

УДК 536.4

**Калінчак В. В., Черненко О. С., Сікорський М. В.,
Бритаєвський Є. В., Стукалов С. А.**

*Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
E-mail: teplophys@onu.edu.ua*

Експериментальні дослідження безполум'яного горіння газових сумішей з домішками аміаку, водню та ацетону на платиновому дротнику

Приводяться експериментальні дані залежності температури платинової нитки від сили струму в повітрі при наявності в ній малих домішок ацетону, аміаку та водню. Дані залежності проявляють гістерезисний характер. При зменшенні сили струму можливе самовільне погасання гетерогенно-каталітичної реакції чи самопідтримуюче каталітичне горіння. Температура каталітичного горіння домішок газів пропорційна їх концентрації. Показано, що критичне значення сили струму, що відповідає каталітичному займанню малих домішок водню, зі збільшенням концентрації збільшується з концентрацією домішки.

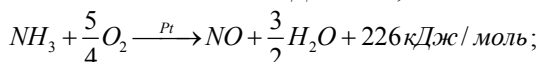
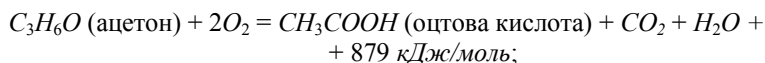
Вступ. Каталізатори в дисперсному вигляді відіграють виключну роль в живій природі: майже всі реакції в живих організмах завдяки біологічних каталізаторів протікають з великою швидкістю [1]. В промисловості широке застосування отримала металічна платина [2].

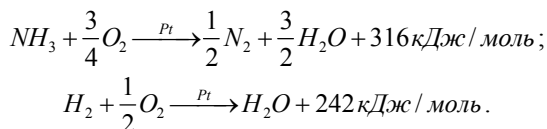
Каталітичне горіння газів звичайно протікає безпосередньо на поверхні твердих каталізаторів без відкритого полум'я в газовому середовищі. Саме тому таке горіння газів називають безполум'яним. Однак полум'я біля поверхні каталізатора може виникнути, якщо температура каталізатора підвищиться до температури займання газової суміші з високим вмістом горючого газу.

Принцип дії термокаталітичного газоаналізатора оснований на безполум'яному згоранні горючих на поверхні каталітичного активного елементу і вимірюванні кількості теплоти, що виділяється, яка пропорційна концентрації домішки газу [3]. Таким методом часто визначають вміст CO , H_2 , O_2 , NH_3 , CH_4 .

Найбільш відомим прикладом безполум'яного горіння газів є дослід «ацетоновий ліхтарик», що проявляється в світінні попередньо прогрітого мідного чи платинового дротика у вигляді спіралі в колбі з налитим на дно ацетоном. Світіння продовжується до тих пір, поки не закінчиться випаровування ацетону, чи його концентрації знизиться до певної критичної величини. Якщо дротик не звернутий в густу спіраль, то в реакції не вистачає тепла для компенсації тепловтрат.

В даній роботі вибрано каталітичне окислення аміаку, ацетону та водню на платиновому дроті, яке може протікати відповідно до рівнянь:





Метою даної роботи стала реалізація експериментальної установки для кількісного описання умов безполум'яного горіння газів на металевих дрітках та визначення концентрації домішки горючого газу в суміші.

Експериментальна установка. Експериментальне дослідження безполум'яного горіння аміаку та ацетону проводилися на тонкій платиновій нитці (рис.1), по якій протікає електричний струм, шляхом вимірювання вольт-амперної характеристики і середньої температури нитки. Такі вимірювання фізично об'єктивні, але вимагають, як і всі температурні вимірювання, суворого

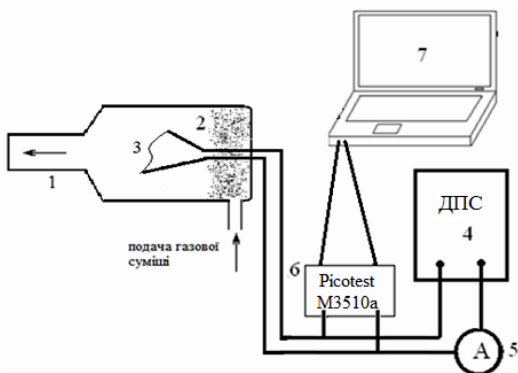


Рис. 1. Первинний пристрій: 1 – колба, 2 – поруватий матеріал, 3 – платинова нитка, 4 – джерело постійного струму Б5-47, 5 – амперметр М890Г, 6 – мультиметр Picotest M3510a, 7 – комп'ютер

