

В.В. Калінчак, О.С. Черненко, А.В. Федоренко

Гістерезис електричного опору платинової нитки в холодних воднево-повітряних сумішах

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, Одеса, Україна, teplophys@onu.edu.ua

Займання газоподібних горючих сумішей на каталітично активних гарячих твердих поверхнях має численні застосування в багатьох промислових процесах і являє собою складний процес, що має на увазі тісну взаємодію між поверхневими процесами і процесами перенесення в газовій суміші. У даній роботі розглядаються стійкі і критичні стани каталітичного окиснення домішки водню в повітрі на платиновій нитці. Показано, що температура нитки та її опір в залежності від температури навколишньої суміші і концентрації водню мають гістерезисний характер. У середині даної гістерезисної області можливе досягнення режиму каталітичного горіння водню в результаті попереднього нагрівання нитки каталізатора вище певного критичного значення. Отримана залежність граничної концентрації водню від діаметра нитки каталізатора, вище якої спостерігається в холодній газовій суміші самопідтримується каталітичне горіння без протікання електричного струму.

Ключові слова: гістерезис, платиновий дріт, каталізатор, вимушене займання, самопідтримуюче горіння, холодна водень-повітряна суміш.

Подано до редакції 19.08.2020; прийнято до друку 15.09.2020.

Вступ

Використання дротяних сіток, на які нанесені тонкий шар платини або оксиду металу [1-3], має перевагу перед порошковими каталізаторами в першу чергу в зв'язку з простотою видалення їх з зони реакції і непотрібність проведення фільтрації. Їх зручно використовувати при гетерогенному каталізі реакцій окиснення різних газоподібних речовин. При цьому для інтенсифікації каталітичного процесу сітка нагрівається.

Для дослідження гетерогенного окислення горючого газу на одиночному дроті каталізатора її нагрівають електричним струмом [4-5]. При правильному виборі каталізатора можливе виникнення каталітичного займання домішки горючого газу при збільшенні сили нагріваючого струму або температури газової суміші до значень, що перевищують критичні.

Тонку металеву нитку використовують в якості первинного датчика термохімічного газоаналізатора. Його робота заснована на використанні верхнього

високотемпературного режиму гістерезисної залежності температури металеві нитки каталізатора (метали платинової групи) від концентрації домішки горючого газу в газоповітряній суміші при постійному нагріванні електричним струмом і сталій температурі газоповітряного потоку [6]. Верхній стійкий режим характеризується для тонкої нитки лінійною залежністю температури безполум'яного горіння від концентрації домішки горючого газу, коли променистими тепловтратами можна знехтувати [7]. Також можливо і використання лінійної залежності температури безполум'яного горіння від квадрату сили нагріваючого струму або температури газоповітряного потоку при сталій концентрації домішки [8, 9].

В роботах [7-9] звертається увага на гістерезисний характер залежності температури нитки від зовнішніх параметрів системи. Це пов'язано з нелінійністю швидкості хімічного реагування газів від температури. Вивчення характеристик температурного гістерезису, що дозволяє визначати параметри хімічних реакцій, є важливою темою гетерогенного каталізу [10]. Іншим

відомим прикладом є температурний гістерезис при каталітичному окисленні чадного газу та пропану [11].

В роботі [7] експериментально показано що, якщо концентрація домішки горючого газу вище деякого критичного значення концентрації погасання, то після вимкнення електричного струму каталітичне горіння холодної газоповітряної суміші з домішкою водню або аміаку на тонкому платинову дроті стає само підтримуючим. В роботі [12] аналітично знаходяться граничні значення концентрації домішки водню і температури каталізатора, вище яких спостерігається каталітичне безполум'яне само підтримуюче стійке горіння газоповітряних сумішей кімнатної температури на платинових дротиках.

Лінійною залежністю від концентрації домішки може володіти опір металевої нитки каталізатора або різниця потенціалів на кінцях нитки. Це можливо при малості тепловтрат випромінюванням, першому порядку каталітичної реакції по горючому газу та її протікання в дифузійному режимі.

