

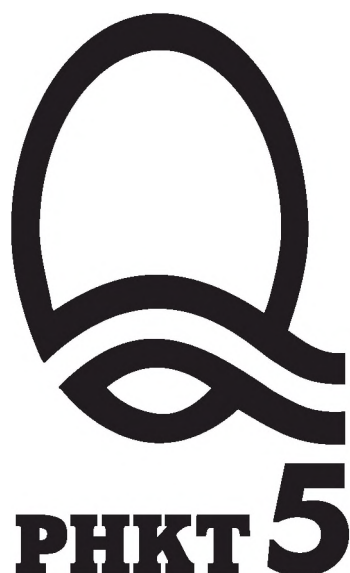
Российская Академия наук
Отделение энергетики, механики,
машиностроения и проблем управления

Министерство образования и науки РФ

Федеральное агентство по науке и инновациям

Национальный комитет РАН по тепло- и массообмену

Московский энергетический институт
(технический университет)



ТРУДЫ ПЯТОЙ РОССИЙСКОЙ НАЦИОНАЛЬНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ТЕПЛООБМЕНУ

В ВОСЬМИ ТОМАХ

**25 - 29 октября 2010 года
Москва**

Том 3

**Свободная
конвекция**

**Тепломассообмен
при химических
превращениях**

Москва
Издательский дом МЭИ
2010

УДК 536.24 (063)

ББК 22.365.55

Т 782

Труды пятой Российской национальной конференции по теплообмену. В 8 томах (25—29 октября 2010 г., Москва). Т. 3. Свободная конвекция. Тепломассообмен при химических превращениях. — М.: Издательский дом МЭИ, 2010. — 338 с.

ISBN 978-5-383-00531-6 (т. 3)

ISBN 978-5-383-00528-6

Представленные в томе 3 доклады 2-й и 3-й секции содержат результаты теоретических и экспериментальных исследований процессов теплообмена при свободной конвекции и тепломассообмена при химических превращениях.

Доклады печатаются методом прямого репродуцирования с авторских оригиналов в авторской редакции.

УДК 536.24 (063)

ББК 22.365.55

Содержание Трудов РНКТ-5 по томам

- Том 1.** Общие проблемные доклады.
Доклады на круглых столах.
- Том 2.** Вынужденная конвекция однофазной жидкости
(*секция 1*).
- Том 3.** Свободная конвекция (*секция 2*).
Тепломассообмен при химических превращениях
(*секция 3*).
- Том 4.** Кипение, кризисы кипения, закризисный теплообмен
(*секция 4*).
Испарение, конденсация (*секция 5*).
- Том 5.** Двухфазные течения (*секция 6*).
Дисперсные потоки и пористые среды (*секция 7*).
- Том 6.** Интенсификация теплообмена (*секция 8*).
Радиационный и сложный теплообмен (*секция 9*).
- Том 7.** Теплопроводность, теплоизоляция (*секция 10*).
- Том 8.** Молодежная секция.

СОДЕРЖАНИЕ

ТОМ 1

ОБЩИЕ ПРОБЛЕМНЫЕ ДОКЛАДЫ

Боровой В.Я. Проблемы аэродинамического нагрева донной поверхности межпланетного спускаемого аппарата.....	33
Гортышов Ю.Ф., Попов И.А., Олимпиев В.В., Щелчков А.В., Каськов С.И., Гуреев В.М. Вчера, сегодня и завтра интенсификации теплообмена.....	37
Ефанов А.Д., Калякин С.Г., Сорокин А.П. Теплофизические проблемы безопасности ядерных реакторов нового поколения	41
Павлов П.А. Термокапиллярное напряжение при взрывном вскипании.....	45
Полежаев Ю.В. Физико-математическая модель турбулентного газового факела.....	49
Полежаев Ю.В. Методы интенсификации горения газообразных топлив.....	52
Полежаев В.И., Никитин С.А., Мякина М.Н. Теплообмен и температурное расслоение при свободноконвективных взаимодействиях в замкнутых объемах.....	55
Фаворский О.Н., Леонтьев А.И., Федоров В.А., Мильман О.О. Расчетно-экспериментальное обоснование создания угольно-водородной электростанции с высокотемпературными ($850 \div 1500$ °С) паровыми турбинами.....	63