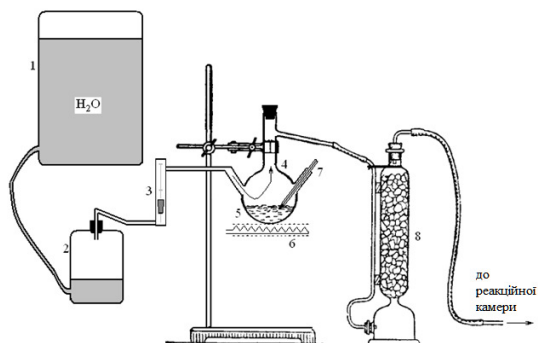


Рис. 2. Система подачі сухої газоповітряної суміші з домішками горючого газу: 1, 2 – ємності з водою, 3 – ротаметр, 4 – колба, 5 – ацетон або аміачна вода, 6 – нагрівач, 7 – термометр, 8 – осушувач (негашене вапно CaO)

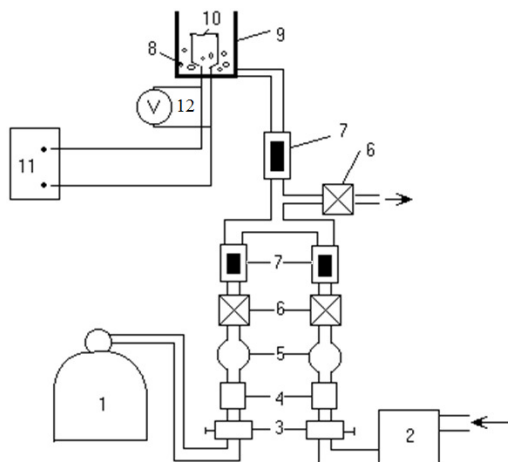


Рис. 3. Експериментальна установка: 1 – балон з воднем, 2 – повітряний компресор, 3 – редуктори, 4 – фільтри, 5 – фільтри Шота, 6 – крани, 7 – ротаметри, 8 – на-сипка, 9 – реакційний посуд, 10 – платинова нитка, 11 – джерело постійного струму Б5-47, 12 – мультівольметр Picotest M3510A.

врахування всіх факторів, що впливають на тепловий процес. Для цього була створена експериментальна установка, що включає в себе: 1) експериментальний стенд (рис.1), 2) система для створення і подачі газоповітряної суміші (рис.2).

Система для створення і подачі газоповітряної суміші (рис.2) складається з сполучених посудин, трубок, витратоміра, осушувача повітря, судини для рідини з часткою горючої речовини, нагрівача. В посуд наливається горюча рідина чи її водяний розчин. Внаслідок випаровування над поверхнею рідини утворюється насичена пара як води так і пари горючого газу. В даній роботі використовувалися в колбі в якості рідин, що випаровуються 10% водний розчин аміаку та 50% водний розчин ацетону.

Відмінною особливістю ацетону являється те, що він швидко випаровується і пар достатньо швидко становиться насиченим в невеликому реакційному об'ємі. Так при 20 °С тиск насиченого пару становить 22.8 кПа. Згідно Закону Рауля над 50 % водним розчином ацетону тиск насиченого пару становить 11.4 кПа, що складає 12.5 об'ємних %. Тиск насиченого пару аміаку над поверхнею 10% водного розчину при 20°С становить 29.6 кПа, що складає 29.6 об'ємних %

Наявність нагрівача дозволяє змінювати не лише швидкість випаровування, але і концентрацію насиченої пари над рідиною. Велика і мала сполучені посудини дозволяють створити практично рівномірний повітряний потік, що поступає в посудину з насиченим паром і виходить, збагатившись ним, до реакційної камери, де і утворюється реакційна суміш з меншою концентрацією горючого газу навколо платинової нитки.

Блок-схема експериментальної установки для дослідження гетерогенної реакції водню представлена на рис.3. Газова суміш повітря з домішками водню утворювали за допомогою компресора і хімічно чистого водню з балону. Регуляція і зміна об'ємів газів відбувалася за допомогою ротаметрів, кранів та газових редукторів. Для надійної роботи ротаметрів газу очищуються при проходженні грубих фільтрів та фільтрів Шота.