Особливістю гістерезисної залежності температури нитки, наприклад, від температури газової суміші [9], є можливість здійснення каталітичного горіння газів в холодних сумішах в результаті попереднього нагрівання каталізатора. Такий процес називається вимушеним займанням або запалюванням газу, який до цих пір недостатньо вивчений.

Тому метою роботи є аналітичний опис залежності опору металевої нитки каталізатора від концентрації горючого газу і температури газоповітряної суміші. В якості предмету дослідження розглядаються режими каталітичного окислення домішок водню в складі воднево-повітряної суміші (об'ємна частка менше 10%) на тонкій платинової нитки ($d = 0,1$ мм, $L = 108$ мм), ($H_2 + 0.5O_2 \xrightarrow{Pt} H_2O$), підключеної в електричне коло зі стабілізацією сили струму.

I. Вимушене каталітичне займання

Використовуючи аналогію з рівнянням динаміки руху матеріальної точки і аналогію Льюїса між тепло і масоперенесенням, проведемо аналіз стійкості стаціонарних рішень рівняння термодинаміки тонкої металевої нитки [8]:

$$c_p \rho_c \frac{d}{4} \frac{\partial T}{\partial t} = q_{eff}, q_{eff} = q_{ch} + q_j - q_g \quad T(t=0) = T_b, \quad (1)$$

$$q_{ch} = Q_a \rho_{gs} k Y_{a,s} \left(1 + \Psi_T\right), q_j = \frac{4I^2 \eta}{\pi^2 d^3},$$

$$q_g = \beta c_{p,g} \rho_g Le^{-1+m} (T - T_{g0}), Y_{as} = \frac{Y_a}{1 + Se},$$

$$\Psi_T = k_T \frac{T - T_g}{T} = (2 - n) \frac{T - T_g}{T} Le^m [7],$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

$$Se = \frac{k \rho_{gs}}{\beta \rho_g}, \beta = \frac{D_a Sh}{d}, D_a = D_{a0} \left(\frac{T + T_{g0}}{2T_0}\right)^n,$$

$$\rho_{gs} = \rho_{g0} \frac{T_0}{T}, \rho_g = \rho_{g0} \frac{2T_0}{T + T_{g0}},$$

де q_{ch} – питома швидкість хімічного тепловиділення, Вт/м²; q_j – питома потужність джоулевого тепловиділення, Вт/м²; q_g – густина теплового потоку в газову суміш, Вт/м²; Q_a – тепловий ефект реакції, Дж/кг; T_{g0} – температура газоповітряної суміші, К; Y_{as}, Y_a – відносна масова концентрація горючого газу поблизу поверхні нитки і в газоповітряній суміші, Se – дифузійно-кінетичне відношення (відношення зовнішнього дифузійного до кінетичного опору), E – енергія активації, Дж/моль; R – універсальна газова стала, Дж/(моль·К); Ψ_T – поправка на термодифузію; $Le = D_a/a_g$ – число Льюїса.

Збільшення часової похідної температури нитки каталізатора відбувається за рахунок теплового ефекту хімічної реакції та протікання електричного струму в провіднику з ненульовим опором, а зменшення – визначається швидкістю тепловтрат в результаті теплообміну з холодним газоповітряним потоком газом. Променистими тепловтратами можна знехтувати.

Як це зроблено в роботах [7, 9], для розгляду критичних і стійких стаціонарних режимів введемо ефективну температуру навколишнього середовища T_g , до якої прагне з часом температура інертною дроту, що нагрівається джоулевим виділенням тепла, як:

$$T_g = T_{g0} + \frac{q_j}{\beta c_{p,g} \rho_g Le^{-1+m}} = T_{g0} + \frac{4\eta Le^{1-m}}{Sh \pi^2 D_a c_{p,g} \rho_g} \left(\frac{I}{d}\right)^2 \quad (2)$$

Використовуючи (2), з умови стаціонарності температури (1) виразимо температуру газу, як функцію стаціонарної температури каталізатора при сталій концентрації горючого газу в повітрі:

$$T_g = T - \frac{T_Q Y_a}{\left(\frac{1 + Se}{Se} - (2 - n) \frac{T_Q Y_a}{T} Le^m\right)},$$

$$T_Q = \frac{Q_a Le^{1-m}}{c_{p,g}}. \quad (3)$$

Тут другий доданок в знаменнику визначає роль термодифузії легкого горючого компонента.

