

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

## Запалювання та самопідтримуюче горіння газоповітряних сумішей з домішками водню на платиновому дротику

<sup>1</sup>Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

<sup>2</sup>Одеський державний екологічний університет, вул. Львівська, 15, м. Одеса, 65016, Україна, [teplophys@onu.edu.ua](mailto:teplophys@onu.edu.ua)

В роботі аналітично знаходяться граничні значення концентрації домішки водню та температури каталізатора, вище яких спостерігається каталітичне безполум'яне стаціонарне стійке горіння газоповітряних сумішей кімнатної температури на платинових дротиках. Показаний вплив швидкості обтікання га повітряної суміші на шукані величини. Визначені області початкових температур платинової нитки, до яких потрібно попередньо нагріти для здійснення каталітичного запалювання.

**Ключові слова:** металеві каталізатори окислення, нитка, водень, гістерезис тепломасообміну, самозаймання, погасання, поверхнєве (безполум'яне) горіння.

Стаття постуила до редакції 28.09.2017; прийнята до друку 05.12.2017.

Експериментальні дослідження залежності температури платинової нитки від сили нагріваючого струму показали, що після запалювання холодної газоповітряної суміші з домішками водню та аміаку може відбуватися стійке каталітичне горіння навіть при вимкненому електричному струмові [1]. Здійснення каталітичного горіння в таких умовах має перевагу в тому, що газову суміш з домішками горючого газу непотрібно постійно підігрівати, а обмежитися лише на початковому етапі підігрівання платинової нитки вище деякої критичної температури (температури запалювання) [2]. При цьому початкова температура дротику повинна бути більш температури запалювання і меш за температуру згасання, а концентрація горючого газу в газоповітряній суміші бути більш концентрації згасання.

Виникає питання: від чого залежить критичне значення концентрації згасання? Очевидно, від умов тепломасообміну дротику (частинки) каталізатору з газоповітряною сумішшю, які в свою чергу обумовлюються діаметром частинки та швидкістю потоку. Тобто при заданій температурі газоповітряного потоку, треба знайти залежність критичного значення згасання домішки горючого газу від діаметру дротику (частинки) та швидкості газоповітряного потоку.

Тому метою даної роботи стало аналітичне визначення мінімальної критичної концентрації домішки горючого газу згасання та відповідної температури платинової нитки, вище якої буде

відбуватися самопідтримуюче каталітичне горіння холодної газоповітряної суміші з домішками водню на дротику каталізатору при заданій температурі газоповітряного стаціонарного потоку  $T_{g,\infty}$ .

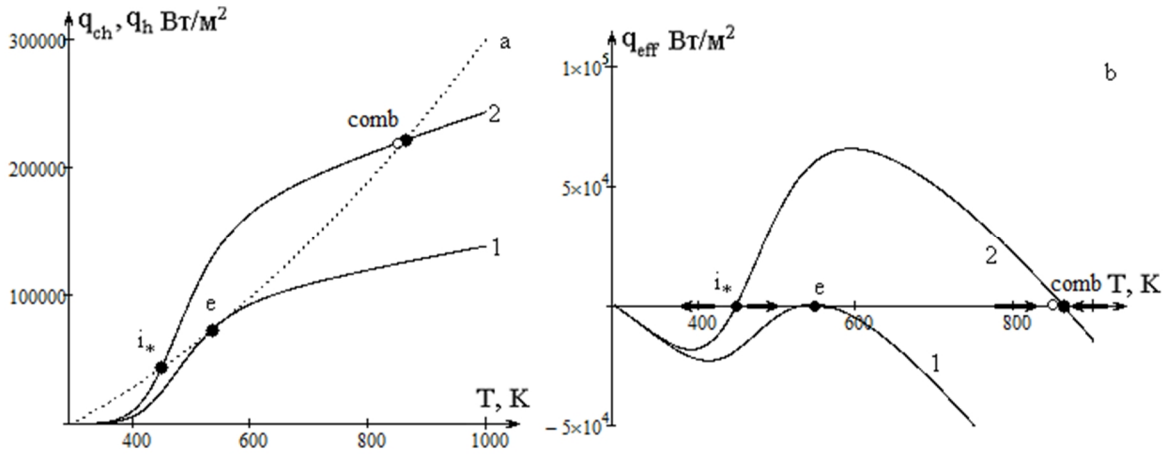
В роботі аналізуються процеси запалювання (вплив початкової температури) і самоорганізації стійкого стаціонарного горіння холодних газоповітряних сумішей з домішками горючого газу (водень) ( $H_2 + 0,5O_2 \xrightarrow{Pt} H_2O$ ) на платиновій нитці. Теплообмін нагрітого дротику з холодною газоповітряною сумішшю описується законом Ньютона-Ріхмана, який представимо у вигляді