Отримана суміш подавалася в скляну колбу через спеціальну насипку для утворення стаціонарного потоку.

Основними елементами установок являються реакційні колби, що представляють собою зрізані манометричні лампи ПМТ-2, які в конструкції мітять платинову нитку. Нагрів платинової нитки здійснюється за допомогою стабілізованого джерела струму.

Проведені експериментальні дослідження зводилися до отримання вольтамперної характеристики платинового дротику і визначення її середньої температури в заданих умовах (концентрація горючої речовини в газовій суміші, швидкості потоку газової суміші, сила нагріває струму і т. д.).

Методика вимірювань полягала у виконанні наступних дій:

1. Задавання концентрації горючого газу в газоповітряному потоці, що надходить в реакційну посудину.

2. Зміна струму в ланцюзі дроту проводилося від 0.01А до 0.8 А та в зворотному напрямку. Вимірювання падіння напруги на кінцях дроту відбувається після кожного кроку збільшення струму за допомогою мультиметра (рис.1, 3), що дозволяє з високою точністю вимірювати одночасно і зберігати значення струму і напруги на кінцях дроту.

3. Проведення вимірювань в атмосфері, і повторення процесу, але вже з газоповітряним потоком, і порівняння цих двох значень.

Для того, щоб пересвідчитись в тому, що наш нагрівач являється саме платиною, та пересвідчитись у відсутності великої кількості домішок, які можуть вплинути на результати експерименту, було проведено рентгеноструктурний аналіз платинового дротику. Рентгеноструктурний аналіз платини проводився на установці УРС-55А. Зйомка проводилась на $CuK\alpha$ -випромінюванні ($\lambda = 1,452\text{\AA}$) при напрузі 45 кВ та силі струму 15 мА по методу Дебая-Шерера в камері РКД.

Рентгенограма показала, що дрітик, використаний в експерименті являється платиновим, домішки можливо і присутні, але виходячи з того, що період решітки платини на рентгенограмі не змінився, з цього можемо зробити висновок, що кількістю домішок в ньому можна знехтувати.

За допомогою електронного мікроскопу було проведено вимірювання діаметру платинового дротику та його флуктуації в залежності від довжини (рис. 4а). В результаті отримало, що середній діаметр планового дротику складає 95 мкм. Отримане значення дуже важливе, бо необхідне для правильного визначення середньої температури дротику.

Таким чином платиновий дріт діаметром $d = 0.095$ мм і довжиною $L = 56$ мм містився у вільному повітряному просторі в колбі, в яку поступають пари

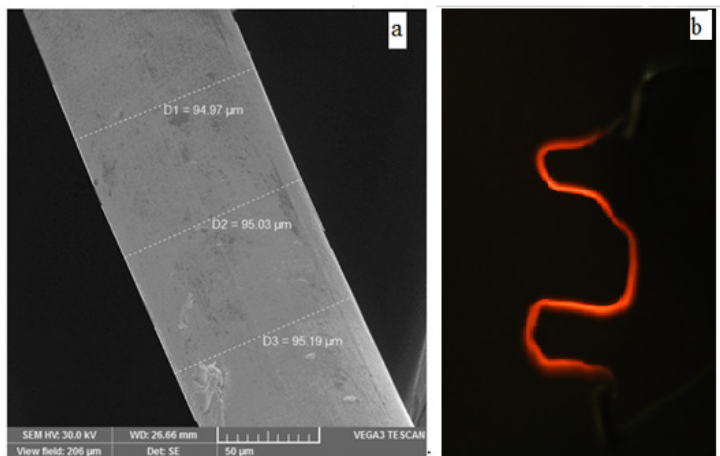


Рис. 4. Знімок платинового дротику а) під електронним мікроскопом (середній діаметр 95 мкм) та б) при каталітичному окисненні газоповітряної суміші з домішками горючого газу

горючого газу. Питомий опір платини при 0°C становить $\eta_0 = 9.81 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, а температурний коефіцієнт опору $\gamma = 39.1 \cdot 10^{-4} \text{ 1/K}$.