Опір платинової нитки r_{el} визначається лінійною залежністю від температури:

$$r_{el} = r_{el,0} \left[1 + \Omega(T - T_0)\right] = \frac{4L\eta_0}{\pi d^2} \left[1 + \Omega(T - T_0)\right], \quad (4)$$

де L – довжина нитки каталізатора, η – питомий опір нитки.

Розрахунки проводилися при наступних параметрах: $E = 55$ кДж/моль, $k_0 = 0,8 \cdot 10^6$ м/с, $Q_a = 120,9$ МДж/кгH₂, $D_{a0} = 0,6 \cdot 10^{-4}$ м²/с, $m = 0,33$, $n = 1,82, Sh = 0,51$ ($U = 0,15$ м/с), $T_0 = 273$ К,

$$\rho_{g0} = 1,293 \text{ кг/м}^3, c_g = 1005 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)},$$

$$\Omega = 39,3 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}, \eta_0 = 9,81 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}.$$

На рис. 1а представлена параметрична залежність (3) - (4) ефективної температури газу від опору нитки. Видно, що для виходу на режим каталітичного горіння газоповітряної суміші на нитки кімнатної температури є два якісно різних шляхи:

1. Підвищення ефективної температури суміші (безпосереднє нагрівання суміші або нагрів електричним струмом) вище температури її самозаймання $T_g > T_{gi}$. У цьому випадку підвищення температури нитки каталізатора відбувається спонтанно. При температурі самозаймання T_{gi} характерно перебіг хімічної реакції в кінетичній області [7, 9]. У цьому випадку величина T_{gi} слабо залежить від діаметра дроту [9]. Тому, як слідує із (2), 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 (рис. 2). 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 і) і згасання (точка е) (рис. 1а, великий пунктир) і задовольняють рівнянню (3).

Припинення каталітичного горіння відбувається при зменшенні температури каталітичного горіння до температури погасання (рис. 1а, точка е, крива 1) або в результаті зниження температури суміші ($T_g < T_{ge}$), або при зниженні концентрації домішки горючого газу (рис. 1б). При високих концентраціях домішки горючого газу стійке каталітичне горіння зберігається при зниженні температури суміші до