$$q_h = \alpha(T - T_{g,\infty}) = \frac{\lambda_g Nu}{d} (T - T_{g,\infty}),$$

$$\delta_h = \frac{d}{Nu}, \quad \lambda_g = F(Y_i, T),$$

де  $\lambda_g = F(Y_i, T)$  є неадитивна функція концентрацій речовин, які складають газову суму. Достовірність експериментальних даних по коефіцієнту теплопереносу пов'язана ще з врахуванням тепловтрат випромінюванням. Більш достовірні данні по коефіцієнту масопереносу, який визначається коефіцієнтом концентраційної дифузії. Закон переносу маси горючого газу до поверхні дротику представимо як:

$$-j_{a,\beta} = \beta p_g (Y - Y_{a,\infty}),$$



**Рис. 1.** Ілюстрація згасання: 1)  $Y_{a,e} = 0,108\%$ , і самопідримуючого горіння 2)  $Y_a = 0,19\%$ . а) Залежність швидкості тепловиділення  $q_{ch}$  (суцільна) і тепловідводу  $q_h$  (пунктир) та б) ефективної швидкості тепловиділення  $q_{eff}$  для платинового дроту діаметром 100 мкм, що знаходиться в газоповітряній суміші з температурою  $T_g = 293\text{ K}$ .  $\circ$  – дані [1].  $T_{i^*} = 448\text{ K}$ ,  $q_{ch,i^*} = q_{h,i^*} = 43500\text{ Вт/м}^3$ ;  $T_e = 544\text{ K}$ ,  $q_{ch,e} = q_{h,e} = 77000\text{ Вт/м}^3$ ;  $T_{comb} = 850\text{ K}$ ,  $q_{ch,comb} = q_{h,comb} = 22000\text{ Вт/м}^3$ .

$$\beta = \frac{Da}{\delta_h}, \delta_h = \frac{d}{Sh}, Sh = 0.99 Re^{0.305} Sc^m$$

$$(m = 0.33), Re = \frac{Ud}{\nu_g}, Sc = \frac{\nu_g}{D_g},$$

де  $Re, Sc$  – числа Рейнольдса і Шмідта,  $U$  – лінійна швидкість потоку,  $\nu_g$  – кінематична в'язкість суміші,  $\text{м}^2/\text{с}$ .

Тому для опису теплообміну нагрітого дротика з холодною газоповітряною сумішшю з домішками доцільне використання аналогії Льюїса

$$q_h = \alpha(T - T_{g,\infty}) = c_{p,g} \rho_g \beta Le^{-1+m} (T - T_{g,\infty}).$$

Нагрів дротика електричним струмом врахуємо введенням ефективної температури газоповітряної суміші

$$q_h = \alpha(T - T_{g,\infty}) + \frac{I^2 R_{el}}{\pi d L} = \alpha(T - T_g),$$

$$\eta = \eta_* (1 + \xi(T - T_*)), \quad (1)$$

де  $\eta$  – питомий опір платини,  $\text{Ом}\cdot\text{м}$ ;  $I$  – сила струму,  $\text{А}$ .