ДОКЛАДЫ НА КРУГЛЫХ СТОЛАХ

I. Численное моделирование процессов теплообмена — компьютерные коды, возможности, перспективы.....	71
Волков В.А., Дергунов И.М., Муслиев А.В., Стрельцов В.Ю. Расчёт кавитационных течений в форсунках с помощью вычислительного комплекса FloEFD™	73
Волчков Э.П., Терехов В.В., Терехов В.И. Влияние предыстории течения на горение в ламинарном пограничном слое.....	77
Дмитренко А.В., Красавин Д.А. Некоторые аспекты исследования температурного состояния конвективно-охлаждаемых лопаток газовых турбин методом контрольного объема	81
Калугин В.Т., Крапошин М.В., Стрижак С.В., Юскин А.В. Возможности открытого пакета OpenFOAM для решения задач аэрогидродинамики и теплообмена	85
Карташова А.А., Лившиц С.А. Система уравнений движения и сохранения энергии как объект для исследования возможности возникновения бифуркаций	89
Мартыненко С.И. Совершенствование методов математического моделирования процессов гидродинамики и теплообмена при помощи априорной информации физического характера	93

Харламов С.Н., Терещенко Р.Е. Исследование конвективного теплообмена при сложном течении неньютоновских сред в трубах	236
Хвесьюк В.И. Возбуждение турбулентности ионной компоненты высокотемпературной плазмы	240
Щукин А.В., Ильинков А.В. Теплоперенос около поверхностей со сферическими выемками в условиях внешних воздействий	244
Эпик Э.Я., Супрун Т.Т. Влияние типа и интенсивности отрыва на теплообмен и гидродинамику в зоне релаксации	248
Авторский указатель	253

ТОМ 3

СЕКЦИЯ 2. СВОБОДНАЯ КОНВЕКЦИЯ

Абрамов А.Г., Смирнов Е.М. Численное моделирование турбулентной свободной конвекции паровоздушной среды в замкнутой полости при наличии пленочной конденсации на центральной вертикальной трубке	33
Антонов П.В., Бердников В.С. Влияние режимов теплообмена на форму фронта кристаллизации и темп роста слитка кремния в методе Бриджмена — Стокбаргера	37
Афанасьева В.В., Афанасьев А.В. Моделирование конвекции на основе метода дискретных вихрей	41
Баталов В.Г., Сухановский А.Н., Фрик П.Г. Экспериментальное исследование формирования вторичных течений в области ступенчатого перепада температур	45
Бердников В.С., Гапонов В.А., Гришков В.А., Марков В.А. Зависимость температуры в тонкой вертикальной стенке от нестационарной тепловой гравитационно-капиллярной конвекции в прямоугольной полости	47
Бердников В.С., Григорьева А.М., Клещенко М.С. Сопряженный конвективный теплообмен кристалла с окружающей средой в режиме термогравитационной конвекции в методе Чохральского	51
Бердников В.С., Кудрявцева М.А., Хомутова И.В. Моделирование сопряженного конвективного теплообмена в методе Бриджмена при стационарных граничных условиях	55
Боталов А.Ю., Зубков П.Т., Яковенко А.В. Движение газа во вращающемся цилиндре	59
Бочарова А.А., Плаксина И.В. Асимптотический анализ свободноконвективного течения на вертикальной поверхности в пористой среде при граничных условиях третьего рода	63
Веретенников С.В., Медведникова Е.В. Исследование вихревого конденсатора атмосферной влаги	67
Глазков В.В., Плетнева Е.О. Моделирование свободной конвекции в плоской щели от микро- до макромасштабов	71
Жилин В.Г., Ивочкин Ю.П., Лозина Е.Ю., Оксман А.А., Тепляков И.О. Численное и экспериментальное исследование электровихревого течения	74