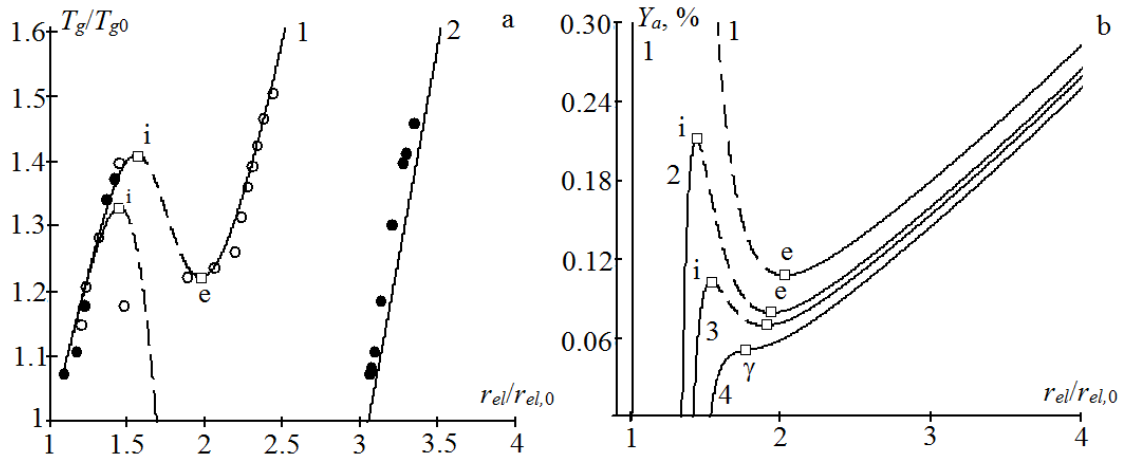


Рис. 1а. Залежність безрозмірної температури воднево-повітряної суміші від стаціонарного опору нитки каталізатора. Концентрація водню Y_a : 1) 0.09%, 2) 0.19%. Діаметр нити 100 мкм, $Sh = 0.51$.

Розрахунок по (3) і (4).

Рис. 1б. Залежність концентрації домішки водню від стаціонарного опору нитки каталізатора. Температура газоповітряної суміші T_g : 1) 293 К, 2) 360 К, 3) 380 К, 4) 410 К. Розрахунок по (4) і (5).

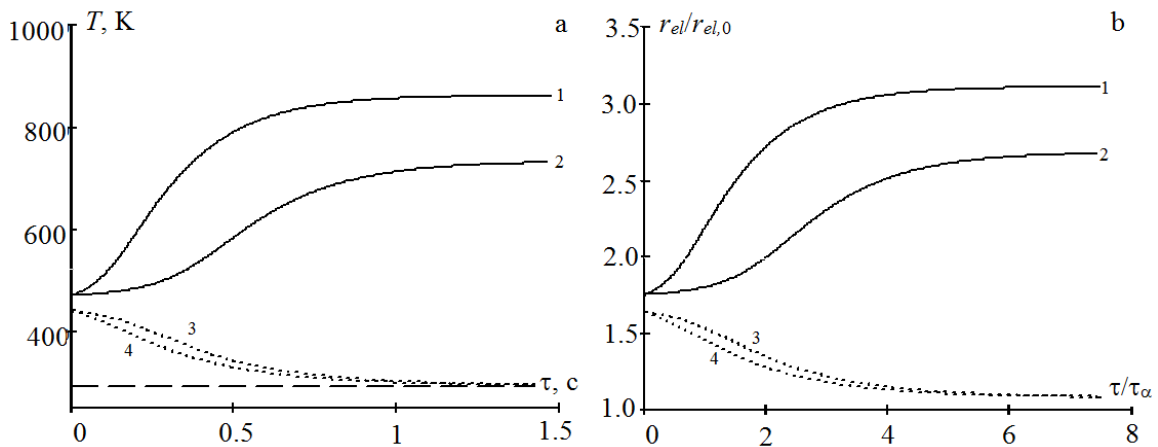


Рис. 2. Часові залежності а) температури нитки каталізатора з часом і б) відносного опору нитки діаметром 100 мкм в газовій суміші температури 293К з домішкою водню: $Y_{a1} = Y_{a3} = 0.19\%$, $Y_{a2} = Y_{a4} = 0.15\%$.

Початкова температура нитки: $T_{b1} = T_{b2} = 470 \text{ К}$, $T_{b3} = T_{b4} = 440 \text{ К}$. Характерний час:

$$\tau_a = c_c \rho_c d / (4\beta c_{pg} \rho_g L e^{-1+m})$$

кімнатної температури, що рівносильне відключенню електричного струму через нитку (рис. 1а, крива 2).

Залежність концентрації горючого газу від стаціонарної температури каталізатора визначимо з умови стаціонарності температури (1) і представимо у вигляді

$$Y_a = \frac{Sh}{d} \frac{D_a \rho_g}{(1 + \psi_T) \rho_{gs} k_0} (1 + Se) \frac{(T - T_g)}{T_0} \exp\left(\frac{E}{RT}\right). \quad (5)$$

З рис. 1b видно, що критичне значення концентрації домішки, необхідне для каталітичного самозаймання Y_{ai} , сильно залежить від ефективної температури газової суміші. 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.