Використовуючи (1), маємо

$$q_h = \alpha(T - T_g) = c_{p,g} \rho_g \beta Le^{-1+m} (T - T_g)$$

Тут під ефективною температурою газоповітряної суміші  $T_g$  розуміється температура, до якої прямує з часом температура інертного дротика, що нагрівається електричним струмом [3]:

$$T_g = T_{g,\infty} + A_I \left( \frac{2I}{\pi d} \right)^2, A_I = \frac{\eta}{Sh D_g \rho_g c_{p,g} Le^{-1+m}}.$$

Представимо рівняння термодинаміки нитки з врахуванням термодифузійного переносу водню на металевій нитці каталізатору окислення, як відкритої системи, по аналогії з рівнянням динаміки руху частинки у вигляді

$$c_c \rho_c \frac{V_c}{S_c} \frac{\partial T}{\partial \tau} = q_{eff}, q_{eff} = q_{ch} - q_h, T(0) = T_b, \quad (2)$$

$$q_{ch} = Q_a k \rho_{g,s} \frac{Y_a (1 + \Psi_T)}{1 + Se},$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), Se = \frac{k \cdot \rho_{gs}}{\beta \cdot \rho_g}, B_{T_*} = \frac{\Psi_T}{1 + \Psi_T} \frac{T_*}{T},$$

$$\Psi_T = (2 - n) \frac{T - T_{g,\infty}}{T} Le^m,$$

де  $T_g, T_{g,\infty}$  – ефективна та дійсна температура газоповітряної суміші  $\text{K}$ ;  $Y_a$  – масова частка домішки горючого газу;  $T$  – температура нитки,  $\text{K}$ ;  $q_{ch}, q_h$  – відповідно швидкість тепловиділення та тепловідводу  $\text{Вт/м}^2$ ;  $E$  – енергія активації,  $\text{Дж/моль}$ ;  $R$  – універсальна газова стала,  $\text{Дж/(моль}\cdot\text{K)}$ ;  $Se$  – дифузійно-кінетичне відношення;  $\Psi_T, B_{T_*}$  – поправки на термодифузію;  $Q_a$  – тепловий ефект реакції,  $\text{Дж/кгга}$ ;  $V_c/S_c$  – відношення об'єму каталізатору до площі поверхні  $\text{м}$ .

Проведемо аналіз  $q_{eff}(T, Y_a)$  (рис. 1, а). Бачимо, що для стійкого самопідримуючого каталітичного горіння холодній газоповітряній суміші необхідно, щоб початкова температура каталізатора  $T(0) = T_b$  була більше критичної початкової температури запалювання  $T_{i^*}$  (т.  $i_*$  (рис. 1) при концентрації домішки  $Y_a$ , які повинні відповідати умові порушення стійкості стаціонарності ( $q_{eff} = 0, \partial q_{eff} / \partial T > 0$ ).

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/кгН<sub>2</sub>,  $D_{a0} = 0.6 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с,  $m = 0.33$ ,  $n = 1.82$ ,  $Sh = 0.51$  ( $U = 0.15$  м/с),  $T_0 = 293$  К,  $\lambda_{g0} = 0.024$  Вт/(м·К),  $\rho_{g0} = 1.293$  кг/м<sup>3</sup>,  $c_{g0} = 1005$  Дж/(кг·К).

Самопідтримуюче горіння холодній газоповітряній суміші відбувається при концентрації домішки  $Y_a$  і характеризується температурою горіння  $T_{comb}$  (рис. 1, точка comb), яка задовольняє умові стійкості стаціонарних станів ( $q_{eff} = 0$ ,

$\partial q_{eff} / \partial T > 0$ ). Концентрації домішки  $Y_a$  і температура стійкого горіння  $T_{comb}$  завжди більше відповідних значень концентрацій і температури згасання  $Y_{a,e}$  та  $T_e$ , які відповідають умові згасання ( $q_{eff} = 0$ ,  $\partial q_{eff} / \partial T = 0$ ,  $\partial^2 q_{eff} / \partial T^2 < 0$ ) (точка e, рис. 1, а). Очевидно, що  $Y_{a,e}$  залежить від  $d / Sh$ .