Иванов Н.Г., Рис В.В., Смирнов Е.М. Численное моделирование теплоотдачи в гладкотрубном пучке при определяющем влиянии эффектов плавучести	78
Калинин Е.И., Мазо А.Б. Теплообмен при свободной конвекции в канале с нагревателями различной формы.....	82
Кирдяшкин А.Г., Кирдяшкин А.А. Свободная конвекция в плоских слоях верхней мантии Земли в условиях горизонтального градиента температуры	86
Кондратенко П.С., Никольский Д.В., Самхарадзе Н.Н., Чижов М.Е. Свободная конвекция тепловыделяющей жидкости в полусферическом замкнутом объеме.....	90
Кузнецов Г.В., Шеремет М.А. Численный анализ пространственных нестационарных режимов теплопереноса в замкнутом объеме с теплопроводными стенками конечной толщины.....	94
Куйбин П.А., Шарыпов О.В. Термокапиллярная деформация тонкой плёнки при движении локального источника тепла	98
Матюхин Н.М., Сорокин А.П. Профили скорости и температуры при ламинарной смешанной конвекции (обобщение экспериментальных данных).....	102
Миловская Л.С., Сидорова О.А., Мозговой Н.В., Баранов М.В. Моделирование процессов теплопереноса в наклонной цилиндрической емкости при наличии кольцевых стоков тепла	106
Мозговой Н.В., Сидоров А.С. Исследование процессов теплопереноса в сферической ёмкости со стоком жидкости.....	110
Низовцев М.И., Терехов В.И. Исследование новых светопрозрачных конструкций с регулируемыми тепловыми характеристиками	114
Пузач С.В., Нгуен Тхань Хай О достоверности применения эмпирических формул расчета расхода системы дымоудаления при пожаре в атриуме	122
Пылаев А.М. Задача о возникновении естественной конвекции в полостях с эллиптическими сечениями	126
Селезнев В.Д., Косов В.Н., Поярков И.В., Федоренко О.В. Влияние начальной концентрации компонентов на характер массопереноса в трехкомпонентных газовых смесях	130
Соболева Е.Б. Особенности динамики теплообмена в сплошных средах вблизи термодинамической критической точки.....	134
Терехов В.И., Чичиндаев А.В., Экаид А.Л. 3-D естественная ламинарная конвекция внутри параллелепипеда при вариации соотношения сторон.....	138
Федоров В.А., Артемов В.И., Яньков Г.Г., Мильман О.О., Ананьев П.А. Результаты численного моделирования процессов теплообмена внутри наклонных труб в условиях направленной естественной циркуляции	142
Шейнман И.Я., Коссой А.А. Учёт солнечного излучения и суточных колебаний температуры воздуха при определении безопасных условий транспортировки реакционноспособных жидкостей.....	148

СЕКЦИЯ 3. ТЕПЛОМАССОБМЕН ПРИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

