# ТЕПЛОМАССООБМЕН

УДК 536.46: 662.612

# В. В. Калинчак, Е. Р. Зямилев, А. Н. Софронков, Ю. Б. Заднипряный

# Высокотемпературные и гистерезисные режимы окисления аммиака на платиновой проволоке

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова Университет Ополе, Польша

**В**ыявлен механизм высокотемпературных и гистерезисных режимов тепломассообмена и гетерогенно-каталитических реакций окисления аммиака на платиновой проволоке в зависимости от силы тока и концентрации аммиака в воздухе. Установлено, что в высокотемпературном режиме её температура и напряжение на ней, определяется тепловыделением в результате химической реакции

$$NH_3 + \frac{5}{4}O_2 \rightarrow NO + \frac{3}{2}H_2O$$

#### 1. Введение

Актуальной проблемой в наше время является разработка надежных методов определения малых содержаний горючих газообразных веществ в воздухе. К таким методам относятся термохимические, основанные на определении и использовании мощности химического тепловыделения или температуры катализатора в зависимости от концентрации горючего вещества в воздухе. Важным также является проблема каталитического окисления аммиака, являющегося продуктом гниения органических отходов на свалках. Для разработки оптимальных режимов работы термохимических газоанализаторов и установок аэрозольного катализа, необходима детальная информация о механизме взаимовлияния кинетики гетерогенно–каталитических реакций окисления аммиака и тепломассообмена катализатора с газовой смесью.

Недостаточно изучен вопрос об устойчивых высокотемпературных и двузначных гистерезисных режимах кинетики гетерогенно-каталитической реакции окисления аммиака и тепломассообмена катализатора (платина) с воздушно-аммиачной смесью при малых содержаниях аммиака.

Известно, что окисление аммиака может происходить с образованием

© В. В. Калинчак, Е. Р. Зямилев, А. Н. Софронков, Ю. Б. Заднипряный, 2004

окиси азота. Реакция окисления аммиака в воздухе на платиновой нити катализатора может идти согласно уравнению [1]:

$$NH_3 + \frac{5}{4} \cdot O_2 \rightarrow NO + \frac{3}{2} \cdot H_2O$$
 (I)

Тепловой эффект реакции (I), рассчитанный на единицу массы, равен

$$Q_{NH_3} = 13.3 \cdot 10^6 \frac{\mu \mathcal{H}}{\kappa c NH_3}$$

Возможно более полное окисление аммиака с большим тепловым эффектом:

$$NH_3 + \frac{3}{4} \cdot O_2 = \frac{1}{2} \cdot N_2 + \frac{3}{2} \cdot H_2 O$$
(II)

Тепловой эффект реакции (II), рассчитанный на единицу массы, равен

$$Q_{NH_3} = 18.62 \cdot 10^6 \frac{\beta \omega}{\kappa c N H_3}$$
 [2].

Вопросы о механизме высокотемпературного гетерогенного окисления NH<sub>3</sub> на поверхности твердого катализатора и о теплообмене излучением проволоки катализатора со стенками реакционной установки до сих пор изучены недостаточно [3].

Целью данной работы являлось выявление механизма высокотемпературных и гистерезисных режимов тепломассопереноса и кинетики гетерогенно-каталитических реакций на платиновой проволоке, а так же предположение схемы химической реакции, по которой идет окисление аммиака на платиновой проволоке и выяснение роли теплообмена излучением.

## 2. Нестационарный тепломассоперенос и кинетика гетерогенно-каталитических реакций на поверхности проволочки (катализатор).

Пусть на поверхности твердого катализатора протекает гетерогенно-каталитическая окислительная реакция:

$$v_1A_1(gas) + v_2A_2(gas) \xrightarrow{c(solid)} v_3A_3(gas)$$
.

Плотность мощности химического тепловыделения определяется тепловым эффектом  $Q_a$  реакции и прямопропорциональна скорости химической реакции  $W_a$ ,

$$q_{ch}\left(T, \ C_{a}\right) = Q_{a} \cdot W_{a}\left(T, \ C_{a}\right), \tag{1}$$

где  $Q_a$  — тепловой эффект реакции,  $\frac{\mathcal{Д}\mathcal{H}}{\kappa r}$ ;  $W_a$  — скорость химической реак-

ции по активному компоненту,  $\frac{\kappa^2}{M^2 c}$ ;  $C_a$  — относительная массовая концентрация активного компонента (активным компонентом является аммиак),  $q_{ch}$  — плотность мощности химического тепловыделения,  $\frac{Bm}{M^2}$ .

