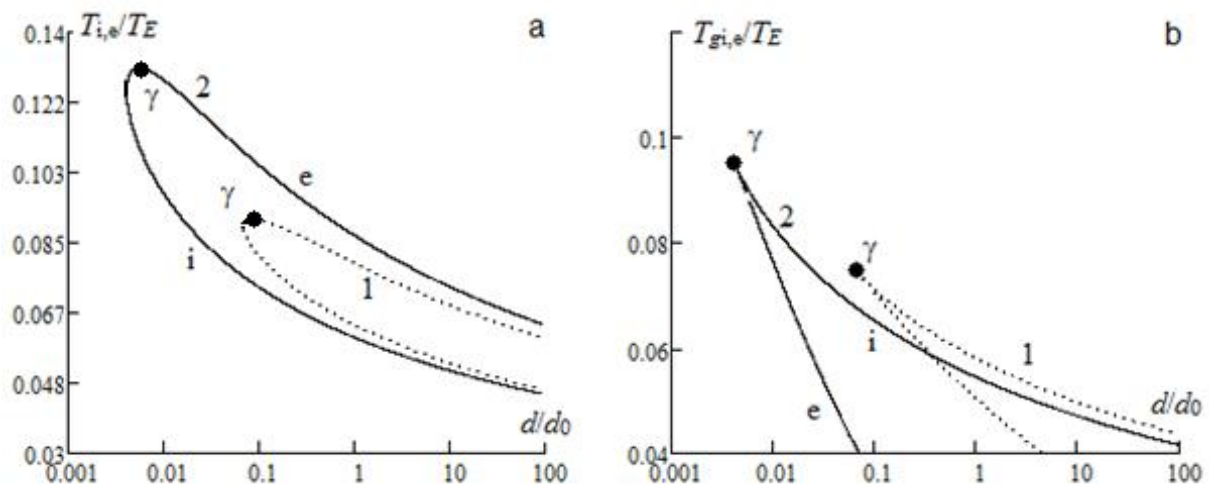
Стійкі і критичні стаціонарні значення діаметру каталізатора  $d(T)$  також визначаються з (2):

$$d = \frac{D_f Sh \rho_g}{k_0 \rho_{gs}} \left( \frac{T_Q Y_f}{T - T_g} + C_T \frac{T_Q Y_f}{T} - 1 \right)^{-1} \exp\left(\frac{E}{RT}\right). \quad (3)$$

На рис. 2 представлено залежності діаметру нитки каталізатора, які визначають її стаціонарну температуру. Вони розраховані по (4) при різних температурах газоповітряного потоку та частки домішки водню. Як видно, що для діаметрів нитки більше 100 мкм температура нитки при каталітичному горінні не залежить від діаметру. При низьких температурах газової суміші ( $T_g < T_{gy}$ ) існує гістерезисна область, яка обмежується інтервалами діаметрів каталізатора  $d_e < d < d_i$  та критичної початкової температури  $T_i < T_b < T_e$ . Чим менша температура суміші, тим ширший гістерезисна область. Однак границі інтервалу по діаметру ( $d_i$  та  $d_e$ ) при цьому збільшуються (рис. 2).

Для пояснення процесу каталітичного запалювання холодної газоповітряної суміші розглянемо часові залежності температури каталізатора при різних його початкових температурах (рис.3). В якості характерного часу взято характерний час  $\tau = \frac{c_c \rho_c d}{4\beta c_g \rho_g Le^{-1+m}}$ , звідки  $\tau \sim d^2$ .

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, яке відповідає (3). Видно, що при зменшенні діаметру критичне значення температури запалювання збільшується. Час запалювання для малих діаметрів каталізаторів в представлених координатах складає біля  $4\tau$ . Якщо каталітичне запалювання не відбулося, то нитка охолоджується практично інертно (дифузійно-кінетичне відношення швидко падає до вкрай малих значень). Каталітич-



**Рис. 4.** Залежність критичних значень температури нитки каталізатора і газової суміші від діаметру платинової нитки каталізатора (спінодали) при масовій частці водню 1) 0.09 % та 2) 0.18 %. Розрахунок по (5) та (6).  $d_0 = 100$  мкм,  $Sh = 0.51$ .