Стационарні залежності  $T_g(T)$  та  $Y_a(T)$  знаходяться з рівняння:

$$Q_a \rho_{gs} Y_a \frac{1 + \psi_T}{1 + Se} k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = c_{p,g} \rho_g \frac{Sh \cdot D}{d} Le^{-1+m} (T - T_g) \quad (3)$$

у вигляді:

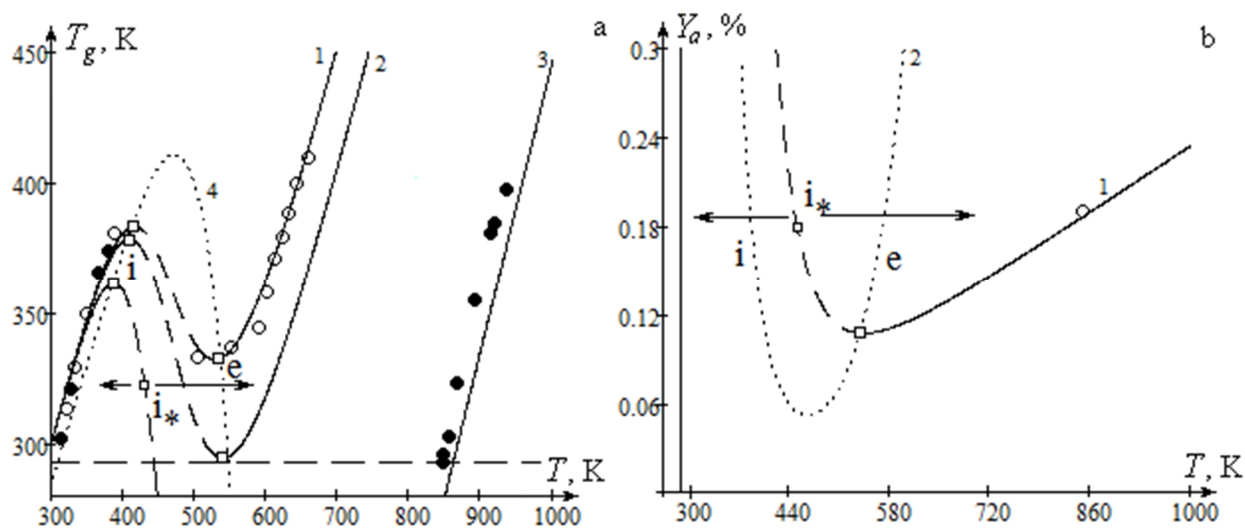
$$T_g = T - \frac{Q_a \rho_{gs} Y_a d k_0}{c_{p,g} \rho_g D_a Sh Le^{-1+m}} \frac{1 + \psi_T}{1 + Se} k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4, a)$$

$$Y_a = \frac{\rho_g}{\rho_{g,s}} \frac{1 + Se}{1 + \psi_T} \frac{Sh \cdot D}{d \cdot k_0} \frac{c_{p,g} (T - T_g)}{Q_a Le^{1-m}} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (4, б)$$

Щоб знайти концентрацію згасання використаємо залежності критичних концентрацій самозаймання і згасання  $Y_a|_{i,e}$  від температури газоповітряної суміші  $T_g|_{i,e}$  в параметричному вигляді:

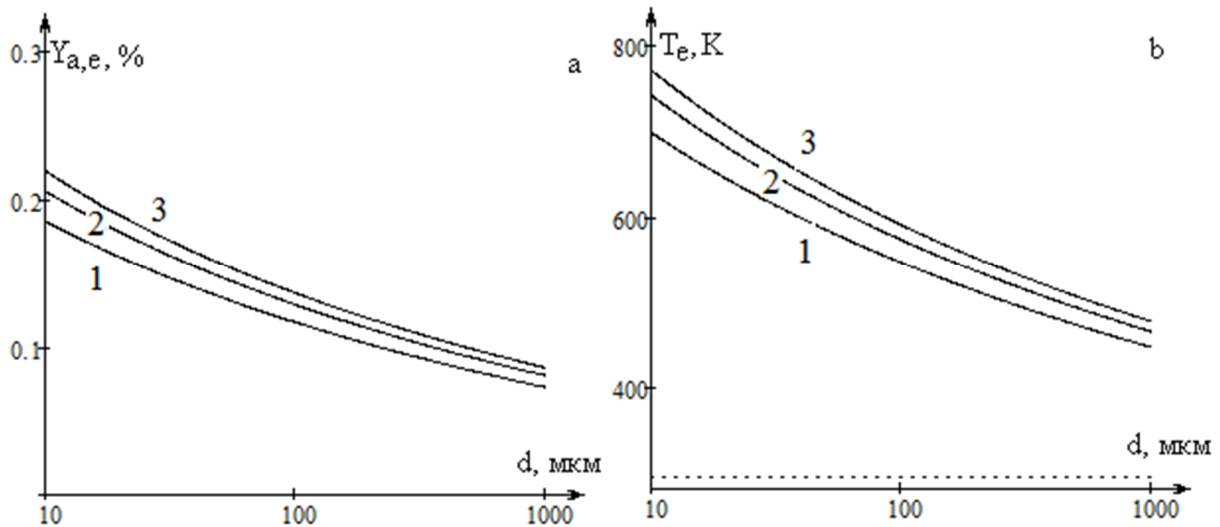
$$Y_a|_{i,e} = \frac{c_{p,g} RT^2}{Q_a Le^{1-m}} \frac{Sh \cdot D \cdot \rho_g}{d \cdot k_0 \cdot \rho_{gs}} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \cdot (1 + Se)^2 \frac{(1 - B_{T*})}{(1 + \psi_T)} \quad (5, a)$$