Скорость гетерогенной реакции по активному компоненту, находящемуся в недостатке, прямопропорциональна относительной массовой концентрации активного компонента (закон действующих масс):

$$W_a(T, C_a) = k(T) \cdot \rho_{gs}(T) \cdot C_{as}.$$
<sup>(2)</sup>

Константа скорости химической реакции увеличивается с ростом температуры по закону Аррениуса

$$k(T) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right).$$
(3)

Здесь k,  $k_0$  — соответственно константа скорости химической реакции и предэкспоненциальный множитель,  $\frac{M}{c}$ ; E — энергия активации,  $\frac{\mathcal{Д}\mathcal{K}}{MOЛb}$ ; R = 8,31 — универсальная газовая постоянная,  $\frac{\mathcal{Д}\mathcal{K}}{MOЛb}$ ; T — температу-

ра поверхности катализатора, К.

Плотность газовой смеси в (3) берется при температуре катализатора

$$\rho_{gs}\left(T\right) = \rho_{g0}\left(\frac{T_0}{T}\right) \cdot \frac{P}{P_0}$$

 $\rho_{gs}$ ,  $\rho_{g0}$  — плотность газовой смеси  $\frac{\kappa^2}{M^3}$ ; *P* — давление газовой смеси, *Па*,

при  $T_0 = 273, 15K, P_0 = 1.013 \cdot 10^5 \Pi a$ .

Выражение для плотности массового потока активного компонента молекулярно-конвективным путем и путем термодиффузии на поверхности нити катализатора представим в виде:

$$j_{a} = \beta_{a} \cdot \rho_{g} \left( \left( C_{a} - C_{as} \right) + \frac{k_{T}}{T_{*}} \left( T - T_{g} \right) \cdot Lu^{m} \cdot \frac{M_{a}}{M_{g}} \right),$$
  
$$\rho_{g} = \rho_{g0} \cdot \left( \frac{T_{0}}{T_{*}} \right) \cdot \frac{P}{P_{0}}, \quad \beta_{a} = \frac{D_{a} \cdot Sh}{d}, \quad D_{a} = D_{0} \left( \frac{T_{*}}{T_{0}} \right)^{n} \cdot \frac{P_{0}}{P},$$

$$Lu = \frac{D_a}{a_a}, T_* = \frac{T + T_g}{2}$$
 [4, 8]

где d — диаметр нити катализатора, m;  $V_g$  — кинематическая вязкость газа,  $\frac{M^2}{c}$ ;  $a_g$  — коэффициент температуропроводности,  $\frac{M^2}{c}$ ;  $\beta_a$  — ко-

эффициент массообмена,  $\frac{M}{c}$ ;  $M_a$  — молярная масса активного компонен-

та,  $\frac{\kappa^2}{MOЛb}$ ;  $M_g$  — молярная масса газа,  $\frac{\kappa^2}{MOЛb}$ ;  $D_a$ ,  $D_0$  — соответственно коэффициент диффузии при  $T_*$  и  $T_0$ , Lu — критерий Льюиса,  $k_T$  — термодиффузионное соотношение; Sh — критерий Шервуда.

Определим поверхностную относительную массовую концентрацию активного компонента. Для этого скорость химической реакции, протекающей на поверхности проволоки, приравняем плотности массового потока активного компонента, поступающего к этой поверхности:

$$W_a = j_a$$

Используя (3) и (5) получим уравнение относительно  $C_{as}$  в виде:

$$k \cdot \rho_{gs} \cdot C_{as} = \beta_a \cdot \rho_g \left( \left( C_a - C_{as} \right) + \frac{k_T}{T_*} \left( T - T_g \right) \cdot Lu^m \cdot \frac{M_a}{M_g} \right).$$
(4)

Решение уравнения (5) представим в виде:

$$C_{as} = (C_a + \Delta C_a) \left( 1 + \frac{k \cdot \rho_{gs}}{\beta_a \cdot \rho_g} \right) = (C_{ag} + \Delta C_a) \cdot (1 + Se_s)^{-1},$$
(5)

где  $Se_{\beta,k}$  — число Семенова, которое называется диффузионно-кинетическим отношением,

$$Se_{\beta.k} = \frac{k \cdot \rho_{gs}}{\beta_a \cdot \rho_g}.$$

Подставляя  $C_{as}$  из (6) в (2), затем в (1), получим плотность химического тепловыделения в результате протекания гетерогенной каталитической реакции на поверхности нити катализатора:

$$q_{ch} = Q_a \cdot k \cdot \rho_{gs} \left( C_a + \Delta C_a \right) \left( Se_s + 1 \right)^{-1}.$$
(6)

Температура катализатора в зависимости от времени в общем виде, определяется из решения задач теплопроводности, диффузии и химической кинетики.