Васильев А.Ю., Майорова А.И., Свириденков А.А., Ягодкин В.И. Опыт создания комбинированной горелки расчётно-экспериментальными методами.....	153
Вовчук Я.И., Розульская О.С. Критические условия воспламенения гибридных газовзвесей.....	157
Волков В.А., Иванов А.В., Стрельцов В.Ю., Хохлов А.В. Использование равновесных моделей для расчёта газофазного горения.....	161
Волчков Э.П., Лукашов В.В. Экспериментальное исследование ламинарного пограничного слоя с горением водорода	165
Григорук Д.Г., Кондратенко П.С., Никольский Д.В., Чижов М. Е. Исследование процессов конвективного теплообмена с химическими превращениями на твёрдых поверхностях.....	168
Губертон А.М., Десятов А.В., Вежневцев П.Д., Валиуллин Ф.Х., Лукьянов Ю.М., Быков В.И., Зубков Н.А., Цыбенкова С.Б. Экспериментальное исследование процессов образования осадков в модельных каналах при термическом разложении углеводородного топлива	172
Гурьянов А.И., Модина А.А. Стабилизация пламени в потоке радиально-вдуваемыми высокоэнтальпийными закрученными струями	176
Гурьянов А.И., Пиралишвили Г.Ш., Верещагин И.М. Теплофизика водород-кислородных пароперегревателей высокотемпературных турбин комбинированных ПГУ.....	180
Даракон Д.С., Копейка А.К., Головки В.В., Золотко А.Н. Критические условия воспламенения рапс-метилового эфира и дизельного топлива	184
Деревич И.В., Ермолаев В.С., Зольникова Н.В., Мордкович В.З. Моделирование гидродинамики и массопереноса в реакторе синтеза Фишера–Тропша с фиксированным слоем катализатора	187
Евдокимов О.А., Гурьянов А.И. Расчётно-экспериментальное исследование полноты сгорания топлива в потоке	191
Ечмаев С.Б., Жуков С.А. Установка для исследований протекания химических реакций в газовой и жидкой фазах (процессы кипения на проволочных нагревателях) в условиях различных режимов управления тепловой мощностью, включая импульсные нагрузки.....	195
Жаврин Ю.И., Молдабекова М.С., Поярков И.В., Мукамеденкызы В., Асембаева М.К. Массоперенос в изотермической газовой системе $0.196 \text{ C}_3\text{H}_8 + 0.804 \text{ CO}_2\text{-N}_2\text{O}$	199
Зайченко В.М., Косова А.В., Прокопчик А.П., Пчёлкин М.Д. Теплотворная способность газовых смесей, получаемых из низкосортных твёрдых топлив.....	202
Зинченко В.И., Ефимов К.Н., Якимов А.С. Сопряженный тепломассообмен при движении затупленного тела с гиперзвуковой скоростью	206
Зуев А.А., Калинин В.В., Черненко А.С., Васькин Е.Н. Влияние начальной температуры на характеристики высокотемпературного тепломассообмена углеродной частицы	210
Иванов Р.И., Пиралишвили Ш.А. Исследование процесса смесеобразования в прямоточном вихревом эжекторе.....	214
Иголкин С.И. Термодинамика на границах тел и при фазовых переходах в терминах статистики дискретных состояний молекул	218
Игумнов В.С., Визель Я.М. Теплообмен при каталитической паровой конверсии природного газа в обогреваемой трубе	222

Кавтарадзе Р.З., Зеленцов А.А. Сравнительный анализ процессов турбулентного сгорания и локального теплообмена в цилиндрах дизеля и газожидкостного двигателя	226
Кавтарадзе Р.З., Онищенко Д.О., Сергеев С.С. Сравнительный анализ трехмерных расчетов рабочего процесса дизеля с моделированием и без моделирования такта наполнения	230
Козлов С.П., Кузнецов В.В. Моделирование химических превращений при паровой конверсии метана и монооксида углерода в микроканальном реакторе	234
Копыт Н.Н., Садлий Т.П., Калинин В.В., Копыт Н.Х., Черненко А.С. Кинетика окисления и воспламенения твёрдых растворов титана	239
Косов В.В., Синельщиков В.А. Получение композитных углеродных материалов методом гетерогенного пиролиза углеводородов	243
Кузнецов В.В., Витовский О.В., Гасенко О.А. Управление реакциями получения водорода при паровой конверсии на микро- и наномасштабах	247
Кузнецов Г.В., Субботин А.Н. Тепломассоперенос в условиях подземной газификации угля	251
Кузнецова Е.Л. Новый подход к моделированию теплового состояния композиционных материалов на основе универсального закона разложения связующих	255
Литвинцев К.Ю., Дектерев А.А., Необъявляющий П.А. Моделирование развития пожаров в зданиях	260
Майков И.Л., Синельщиков В.А., Федюхин А.В. Исследование термического распада органического сырья растительного происхождения	262
Макаров А.Н. Моделирование факела при горении газообразного, жидкого, пылевидного топлива	265
Мойса А.А., Черненко А.С., Калинин В.В., Сафронков А.Н., Савченко И.А. Критические условия тепломассообмена частицы катализатора при экзотермической химической реакции первого порядка	269
Орловская С.Г., Калинин В.В., Зуй О.Н. Воспламенение и горение газовзвесей углеродных частиц с учётом химического реагирования в порах	272
Орловская С.Г., Калинин В.В., Шкоропато М.С., Каримова Ф.Ф., Качан С.В. Высокотемпературный тепломассообмен при окислении тугоплавких металлов	276
Орловская С.Г., Рябчук Л.И., Мирошниченко Е.В., Кысса В.Д. Влияние температурного поля по углеродной частице на характеристики её тепломассообмена с газом	280
Осипов М.И., Гасилов А.В. Повышение эффективности поверхности тепломассообмена при течении реагирующих сред	283
Осипов П.В., Чернявский Н.В., Рыжков А.Ф. Исследование влияния зольности на скорость горения бурых углей	286
Песочин В.Р. Горение капель жидкого топлива при сверхкритическом давлении	290
Пиралишвили Ш.А., Гурьянов А.И., Бадерников А.В. Численное исследование характеристик противоточного горелочного модуля	292
Полежаев Ю.В., Ковалёв С.А., Гешеле В.Д., Мостинский И.Л., Раскатов И.П., Соловьёв В.Н., Гребеньков А.Ж., Плешенков И.Г., Левчук А.С. Исследование процесса экологически безопасного сжигания биомассы, загрязнённой радиоактивным ¹³⁷ Cs	296