З рис. 1 бачимо, що опір (i , отже, температура) нитки в режимі каталітичного горіння практично лінійно збільшується зі зростанням концентрації нитки і ефективної температури газоповітряної суміші.

Реалізація вимушеного каталітичного займання (запалювання) нитки проілюстровано на рис. 2. Каталітичне горіння можливе при підвищенні початкової температури нитки вище критичної позначки. Звертаємо увагу на те, що збільшення концентрації горючого газу в кілька разів практично не впливає на критичне значення початкової температури і опору нитки (рис. 2). Це пояснюється тим, що запалювання протікає в основному в

кінетичному режимі каталітичної реакції, згідно з яким критична температура запалювання є слабкою функцією концентрації домішки горючого газу.

Попередній нагрів металевого дроту до потрібної температури можливий при імпульсному індукційному або лазерному нагріванні.

II. Самопідтримуюче каталітичне горіння

На рис. 1 крива 2 відповідає випадку самопідтримуючого каталітичного горіння домішки водню. Так для холодної суміші з температурою $T_g = 293$ К і даної концентрації водню існує стійкий стан каталітичного горіння.

Найменшою концентрацією горючого газу Y_{ae} , при якій ще буде спостерігатися самопідтримуюче каталітичне горіння, відповідає випадку рівності температури навколишнього газової суміші і температури мінімуму T_{ge} на залежності $T_g(T)$. При цьому температура відповідає мінімальній температурі само підтримуючого каталітичного горіння.

Критичні значення концентрації $Y_{ai,e}$ і температури газоповітряної суміші $T_{gi,e}$ неважко отримати [8, 9] з умови екстремумів на залежностях $T_g(T)$ (при сталих d, Y_a, Sh) або $Y_a(T)$ (при сталих d, T_g, Sh) і представити в параметричному вигляді:

$$\left\{ \begin{aligned} Y_a|_{i,e} &= \frac{c_{p,g} RT^2}{Q_a Le^{1-m} E} \frac{Sh \cdot D_a \cdot \rho_g}{d \cdot k_0 \cdot \rho_{gs}} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \cdot (1 + Se)^2 \frac{(1 - B_T)}{(1 + \psi_T)}, & (6a) \\ T_g|_{i,e} &= T - \frac{RT^2}{E} (1 + Se)(1 - B_T). & (6b) \end{aligned} \right.$$

де $B_T = \frac{\psi_T}{1 + \psi_T} \frac{T_0}{T}$ – поправка на термодифузію.

Потрібні параметри критичної точки каталітичного погасання в основному характеризуються умовою $Se > 1$. З рівняння (6b) знайдемо критичні значення дифузійно-кінетичне відношення та діаметр нитки:

$$Se_e = \frac{(T - T_g) E}{RT^2 (1 - B_T)} - 1, \quad (7)$$

$$d_e = \frac{D_g Sh \rho_g}{k \rho_{gs}} \left(\frac{(T - T_g) E}{RT^2 (1 - B_T)} - 1 \right). \quad (8)$$

Підставляючи (7) в вираз (6a), маємо рівняння для отримання критичної концентрації погасання $Y_{ae}(T)$:

$$Y_{ae} = \frac{c_{p,g} RT^2}{Q_a Le^{1-m} E} \cdot \frac{\left(\frac{(T - T_g) E}{RT^2} \right)^2}{\frac{(T - T_g) E}{RT^2} - (1 - B_T)} \frac{1}{(1 + \psi_T)}, \quad (9)$$

Рівняння (8) і (9) складають систему параметричних рівнянь (параметр - температура каталізатора). Для заданої температури газоповітряної суміші з домішкою водню ($T_g = 293$ К і $Sh = 0,51$) рішення системи представлено на рис.3. Рішення системи параметричних рівнянь (4) і (8) представлено на рис. 3b.

Отримані залежності поділяють дві області: область само підтримуючого каталітичного горіння газів (II) і його відсутності (I) в холодній газоповітряної суміші.