Градиентом температуры по поперечному сечению нити катализатора можно пренебречь, так как оценка критерия Bio дает Bio<1. В этом случае увеличение температуры проволочки катализатора с течением времени определяется суммой плотности химического и джоулева тепловыделения. Уменьшение происходит в результате теплоотдачи окружающим телам (газу и стенкам реакционной установки). Пренебрегая распределением температуры по длине проволоки и по ее сечению, представим уравнение теплового баланса данной проволоки в виде:

$$\frac{1}{4}c_c\rho_c d\frac{dT}{dt} = q_{ef} ,$$
  
$$T(t=0) = T_b , \ q_{ef} = q_{ch} - q_h , \qquad (7)$$

где  $c_c$  — удельная теплоемкость нити катализатора,  $\frac{\mathcal{A}\mathcal{K}}{\kappa c \cdot K}$ ;  $\rho_c$  — плот-

ность нити катализатора,  $\frac{\kappa^2}{M^3}$ ; d — диаметр нити катализатора, M;  $q_{ef}$  —

эффективная плотность мощности,  $\frac{Bm}{M^2}$ ;  $q_h$  — эффективная плотность теплового потока, включающая различные механизмы теплоотвода и подогрев катализатора за счет джоулева тепловыделения,  $\frac{Bm}{M^2}$ . Формально суммарную плотность теплового потока определим выражением:

$$q_h = q_g + q_w + q_l - q_J, \qquad (8)$$

где  $q_g$  — плотность теплового потока, характеризующая теплообмен с газом,  $\frac{Bm}{M^2}$ ;  $q_w$  — плотность теплового потока, характеризующая теплооб-

мен со стенками реакционной установки,  $\frac{Bm}{M^2}$ .

Определим слагаемые входящие в (9). С учетом диффузионной теплопроводности выражение для  $q_g$  представляет закон Ньютона-Рихмана в виде:

$$q_g = \alpha \cdot (T - T_g) + \frac{P}{C_*} \cdot k_T \cdot \beta_a \cdot (C_a - C_{aS}),$$

 $\alpha = \frac{\lambda_g N u}{d}$  — коэффициент теплообмена нити катализатора с газом,  $\frac{Bm}{m^2 K};$ 

 $C_* = \frac{C_a + C_{as}}{2}$  — среднеарифметическое значение концентрации, Nu — критерий Нуссельта. Как показывают оценки, вклад диффузионной теплопроводности мал. Поэтому в дальнейшем пренебрежем ее влиянием, будем использовать для  $q_g$  классическое выражение:

$$q_g = \alpha \cdot (T - T_g) = \frac{\lambda_g \cdot Nu}{d} \cdot (T - T_g) .$$
<sup>(9)</sup>

Второе слагаемое в (8) характеризует плотность теплового потока излучением, описываемое совместными законами Кирхгофа и Стефана–Больцмана:

$$q_W = \varepsilon \cdot \sigma \cdot \left(T^4 - T_W^4\right),\tag{10}$$

где  $\varepsilon$  — интегральный коэффициент излучательной способности платины;

 $\sigma = 5,67 \ 10^{-8}$  — постоянная Стефана–Больцмана,  $\frac{Bm}{m^2 K^4}$ ;

 $T_w$  — температура стенок реакционной установки, *К*. Коэффициент черноты  $\varepsilon$  для платины меняется в интервале  $\varepsilon = 0.07 \div 0.18$  при изменении температуры *T*=473 ÷ 1648 *K* [5, 6].

В табл. 1 и 2 приведены значения силы тока, температуры, критерия Семенова и плотностей тепловыделения в критических точках. Из таблиц видно, что значение теплообмена излучением катализатора со стенками реакционной установки значительно меньше, чем теплообмен с газом, плотность мощности джоулева и химического тепловыделения. Следовательно, в формуле (8) и в дальнейших расчетах значением  $q_W$  можно пренебречь.