не горіння малих домішок на нитці каталізатора можна вважати таким, що протікає в дифузійній області. Однак, ці зменшення діаметру нитки каталізатора це є наближенням (дифузійне кінетичне відношення наближається до 10).

Зменшення температури горіння зі зменшенням діаметру нитки каталізатора узгоджується зі стаціонарною залежністю  $d(T)$  на рис. 2б.

Для аналітичного визначення гістерезисних областей та точок виродження використовуємо метод [5], який полягає в представленні шуканих залежностей режимних параметрів в параметричному вигляді. В якості параметру зазвичай береться температура нитки каталізатора. Одна з параметричних залежностей, зазвичай є умова стаціонарності температури у вигляді (3) чи (4). Іншу параметричну залежність отримуємо з рівності нулю першої похідної по температурі, застосувавши її для (3) чи (4). Саме ця умова визначає критичні умови каталітичного горіння домішки газів (займання і погасання)[5]. Умові виродження критичних умов (точка  $\gamma$ ) додатково відповідає рівності нулю другої похідної.

Таким чином, можна знайти аналітичну залежність - спінодаль  $T_{gi,e}(T)$ :

$$T_{gi,e} = T - \Theta_{i,e}, \tag{5}$$

та спінодаль  $d_{i,e}(T)$ :

$$d_{i,e} = \frac{D_f Sh \rho_g}{k_0 \rho_{gs}} \left( \frac{T_Q Y_f}{\Theta_{i,e}} \left( 1 + \frac{C_T \Theta_{i,e}}{T} \right) - 1 \right)^{-1} \exp\left( \frac{E}{RT} \right), \tag{6}$$

де

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

що описує всі критичні точки (рис. 1, 2, крива 4), в тому числі і точки виродження ( $\gamma$ ).

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

$Y_f, \%$	$T_{\gamma 0}/T_{\gamma}, \text{K/K}$	$T_{g\gamma 0}/T_{g\gamma}, \text{K/K}$	$d_{\gamma 0}/d_{\gamma}, \text{MKM/MKM}$	$Se_{\gamma 0}/Se_{\gamma}$
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

На рис. 4 зображені для різних концентрацій водню спінодали у вигляді критичних значень температури нитки каталізатора і газової суміші від діаметру платинової нитки каталізатора.

Видно, що отримані залежності (спінодали) визначаються лише одним режимним параметром – концентрацією домішки горючого газу  $Y_f$ . Збільшення інтервалу діаметрів нитки каталізатора, для яких спостерігається гістерезис, зі збільшенням концентрації водню, чітко простежується на рис. 3а. Саме поблизу точки виродження ці розбіжності найбільші.

Як показано в [4], вплив термодифузії водню суттєвий тільки при каталітичному горінні газів і при погасанні. На критичні умови запалювання і самоспалахування цей вплив малий тільки вдалині від виродження критичних умов. В табл. 1 представлені значення параметрів виродження для двох газових сумішей з домішками водню 0.9 та 1.9%. Видно, що насправді термодифузія істотно впливає на параметри виродження тим більше, чим більша концентрація горючого газу (відповідно, більша температура каталізатора).

Для оцінки параметрів виродження необхідно використати одну з додаткових умов  $\frac{\partial T_{gi,e}}{\partial T} = 0$  чи  $\frac{\partial d_{gi,e}}{\partial T} = 0$ . Без врахування термодифузії ( $C_T = 0$ ) в рамках запропоновано методу доволі легко отримати в явному вигляді значення діаметр  $d_{\gamma 0}$  і температури нитки (частинки)  $T_{\gamma 0}$  каталізатора та температури суміші, що відповідають виродженню критичних умов тепломасообміну:

$$T_{\gamma 0} = \frac{T_E}{2} \sqrt{\left( \frac{T_Q Y_f / T_E}{1 + T_Q Y_f / T_E} \right)}, \quad T_E = \frac{E}{R}, \quad T_{g\gamma 0} = \frac{T_E}{2} \left( \sqrt{\left( 1 + \frac{T_E}{T_Q Y_f} \right)} + 1 \right)^{-1}$$

$$d_{\gamma 0} = \frac{D_f \rho_g(T_{\gamma 0}) Sh}{k_0 \rho_{gs}(T_{\gamma 0})} \cdot \frac{1 - \sqrt{T_Q Y_f / T_E}}{1 + \sqrt{T_Q Y_f / T_E}} \exp \left( 2 \sqrt{\frac{T_E}{T_Q Y_f} + 1} \right).$$

Ці параметри визначаються концентрацією домішки газу та двома характерними температурами  $T_Q$  та  $T_E$ . Для оцінки цих параметрів отримані формули можна застосовувати.