Видно, що збільшення діаметра платинової нитки в практично важливому діапазоні значень призводить

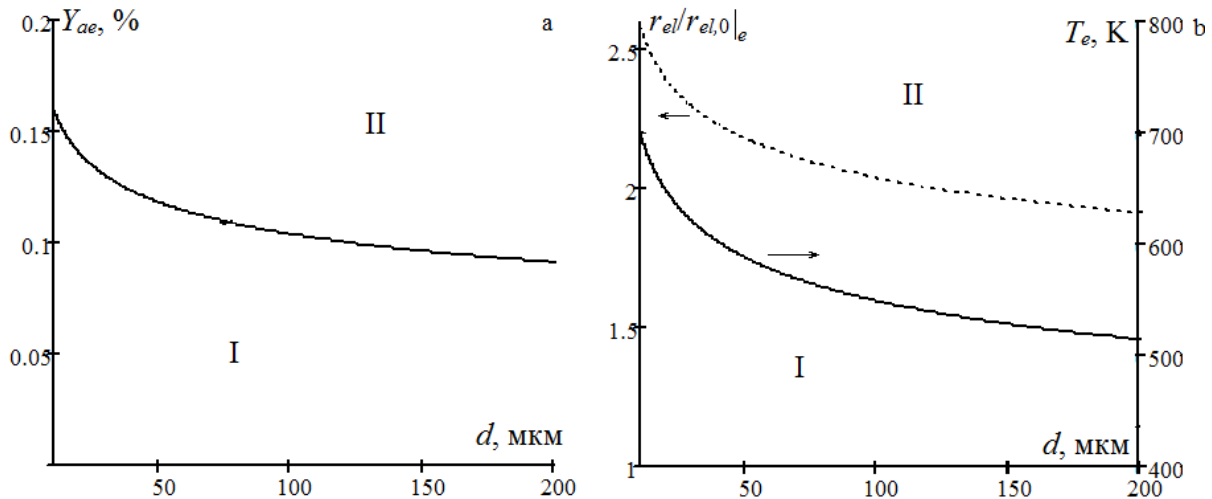


Рис. 3. Залежність а) критичної концентрації погасання $Y_{a,e}$ (а), б) відносного опору і критичної температури погасання, більше яких відбувається стійке безполум'яне горіння при вимкненому нагріванні електричним струмом, від діаметра платинової нитки при кімнатній температурі воднево-повітряної суміші (293 К), I – відсутність самопідтримуючого каталітичного горіння, II – область стійкого безполум'яного каталітичного горіння.

до значного зменшення Y_{ae} і, як наслідок, граничної температури каталітичного горіння T_e і, отже, опору нитки каталізатора (рис. 3б). Так, для платинової нитки $d = 0,1$ мм маємо значення концентрації водню $Y_{ae} = 0,104$ %, яке відповідає об'ємної частини водню 1,51 %.

Висновки

Отримано залежності стаціонарного опору платинової нитки каталізатора від температури газоповітряної суміші і концентрації домішки горючого газу, що проявляють гістерезисний характер.

Запропоновано залежність концентрації домішки горючого газу від розміру нитки каталізатора, яка дозволяє прогнозувати нижню межу області самопідтримки каталітичного горіння по концентрації домішки горючого газу в холодній

газоповітряній суміші. Показано, що реалізація такого режиму можливе в результаті каталітичного вимушеного займання шляхом імпульсного попереднього розігріву нитки вище температури запалювання. Перевагою є невеликі теплові витрати на нагрівання каталізатора на початковому етапі.

Аналогічні результати при правильному виборі каталізатора можна отримати при розгляді реакцій окиснення монооксиду вуглецю, вуглеводнів (метану, бензолу, пропану, бутану), синтезу аміаку з азоту і водню.