Таблица 1

| $C_{ap} = 3,1\%$ | I,A  | T,K | $q_{W}, Bm/_{M^2}$ | $q_{j}, Bm/_{M^{2}}$ | $q_g, Bm/_{M^2}$ | $q_{ch}, Bm/_{M^2}$ | Se   |
|------------------|------|-----|--------------------|----------------------|------------------|---------------------|------|
| i                | 0.67 | 459 | 315                | 30800                | 33850            | 3369                | 0.07 |
| e                | 0.27 | 543 | 677                | 5861                 | 55870            | 50690               | 16   |

Таблица 2

| $C_{ap} = 5,2\%$ | I, A | T,K | $q_{W}, \frac{Bm}{M^2}$ | $q_{j}, Bm/_{M^{2}}$ | $q_g, Bm/_{M^2}$ | $q_{ch}, \frac{Bm}{M^2}$ | Se   |
|------------------|------|-----|-------------------------|----------------------|------------------|--------------------------|------|
| i                | 0.66 | 435 | 242                     | 27780                | 28050            | 504                      | 0.01 |
| e                | -    | -   | _                       | _                    | _                | _                        | -    |

Графический анализ показал, что роль теплообмена излучением незначительна, и, поэтому, в дальнейших расчетах этим слагаемым можно пренебречь.

Плотность теплового потока, отводимого через концы нити катализатора  $q_l$ , определим его приближенно как:

$$q_l = \frac{3 \lambda_c \left(T - T_g\right)}{L} \left(\frac{d}{L}\right),\tag{11}$$

где  $\lambda_c$  — коэффициент теплопроводности нити катализатора,  $\frac{Bm}{MK}$ , L — длина проволоки, M.

Плотность джоулева тепловыделения в результате нагрева нити катализатора электрическим током:

$$q_j = \frac{P}{\pi \cdot d \cdot L},\tag{12}$$

где  $P = I^2 \cdot R_{el}(T)$  — мощность электрического тока, Bm; I — сила тока протекающего по нити катализатора, A.

$$R_{el}(T) = \frac{4L}{\pi \cdot d^2} \cdot \eta(T), \qquad (13)$$

$$\eta(T) = \eta_0 \left[ 1 + \Omega(T - T_o) \right], \tag{14}$$

где  $R_{el}(T)$  — электрическое сопротивление нити катализатора,  $O_{M}$ ,  $\eta$  — удельное сопротивление,  $O_{M} \cdot M$ ,  $\eta_{0}$  — удельное сопротивление при  $T_{o}$ ,  $\Omega$  — температурный коэффициент,  $K^{-1}$ .

## 3. Анализ стационарных состояний и их устойчивости

Условие стационарности представляется в виде зависимости силы тока I, определяющей высокотемпературные и гистерезисные режимы ТМО, от стационарной температуры платиновой проволоки при постоянной концентрации аммиака ( $C_a$ ) в воздухе (рис.1(a, b)).

Исследуем зависимость I(T) при C<sub>a</sub>=const. Из условия стационарности  $q_{ef} = 0$  имеем:

$$I^{2}(T) = \frac{\pi^{2} \cdot d^{3}}{4\eta(T)} \cdot \left[ \frac{\lambda_{g}(T) \cdot Nu}{d} \cdot (T - T_{g}) + q_{W}(T) - q_{chm}(T) \cdot \frac{C_{ap}}{100} \cdot \frac{M_{g}}{M_{a}} \right], \quad (15)$$

где

$$q_{chm}(T) = Q_a \cdot \rho_{g.s}(T) \cdot k(T) \cdot (1 + Y_{td}) \cdot (1 + Se(T))^{-1},$$
(16)

$$k(T) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right), \quad Se(T) = \frac{k(T) \cdot \rho_{gs}(T)}{\beta(T) \cdot \rho_g(T)}, \quad Y_{td} = \frac{\Delta C_a}{C_{ag}},$$
$$Nu = Sh = 1.18 \left(Gr, \Pr\right)^{0.125}, \quad Gr = \frac{gd^3}{v^2} \cdot \frac{\left(T - T_g\right)}{T_0}, \quad \Pr = \frac{v_g}{a_g}.$$

Где  $C_{ap}$  — процентная молярная концентрация активного компонента (аммиака),  $V_g$  — коэффициент кинематической вязкости газовой смеси,  $\frac{M^2}{c}$ .