### Висновки.

Таким чином проілюстровано вплив діаметру каталізатора на область гістерезису тепло масообміну і кінетики гетерогенного безполум'яного горіння малих домішок горючого газу. На основі запропонованого методу з врахуванням термодифузії горючого газу отримані в аналітичному вигляді рівняння спінодалей, що обмежують гістерезисні області, а також параметри виродження

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

### Література:

1. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М., Наука, 1987 – 502 с.
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. – Т.18, Vol:4. – P. 449-454.
3. Шутилов А.А., Зенковец Г.А., Цыбуля С.В., Гаврилов В.Ю., Крюкова Г.Н. // Кинетика и катализ. – 2012. – Т.53. № 3. – С. 424-434.
4. Калинчак В. В., Черненко О. С., Софронков О. Н., Федоренко А. В. Влияние термодиффузии на границы гистерезиса каталитического горения домішок водню на платиновом дротику // Фізика і хімія твердого тіла. – 2017. – Т. 18, № 1. – С. 52-57.
5. 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.

**Калинчак В. В., Черненко А. С., Федоренко А. В., Софронков А.Н.**

### **Влияние размера катализатора на характеристики гистерезиса беспламенного горения газозвоздушных смесей с примесями горючего газа**

#### АННОТАЦИЯ

С учетом термодиффузии построены аналитические модели гистерезиса тепло-массообмена и кинетики горения примесей горючих газов на металлической частице (проволоке) катализатора при наличии только одной односторонней реакции в зависимости от размера катализатора и температуры газозвоздушной смеси. Представлены зависимости температуры платиновой нити от температуры водородно-воздушной смеси при различных диаметрах нити. Уменьшение диаметра нити при неизменных других условиях приводит к уменьшению гистерезисной области и дальнейшему ее вырождению.

Использованный метод аналитического определения гистерезисных областей и точек вырождения, который заключается в представлении искомых зависимостей режимных параметров в параметрическом виде (параметр – температура катализатора). Найдена аналитическая зависимость (спинодаль) температуры газовой смеси от диаметра катализатора, описывающая все критические точки, в том числе и точки вырождения. Получено в явном виде значение диаметра и температуры нити катализатора, температуры смеси, соответствующие вырождению критических условий.

**Ключевые слова:** катализатор, диаметр, гистерезис, беспламенное горение



***Kalinchak V.V., Chernenko A.S., Fedorenko A.V., Sofronkov A.N.***

**Effect of catalyst size on flameless combustion's hysteresis characteristics of air-gas mixtures with combustible gas's impurities**

SUMMARY

*Analytical models of heat and mass transfer's hysteresis and combustion kinetics of combustible gas impurities on a metal catalyst particle (wire) in the presence of only one one-sided reaction are proposed. The analysis is carried out taking into account thermal diffusion and depending on the catalyst's size and the gas-air mixture's temperature.*

*The dependences of platinum wire's temperature on hydrogen-air mixture's temperature at various wire diameters are presented. Decrease in the wire's diameter under unchanged other conditions leads to a decrease in the hysteresis region and its further degradation.*

*The method used for analytical determination of hysteretic regions and degradation points, which lies in representing the desired dependences of operating parameters in a parametric form (parameter is catalyst's temperature). Analytical dependence (spinodal) gas-air mixture's temperature on catalyst's diameter was found that describes all critical points, including degradation points. The value of the diameter's and temperature's wire catalyst, the mixture's temperature, which correspond to critical condition's degradation, were obtained in explicit form.*

**Keywords:** *catalyst, diameter, hysteresis, flameless combustion*