Використовуючи 4-х дровову схему вимірювання опору, отримані при температурі повітря 22.7°C , з вирахуванням опору підвідних проводів вимірювального вольтметра 0.012 Ом , опір платинової нитки $R_{\text{Pt}} = 0.853 \text{ Ом}$ і опір підвідних проводів вимірювальної установки $R_{\text{np}} = 0.12 \text{ Ом}$.

Аналіз отриманих результатів. Проведені експериментальні дослідження зводилися, в кінцевому вигляді, до отримання вольт-амперної характеристики нагрітого дротику (4б) і визначення його середньої температури в заданих умовах (концентрація горючого газу в газовій суміші, швидкість потоку газової суміші, сила нагрівачого струму і т.д.).

На рис. 5 та 6 представлені залежності опору і температури дроту від сили нагрівачого струму в повітрі, ацетон-повітряній та аміачно-повітряній сумішах. При збільшенні і наступному зменшенні нагрівачого струму температура нитки в повітрі не залежить від напрямку зміни параметрів процесу. Опір дроту визначається відповідно до закону Ома з абсолютною похибкою вимірювання:

$$R = \frac{U}{I} - R_{\text{np}}, \quad \Delta R = R \sqrt{\left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\Delta U}{U}\right)^2}.$$

Середня температура дроту визначається з лінійної залежності опору дроту від температури:

$$R = R_0 (1 + \gamma(T - T_0)), \quad R_0 = \eta_0 \frac{4L}{\pi d^2} = 0.775 \text{ Ом}.$$

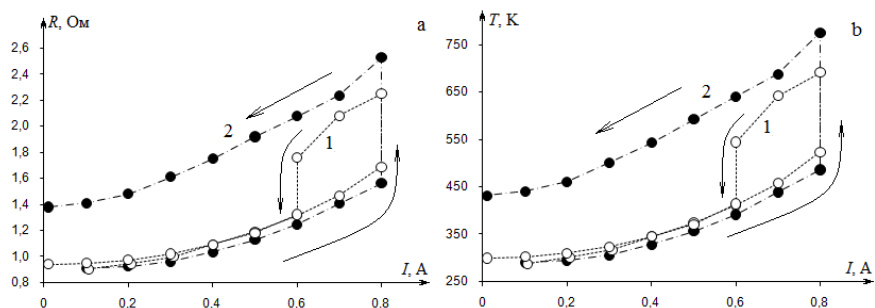


Рис. 5. Залежність опору і стаціонарної температури платинового дроту діаметром $d = 0.095$ мм і довжиною $L = 56$ мм в аміачно-повітряній суміші, від сили нагрівачого струму при різних об'ємних концентраціях домішки **аміаку** $Y_{a,v}$: 1) 2.5%, 2) 3.5%. Температура $T_g = T_w = 295$ К. Витрата суміші $6 \text{ см}^3/\text{с}$. Крива 1, 2 аміачно-повітряна суміш в порядку збільшення концентрації

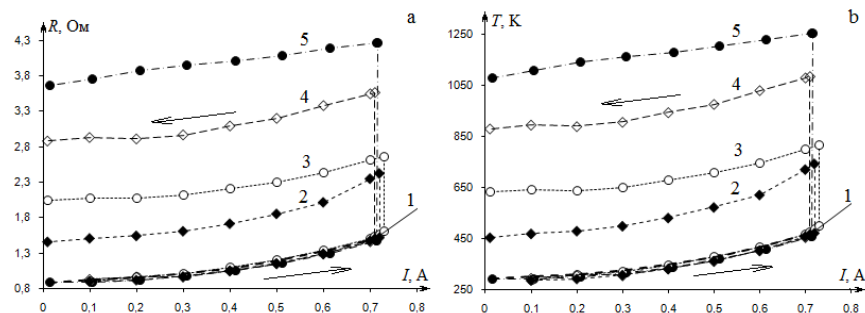


Рис. 6. Залежність опору і стаціонарної температури платинового дроту діаметром $d = 0.095$ мм і довжиною $L = 56$ мм в ацетон-повітряній суміші, від сили нагрівачого струму при різних об'ємних концентраціях домішки **ацетону** $Y_{a,v}$: 1) 0 (повітря), 2) 0.7%, 3) 1.1 %, 4) 2.0 %, 5) 2.8 %. Температура $T_g = T_w = 295$ К. Витрата суміші $6 \text{ см}^3/\text{с}$

Звідси температура дроту і абсолютна помилка вимірювання температури визначаються як:

$$T = T_0 + \frac{1}{\gamma} \left(\frac{R}{R_0} - 1 \right).$$

В повітрі з домішками горючого газу (рис.6, крива 1) до деякого значення сили нагрівачого струму дріт поводить як інертний. При силі струму, різної для різної суміші відбувається різке підвищення стаціонарної температури. Збільшення вмісту горючого газу незначним чином зменшує критичне значення сили струму (рис. 5,6), але істотно впливає на рівень температур високотемпературних станів.