Для аммиака Y<sub>td</sub>=0.

Зависимости  $q_{ef}(T)$ , I(T) анализировались для воздушно-аммиачных смесей с малым количеством аммиака. Расчеты проводились при следующих параметрах:

1) Физические свойства сухого воздуха определяются выражениями [6]:

$$\rho_{g} = \rho_{g0} \left( \frac{T_{0}}{T} \right) \cdot \left( \frac{P}{P_{0}} \right), \ c_{g} = c_{g0} + 0.18 \left( T_{*} - T_{0} \right), \ \lambda_{g} = \lambda_{g0} \left( \frac{T_{*}}{T_{0}} \right)^{0.82}$$

где  $\rho_{g0}$ ,  $c_{g0}$ ,  $\lambda_{g0}$  — значения плотности, теплоемкости, коэффициента теплопроводности газа при температуре газовой смеси  $T_0 = 273,15$  К и давлении  $P_0 = 1$ атм.

$$\rho_{g,0} = 1.293 \frac{\kappa^2}{M^3}; c_{g,0} = 1005 \frac{\mathcal{A}\mathcal{H}}{\kappa^2 \cdot K}; \lambda_{g,0} = 0.024 \frac{Bm}{M \cdot K};$$
для сухого воз-

духа;

2)  $D_{a,0} = 0.188 \cdot 10^{-4} \frac{M^2}{c}$  — коэффициент диффузии аммиака в воздухе; 3)  $E = 139000 \frac{Дж}{MOЛb}$ ,  $k_0 = 13, 3 \cdot 10^{13} \frac{M}{c}$ ;

4) 
$$Q_a = 13.3 \cdot 10^6 \frac{\square \mathcal{H}}{\kappa c N H_3}$$
 для реакции  $NH_3 + \frac{5}{4} \cdot O_2 \rightarrow NO + \frac{3}{2} \cdot H_2O$   
 $Q_a = 18.62 \cdot 10^6 \frac{\square \mathcal{H}}{\kappa c N H_3}$  для реакции  $NH_3 + \frac{3}{4} \cdot O_2 \rightarrow \frac{1}{2} \cdot N_2 + \frac{3}{2} \cdot H_2O$ ;  
5)  $\eta_0 = 9.81 \cdot 10^{-8} O_M \cdot M$ ,  $\Omega = 39.27 \cdot 10^{-4} K^{-1}$ ;  
6)  $L = 10.8 \cdot 10^{-3} M$ ,  $d = 10^{-4} M$ .

Из условия стационарности:  $q_{ef}(T,I) = 0$ , докажем, что максимум функции I(T), характеризует критический переход на высокотемпературный режим, а минимум I(T) — на режим низкотемпературного окисления. Пусть стационарные состояния образуются в результате изменения I, что приводит к изменению температуры катализатора.

Совокупность этих стационарных состояний описывается дифференциальным уравнением

$$\frac{\partial q_{ef}}{\partial T}\partial T + \frac{\partial q_{ef}}{\partial I}\partial I = 0.$$
(17)

Выделим из этих состояний неустойчивые, которые определяются касанием кривой  $q_{e\!f}(T)$  и оси, на которой  $q_{e\!f}(T) = 0$  (рис. 1 (a)):

$$q_{ef} = 0, \ \left. \frac{\partial q_{ef}}{\partial T} \right|_{i,e} = 0, \ \left. \frac{\partial^2 q_{ef}}{\partial T^2} \right|_i > 0, \ \left. \frac{\partial^2 q_{ef}}{\partial T^2} \right|_e > 0.$$
(18)

Разделим (18) на  $\partial T$ , в результате получим

$$\frac{\partial q_{ef}}{\partial T} = -\frac{\partial q_{ef}}{\partial I} \cdot \frac{\partial I}{\partial T}, \qquad (19)$$

где  $\frac{\partial q_{ef}}{\partial I} = \frac{8 \cdot I \cdot \eta(T)}{\pi^2 \cdot d^3}$ 

Так как  $\frac{\partial q_{ef}}{\partial I} \neq 0$  и  $\frac{\partial q_{ef}}{\partial T} = 0$  то из (20) следует, что функция I(T) в точке і имеет максимум и в точке **е** — минимум, то есть

$$\left. \frac{\partial I}{\partial T} \right|_{i,e} = 0$$
 при  $C_a = const$ .