$$T_g|_{i,e} = T - \frac{RT^2}{E} (1 + Se) (1 - B_{T*}) \quad (5, б)$$



**Рис. 2, а.** Залежність температури газоповітряної суміші з домішками водню від стаціонарної температури платинової нитки при 1)  $Y_a = 0,09$  %, 2)  $Y_a = 0,108$  %, 3)  $Y_a = 0,19$  % ( $d = 0,1$  мм,  $Sh = 0,51$ ,  $U = 0,15$  м/с). Крива 4 – спінодаль (5, б).

**Рис. 2, б.** Залежність концентрації водню в холодній газоповітряній суміші ( $T_g = 293$  К) від стаціонарної температури платинової нитки.  $\circ$  – експеримент. Крива 2 – спінодаль (5, а).



**Рис. 3.** Залежність критичної концентрації згасання  $Y_{ae}$  (а) та критичної температури згасання (б), 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)  $U = 0,75$  м/с, 3)  $U = 2$  м/с. Розрахунок по (7), (8).

яка отримана в роботі [4] для випадку термокаталітичного окислення водню на платинової нитці.

Систему (5, а)-(5, б) неважко отримати з (4) і умови екстремумів на залежностях  $T(T_g)$  (при постійних  $d$ ,  $Y_a$ ,  $Sh$ ) та  $Y_a(T)$  (при постійних  $d$ ,  $T_g$ ,  $Sh$ ).

Кожна з залежностей (4) визначає гістерезисну область (рис. 2) на відповідних стаціонарних залежностях  $T_g(T)$  та  $Y_a(T)$ . Зліва від гістерезисної області розташовані низькотемпературні стаціонарні стани, справа – високотемпературні (каталітичне горіння газів). Для виходу на режим каталітичного горіння за певних умов (температура газової суміші, частка горючого газу), які відповідають гістерезисній області, необхідно здійснити запалювання каталітичної реакції. Це означає, що необхідно збільшити початкову температуру каталізатора (платинового дротику) вище температури запалювання – певного критичного значення, що лежить між точками і та е. Критичні значення початкової температури нитки каталізатору (температури запалювання, рис. 2) лежать в межах  $T_i < T_{i*} < T_e$ , які задовольняють рівняння (3). При цьому критичні значення температури газу та концентрації лежать в інтервалі:

$$T_{ge} < T_{g,i*} < T_{gi}, \quad Y_{ai} < Y_{a,i*} < Y_{ae}.$$

Звертаємо увагу на те, що збільшення концентрації горючого газу в декілька разів практично не впливає на критичне значення початкової температури (рис. 2а). Це пояснюється тим, що запалювання протікає в основному в кінетичному режимі каталітичної реакції, згідно якому критична температура запалювання є слабкою функцією концентрації домішки горючого газу.