При зменшенні сили струму в режимі каталітичного горіння існують два можливих варіанти в залежності від концентрації горючого газу: 1) самовільне

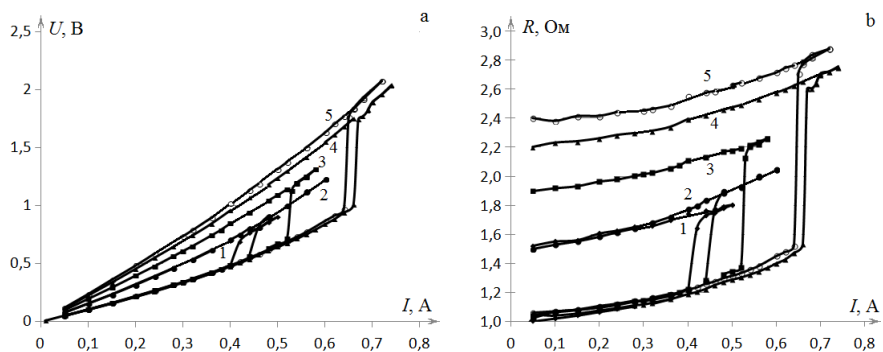


Рис. 7. Залежність напруги на кінцях платинової нитки і її опору від квадрату сили струму (режим стабілізації сили струму) при відносній молярній(об'ємній) концентрації водню 1) 1%, 2) 1.3%, 3) 2%, 4) 2.75% и 5) 3.3%. Швидкість обтікання нитки сумішшю 2.5 см /с. Температура суміші 294К. Довжина платинової нитки 5.8 см, діаметр 95 мкм

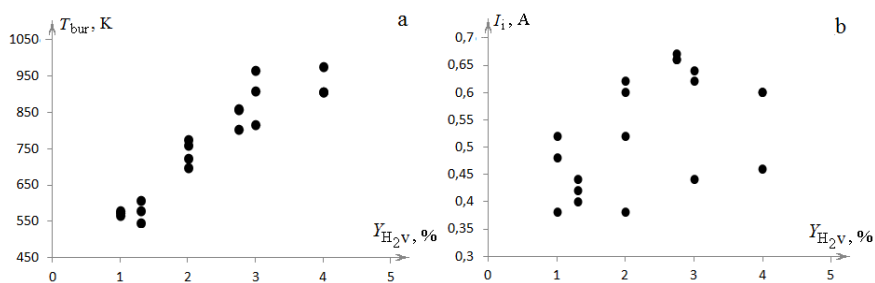


Рис. 8. Зависимость температуры каталитического горения и критического значения силы тока самовоспламенения от концентрации примеси водорода при относительной молярной концентрации водорода 1) 1%, 2) 1.3%, 3) 2%, 4) 2.75% и 5) 3.3%. Скорость обтекания смеси 2.5 см /с. Температура смеси 294К. Длина платиновой проволоки 5.8 см, диаметр 100 мкм

погасання – зворотний стрибок на низькотемпературний режим при більш низькому значенні сили струму (рис.5, крива 1) чи 2) самопідтримуюче каталітичне окислення при вимкненому струмі (рис.5, крива 2; рис.6, криві 2-5).

Ацетон легко займається. Температура його самозаймання рівна 738 К (+465 С). Повітряні суміші, що містять від 2.5 % до 12.8 % (по об'єму) вибухонебезпечні. Тому на високотемпературній гілці вольтамперної характеристики можна спостерігати займання ацетон-повітряної суміші поблизу каталізатора, що супроводжується звуковим ефектом.

Як показано в [4] діапазон концентрацій аміаку при якому можливе самовільне погасання гетерогенної каталітичної реакції на нагрітому каталізаторі невеликий: 1.5 – 2.3 масових %. Для ацетону він ще вужчий.