Используя (19) и (20) нетрудно доказать, что

$$\frac{\partial^2 I}{\partial T^2} \bigg|_{t} < 0 \qquad \frac{\partial^2 I}{\partial T^2} \bigg|_{t} > 0,$$

то есть т. і характеризует зажигание, а т. е — потухание.



Рис. 1 (а). Зависимость  $q_{ef}(T)$  при Ca = 3.1%— — —  $I_i=0,68~A$ , т. і — точка зажигания,  $T_{bur}$  — температура горения. — — —  $I_e=0,27~A$ , т. е — точка потухания,  $T_{ox}$  — температура окисления. (b) Зависимость  $q_{ef}(T)$  при I = 0.47A, — — зависимость  $q_{ef}(T)$  при  $C_a = 5,2\%$ , — — — зависимость  $q_{ef}(T)$  при  $C_a = 3,1\%$ .

В низко- и высокотемпературных режимах увеличение силы тока приводит к росту температуры. Выразим из уравнения (19)  $\frac{\partial I}{\partial T}$ , получим

$$\frac{\partial I}{\partial T} = -\frac{\frac{\partial q_{ef}}{\partial T}}{\frac{\partial q_{ef}}{\partial I}}$$

Так как в точках окисления и горения  $\frac{\partial q_{ef}}{\partial T} < 0$  и  $\frac{\partial q_{ef}}{\partial I} > 0$ , то  $\frac{\partial I}{\partial T} > 0$ ,

 $\frac{\partial T}{\partial I} > 0$ , следовательно, температура каталитического горения и окисления возрастает с увеличением силы тока (рис. 2(a,b)).



Рис. 2. Зависимость силы нагревающего тока от стационарной температуры платиновой проволоки (d=0,1мм; L=108 мм) при различных значениях концентрации аммиака в воздухе: -0-0-0-0-0- — экспериментальные точки [7], \_\_\_\_\_\_ — теоретическая кривая: а) при C<sub>a</sub> = 3.1%; b) при C<sub>a</sub> = 5.2%

Максимум на кривой I(T) (т. i) — обозначает критический переход на высокотемпературный режим, минимум (т.e) –критический переход на низ-котемпературный режим ТМО.

При значении силы тока, равном  $I_i = 0.67A$  (точка i), число Семёнова равно  $Se_i = 0.07$ , следовательно, реакция идет а кинетической области. При  $I_e = 0.27A$  (точка e)  $Se_e = 16$ , что соответствует диффузионной области протекания реакции. На ветви горения, при  $I_b = 0.8A$ ,  $Se_b = 252460$ , видно, что  $Se_b >> 1$  — это говорит о том, что после момента зажигания, процесс идет в диффузионной области.

Кривая, соединяющая точки і и е, является геометрическим местом точек определяющих критические значения начальной температуры катализатора. В интервалах:  $U_e < U < U_i$  и  $I_e < I < I_i$  зависимости стационарной температуры платиновой проволоки и напряжения на концах катализатора от концентрации аммиака и силы тока имеют гистерезисный характер при этом критические значения начальной температуры лежат в интервале:  $T_i < T_e < I_e$ . При разных тепловых эффектах реакций высокотемпературные ветви не совпадают. Ветвь высокотемпературного режима реакции (II) протекает в среднем на 200° *К* выше чем у реакции (I).

На рис. 3 (а, b) представлены ампер-вольтные характеристики платиновой проволоки при тех же условиях, что и на рис. 2.

Из рис. 3 (b) видно, что по достижению некоторого критического значения концентрации активного компонента, уже не будет осуществляться скачкообразный переход на низкотемпературный режим.



Рис. 3. Ампер-вольтная зависимость платинового проводника при различных значениях концентрации аммиака в воздухе: а) при  $C_a = 3.1\%$ ; b) при  $C_a = 5.2\%$ 

#### Выводы

1. Выявлен механизм высокотемпературных и гистерезисных режимов тепломассопереноса и кинетики гетерогенно-каталитических реакций на катализаторе в виде проволоки в зависимости от силы тока, нагревающего проволоку и концентрации активного компонента в газовой фазе.