Калінчак В.В. – д.ф.-м.н., професор кафедри загальної фізики та фізики теплоенергетичних і хімічних процесів

Черненко О.С. – к.ф.-м.н., доцент кафедри загальної фізики та фізики теплоенергетичних і хімічних процесів

Федоренко А.В. – аспірант кафедри загальної фізики та фізики теплоенергетичних і хімічних процесів.

- [1] S.P.Preez, D.R.Jones, D.G.Bessarabov, A.Falch, Quaresma C. Mota das Neves, C.W. Dunnill, International Journal of Hydrogen Energy 44(49), 27094 (2019) (<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.168>).
- [2] Ying Ma, Min Chen, Cui Song, Xiaoming Zheng, Acta Physico-Chimica Sinica 24(7), 1132 (2008) ([https://doi.org/10.1016/S1872-1508\(08\)60047-9](https://doi.org/10.1016/S1872-1508(08)60047-9)).
- [3] P.Brussino, M.S.Gross, E.D.Banús, M.A. Ulla, Chemical Engineering and Processing - Process Intensification 146, 107686 (2019) (<https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107686>).
- [4] C.Trevino, F.J. Higuera and A.Linan, Proceedings of the Combustion Institute 29, 981 (2002). ([https://doi.org/10.1016/S1540-7489\(02\)80124-9](https://doi.org/10.1016/S1540-7489(02)80124-9)).
- [5] Mitu Maria, Razus Domnina, Oancea Dumitru, Revista de Chimie (Bucharest) 69(4), 870 (2018) (<https://doi.org/10.37358/RC.18.4.6218>).
- [6] Liqun Wu, Ting Zhang, Hongcheng Wang, Chengxin Tang and Linan Zhang, Micromachines 10(1), 71 (2019) (<https://doi.org/10.3390/mi10010071>).
- [7] Д.А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике (Наука, Москва, 1987).
- [8] V.V.Kalinchak, A.S. Chernenko, A.N. Sofronkov, A.V. Fedorenko, Physics and chemistry of solid state 18(1), 52 (2017) (<https://doi.org/10.15330/pcss.18.1.52-57>).

- [9] V.V. Kalinchak, A.S. Chernenko and V.V. Kalugin, Journal of Engineering Physics and Thermophysics 87(2), 325 (2014) (<https://doi.org/10.1007/s10891-015-1244-0>).
- [10] R.M. Soubaihi, K.M. Saoud and J. Dutta, Catalysts 8(12), 660 (2018) (<https://doi.org/10.3390/catal8120660>).
- [11] A. Abedi, R. Hayes, M. Votsmeier and W.S. Epling, Catal Lett. 142, 930 (2012) (<https://doi.org/10.1007/s10562-012-0861-x>).
- [12] V.V.Kalinchak, A.S. Chernenko, A.N.Sofronkov, A.V. Fedorenko, Physics and chemistry of solid state 18(4), 449 (2017) (<https://doi.org/10.15330/pcss.18.4.449-454>).

V. V. Kalinchak, O. S. Chernenko A. V. Fedorenko

Electric Resistance Hysteresis of Platinum Filament in Cold Air/Hydrogen Mixtures

Odessa I. I. Mechnykov National University, Odessa, Ukraine, teplophys@onu.edu.ua

Ignition of gaseous combustible mixtures on catalytically active hot solid surfaces has numerous applications in many industrial processes and is a complex process that involves close interaction between surface processes and transfer processes in the gas mixture. In this paper, stable and critical states catalytic oxidation of hydrogen impurities in air on a platinum filament are considered. It is shown that filament temperature and its resistance depending on the mixture temperature and hydrogen concentration are of the hysteresis features. Within this hysteresis region, it is possible to achieve the catalytic combustion mode of hydrogen as a result preheating the catalyst filament above a certain critical value. The dependence of the limiting hydrogen's concentration on catalyst filament's diameter, above which is observed in the cold gas mixture self-sustaining catalytic combustion without electric current.

Keywords: hysteresis, platinum wire, catalyst, force dignition, self-sustaining combustion, cold hydrogen-air mixture.