Аналіз (5, а)-(5, б) показує, що для  $Se > 1$  можливо тільки один розв'язок, який відповідає

критичним значенням температури згасання і масової частки домішки горючого газу згасання  $Y_{ae}$  при заданій температурі газоповітряної суміші, наприклад,  $T_g = 293$ К. Для цього з (5, б) виразимо дифузійно-кінетичне відношення та діаметр платинового дротику:

$$Se_e = \frac{(T - T_g)E}{RT^2(1 - B_{T*})} - 1, \quad (6)$$

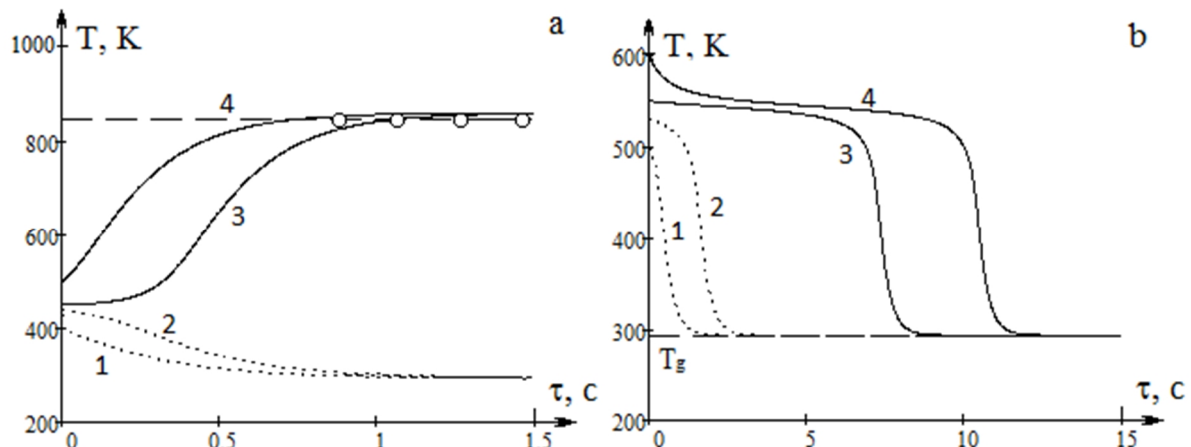
$$d_e = \frac{D_g Sh \rho_g}{k \rho_{gs}} \left( \frac{(T - T_g)E}{RT^2(1 - B_{T*})} - 1 \right), \quad (7)$$

Підставляючи (7) в вираз (5, а), маємо:

$$Y_{a,e} = \frac{c_{p,g} RT^2}{Q_a L e^{1-m} E} \frac{\left( \frac{(T - T_g)E}{RT^2} \right)^2}{\frac{(T - T_g)E}{RT^2} - (1 - B_{T*})} \frac{1}{(1 + \psi_T)}, \quad (8)$$

Проведемо аналіз рис.  $Y_{a,e}(d)$  при критерії Шервуда  $Sh = 0,51$  (рис. 3, а). Видно, що досить значне збільшення діаметру платинової нитки приводить до зменшення  $Y_{a,e}$  і, як наслідок, граничної температури каталітичного горіння  $T_e$  (рис. 3, б). Температура погасання  $T_e$  є граничною температурою каталітичного горіння. Термодифузія додатково зменшує  $Y_{a,e}$  на 10-15 %.

Так, для платинової нитки  $d = 0,1$  мм, що обтікається потоком суміші кімнатної температури з лінійною швидкістю 0.15 м/с маємо значення  $Y_{ae} = 0,104$  %, що відповідає об'ємній частці водню 1,51 %. Це значення узгоджується з експериментальним



**Рис 4.** Залежність температури платинової нитки з часом в газовій суміші температури  $T_g = 293\text{K}$  з домішкою водню при концентрації водню а)  $Y_a = 0,19\%$ , б)  $Y_a = 0,107\%$ . Початкова температура нитки: а)  $T_{b1} = 400\text{ K}$ ,  $T_{b2} = 440\text{ K}$ ,  $T_{b3} = 450\text{ K}$ ,  $T_{b4} = 500\text{ K}$ . б)  $T_{b1} = 500\text{ K}$ ,  $T_{b2} = 530\text{ K}$ ,  $T_{b3} = 550\text{ K}$ ,  $T_{b4} = 600\text{ K}$ .