Аналогічні явища спостерігаються і при каталітичному окисленні газоповітряної суміші з домішкою водню на платиновій нитці (рис. 7). Всередині гістерезисної петлі (при силах струму менших за критичні $I < I_c$) перехід на високотемпературну гілку відбувається, якщо початкова температура дроту вище критичної температури запалювання [5]. Чим більше сила струму, тим менше повинна бути початкова температура запалювання.

При зменшенні концентрації до 0.75 об'ємних% водню відбувається виродження гістерезисної області на залежності стаціонарної температури (опору) каталізатора від сили струму.

На рис. 8 показано вплив концентрації водню в суміші на критичне значення сили струму самозаймання та температуру каталітичного горіння домішки водню в повітрі на платиновій нитці.

Спостерігається лінійне збільшення температури каталітичного горіння домішок водню зі зростанням концентрації газової домішки (рис. 8а). Це дозволяє багаторазово використовувати платинову дріт як первинного перетворювача в термохімічній сенсорі.

Помітною відмінністю від попередніх результатів є не зменшення сили струму при каталітичному займанні водню з ростом концентрації, а повністю навпаки, тобто збільшення (рис.8б). Можна відзначити істотний розкид отриманих критичних значень сили струму, проте, в певному інтервалі значень сил струму. При виконанні дослідів платинова нитка не піддавалася додатковій обробці після кожного з дослідів. Тому отримані результати в першу чергу можна пояснювати зміною властивостей поверхні платинового дроту при її нагріві до високих температур і її спіканні.

Висновки. Таким чином, на основі проведених експериментальних досліджень показана реалізація безполум'яного горіння малих домішок ацетону, аміаку та водню в повітрі на тонкій платиновій нитці в результаті її нагрівання електричним струмом. Показана лінійна залежність температури платинової тинки в режимі каталітичного безполум'яного горіння від концентрації горючого газу та можливість її використання в якості робочого елементу газоаналізатора без попередньої обробки поверхні.

Література:

1. Гликин М. А. Аэрозольный катализ // Теоретические основы химической технологии. – 1996. – Т. 30, № 4. – С. 430–434.
2. Пармон В.Н., Симонов А.Д., Садыков В.А., Тихов С.Ф. Каталитическое сжигание: достижения и проблемы // Физика горения и взрыва. – 2015. – № 2. – С. 5-13.
3. Еремина Б.Г. Газовый анализ. – Л. :Госхимиздат, 1955. – 380 с
4. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – Москва: Наука, 1987. – 502 с.
5. Kalinchak V.V., Chernenko A.S. and Kalugin V.V. Critical condition limits for the high temperature oxidation of gases on a catalyst particle // Kinetics and Catalysis. – 2014. – Vol. 55, No. 3. – P. 269–277.

**Калинчак В. В., Черненко А. С., Сикорский М. В.,
Бритаевский Е. В., Стукалов С. А.**

**Экспериментальные исследования беспламенного горения газовых смесей
с примесями аммиака, водорода и ацетона на платиновой проволоке**

АНОТАЦІЯ

Приводятся экспериментальные данные зависимости температуры платиновой нити от силы тока в воздухе при наличии в ней малых примесей ацетона, аммиака и водорода. Данные зависимости проявляют гистерезисный характер. При уменьшении силы тока возможно самопроизвольное погасание гетерогенно-каталитической реакции или самоподдерживающее каталитическое горение. Температура каталитического горения примесей газов пропорциональна их концентрации. Показано, что критическое значение силы тока, соответствующее каталитическому воспламенению малых примесей водорода, с увеличением концентрации увеличивается с концентрацией примеси.

**Kalinchak V. V., Chernenko A. S., Sikorsky M. V., Brytavsky E. V.,
Stukalov S. A.**

**Experimental studies of the flameless combustion of gas mixtures with
impurities of ammonia, hydrogen and acetone on a platinum wire**

SUMMARY

Platinum filament temperature dependence via current in the air, considering small acetone, ammonia and hydrogen impurities presence experimental data is presented in the paper. These dependencies exhibit hysteresis. With a decrease in current, spontaneous extinction of a heterogeneous catalytic reaction or self-sustaining catalytic combustion is possible. The temperature of the catalytic combustion impurity gases is proportional to their concentration. It is shown that the critical value of the current, corresponding to the catalytic ignition of small hydrogen impurities, increases with concentration of the impurity with increasing concentration.