2. Установлено, что высокотемпературный режим, который осуществляется независимо от начальной температуры катализатора, определяется массопереносом аммиака к поверхности катализатора. Сравнением с экспериментом доказано, что температурный уровень (температура каталитического горения) определяется тепловыделением химической реакции

$$NH_3 + \frac{5}{4} \cdot O_2 = NO + \frac{3}{2} \cdot H_2O + \Delta H,$$
  
$$\Delta H = -226.27 \cdot 10^3 \frac{\beta \mathcal{M}}{MODb}, \ Q = 13.31 \cdot 10^6 \frac{\beta \mathcal{M}}{\kappa 2 NH_3}$$

Предположение о протекании реакции

$$NH_{3} + \frac{3}{4} \cdot O_{2} = \frac{1}{2} \cdot N_{2} + \frac{3}{2} \cdot H_{2}O + \Delta H,$$
  
$$\Delta H = -316.54 \cdot 10^{3} \frac{\beta \omega c}{MOAb}, \ Q = 18.62 \cdot 10^{6} \frac{\beta \omega c}{\kappa c NH_{3}}$$

дает завышенное по сравнению с экспериментом значение температуры каталитического горения аммиака на платиновой проволоке.

3. На основе сопоставления с экспериментальными данными по критическим режимам ТМО, определяемых критическими значениями силы тока

и концентрации аммиака в воздухе, предположена схема химической реакции, выходными продуктами которой являются окись азота и газообразная вода.

4. Разработана методика исследования высокотемпературных (горение) и гистерезисных режимов, основанная на анализе  $q_{ef}(T)$  и I(T) при  $C_a = const$ , Т — стационарная температура,  $q_{ef}$ , I,  $C_a$  — соответственно эффективная плотность мощности, сила тока, концентрация активного компонента, определяющая устойчивые ("горение", окисление) и критические (воспламенение, потухание) режимы тепломассообмена и кинетики гетерогенно-каталитических химических реакций на поверхности катализатора.

5. Доказано, что теплообменом излучением можно пренебречь.

## Литература:

- 1. Мэкстэд Э. Катализ и его промышленное применение. М.: ОНТИ, 1936. 576 с.
- 2. Исаченко В. П. и др. Теплопередача. М.: Энергоиздат, 1981. 416 с.
- Прудникова Ю. В. Калинчак В. В. Критические режимы тепломассообмена и кинетики гетерогенно-каталитического окисления водорода на платине // Фізика аэродисперсных систем. — 1998. — Т. 37. — С. 114 — 118
- Жукаускас А. А. Конвективный перенос в теплообменниках. М.: Наука, 1982. — 472 с.
- 5. Кузнецов Н. Д., Чистяков В. С. Сборник задач и вопросов по тепло-техническим измерениям и приборам. — М.: Энергоатомиздат, 1985. — 328.
- 6. Блох А. Г. и др. Теплообмен излучением. М.: 1991. 432 с.
- Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетики. — М.: Наука, 1987. — 491 с.
- Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. — М.: Наука, 1972. 720 с.

# В. В. Калінчак, Е. Р. Зямілєв, О. Н. Софронков, Ю. Б. Задніпряний Високотемпературні та гістерезисні режими окислення аміаку на платиновому дротику

#### АНОТАЦІЯ

Виявлено механізм високотемпературних і гістерезисних режимів ТМО та гетерогенно-каталітичних реакцій окислення аміаку на платиновому дротику в залежності від сили струму та концентрації аміаку в повітрі. Встановлено, що в високотемпературному режимі його температура та напруга визначається тепловиділенням в результаті хімічної реакції

$$NH_3 + \frac{5}{4}O_2 \rightarrow NO + \frac{3}{2}H_2O$$

# Kalinchak V. V., Zyamilev E. R., Sofronkov A. N., Zadnipryanyj J. B. High-temperature and hysterezis modes of oxidation of ammonia on the platinum wire

## SUMMARY

The mechanism high-temperature both hysterezis modes TMT and heterogeneous-catalytic reactions of oxidation of ammonia to a platinum wire is revealed depending of a current and concentration of ammonia in air. It is established, that in a high-temperature mode its temperature and a voltage is determined by a thermal emission as a result of chemical reaction.

$$NH_3 + \frac{5}{4}O_2 \rightarrow NO + \frac{3}{2}H_2O$$