діапазоном об'ємної частки водню  $0,95\text{-}1,95\%$ , в якій відбувається самопідтримуюче каталітичне горіння при вимкненому струмі [2].

Як видно з (7) та (8), від числа Шервуда і, відповідно, від швидкості потоку залежить лише критичний діаметр каталізатора згідно залежності  $d_e \propto U^{0.305}$ . Саме завдяки збільшенню конвективних тепловтрат критична концентрація домішки водню і температура каталізатора (рис. 3), необхідних для самопідтримуючого каталітичного горіння повільно зростає зі збільшенням швидкості обтікання каталізатора сумішшю.

На рис. 4, а і рис. 4, б представлені часові залежності температури нитки каталізатора при різних концентраціях домішки водню в суміші кімнатної температури для ілюстрації, відповідно, критичних точок запалювання і\* та погасання е (рис. 1). Так при концентрації водню  $Y_a = 0,19\%$  при збільшенні початкової температури вище  $450\text{ K}$  відбувається перехід на каталітичне горіння газоповітряної суміші, причому температура каталітичного горіння не залежить від того, наскільки початкова температура перевищує температуру запалювання. При меншій концентрації водню  $Y_a = 0,107\%$  (що менша на дуже малу величину за критичну концентрацію згасання в суміші кімнатної температури) часові залежності температури нитки також якісно відмінні. При початкових температурах нитки  $T_b > T_e$  (криві 3 і 4) значний час самопідтримується каталітичне горіння, а згодом відбувається самовільний перехід на низькотемпературний режим. При  $T_b < T_e$  (криві 1 і

2) – нитка з часом доволі швидко охолоджується до кімнатної температури. Різний час охолодження нитки до кімнатної температури пояснюється повільною зміною температури нитки поблизу критичної точки погасання (малі значення ефективної швидкості тепловиділення, рис. 1).

## Висновки

Таким чином, отримана система параметричних рівнянь (7) і (8), що описує залежність  $Y_{a,e}$ , вище якої відбувається самопідтримуюче каталітичне горіння газоповітряної суміші, від діаметру платинового дродіку при заданій стаціонарній температурі холодного газоповітряного потоку при виключеному джерелі постійного струму (рис. 3). Треба відмітити, що сила струму запалювання чи температура запалювання газоповітряної суміші практично не змінюється зі зростанням концентрації домішки горючого газу. Використана аналогія Льюїса між переносом тепла і маси більш точно дозволяє знайти критичні концентрації запалювання і самопідтримуючого горіння газоповітряних сумішей з домішками горючого газу.

**Калінчак В.В.** - професор, доктор фізико-математичних наук, завідувач кафедри теплофізики;  
**Черненко О.С.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теплофізики;  
**Софронков О.Н.** – доктор технічних наук, професор кафедри хімії навколишнього середовища;  
**Федоренко А.В.** – старший викладач.

- [1] Д.А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике (Наука, Москва, 1987).
- [2] V.V. Kalinchak, A.S. Chernenko and V.V. Kalugin, Journal of Engineering Physics and Thermophysics 88(3), 737 (2015).
- [3] В.В. Калінчак, О.С. Черненко, О.Н Софронков, А.В. Федоренко, Фізика і хімія твердого тіла 18(1), 52 (2017).

## **Ignition and Self-Supporting Burning of Gas-Air Mixtures with Hydrogen Admixtures on Platinum Wire**

<sup>1</sup>*Odessa I. I. Mechnikov National University, st. Novorossiysk, 2, Odessa, 65082, Ukraine*

<sup>2</sup>*Odessa State Ecological University, street Lviv, 15, Odessa, 65016, Ukraine, [teplophys@onu.edu.ua](mailto:teplophys@onu.edu.ua)*

The proposed work describes analytical identification of hydrogen admixture concentration and catalyst temperatures limit values beyond which catalytic flameless steady combustion of gas-air mixtures at ambient temperature at platinum wires is observed. Effect of gas-air slip velocity upon considered values is shown. Initial platinum wire preheating temperatures required for catalytic ignition are determined.

**Keywords:** metallic oxidation catalysts, wire, hydrogen, heat and mass transfer hysteresis, self-ignition, fade, surface (flameless) combustion.