Полежаев Ю.В., Стоник О.Г., Шигин Р.Л. Экспериментальное определение формы горящего газового факела в поперечном потоке воздуха.....	300
Полежаев Ю.В., Стоник О.Г. Влияние свойств топлива на скорость турбулентного горения при детонации	304
Рыжков А.Ф., Попов А.В., Богатова Т.Ф., Силин В.Е. Тепловые режимы термохимической конверсии натуральных топлив в энергетических установках	306
Ситников О.Р., Павлов Г.И. Исследование конвективного теплообмена в камере пульсирующего горения цилиндрической формы	310
Снегирёв А.Ю., Липъяйнен А.Л., Талалов В.А. Режимы взаимодействия пламени и газокапельной струи при пожаротушении распыленной водой.....	312
Снегирёв А.Ю., Фролов А.С., Цой А.С. Вихреразрешающие технологии численного моделирования турбулентного диффузионного пламени.....	316
Файзуллин М.З., Решетников А.В., Коверда В.П. Синтез гидрата метана в низкотемпературных конденсатах водно-метановой смеси	320
Черненко А.С., Калинин В.В., Захаров В.В., Булышкин С.А. Влияние стефановского течения на характеристики высокотемпературного теплообмена и самопроизвольного потухания металлической частицы.....	323
Авторский указатель	327

ТОМ 4

СЕКЦИЯ 4. КИПЕНИЕ, КРИЗИСЫ КИПЕНИЯ, ЗАКРИЗИСНЫЙ ТЕПЛООБМЕН

Авксентюк Б.П., Овчинников В.В. Исследование структуры двухфазной пристенной области при гетерогенном взрывном кипении	33
Актершев С.П., Овчинников В.В. Динамика вскипания сильно перегретой жидкости при наличии фронтов испарения.....	37
Анохина Е.В. Исследование кривой кипения и кризиса кипения жидкостей.....	41
Байдаков В.Г., Каверин А.М., Андобаева В.Н. Вскипание перегретых жидкостей и растворов в слабых акустических полях	45
Байдаков В.Г., Каверин А.М., Андобаева В.Н. Перегрев и взрывное вскипание растворов ожиженных газов.....	49
Белов К.И., Жилин В.Г., Зейгарник Ю.А., Ивочкин Ю.П. О температурной области устойчивого существования паровой плёнки при кипении недогретой жидкости	51
Виноградов В.Е., Павлов П.А., Байдаков В.Г. Коллапс паровой плёнки на поверхности платинового нагревателя в этиловом спирте	57
Гасанов Б.М., Буланов Н.В. Активация центров кипения в эмульсиях с низкокипящей дисперсной фазой	61
Гогонин И.И. Зависимость критического теплового потока при кипении от параметров теплоотдающей стенки.....	65

А.А. Мойса¹, А.С. Черненко¹, В.В. Калинин¹, А.Н. Сафронков², И.А. Савченко¹

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Украина (1)

Ополевицкий университет, Польша (2)

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ТЕПЛОМАССОБМЕНА ЧАСТИЦЫ КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

АННОТАЦИЯ

Предлагается метод получения критических условий воспламенения и погасания каталитической химической реакции, основанный на определении экстремумов на зависимостях концентрации газообразного горючего компонента, находящегося в недостатке в газовой фазе, от стационарной температуры катализатора, а также безразмерных коэффициентов тепло- и массообмена (безразмерного диаметра) частицы катализатора от стационарной температуры. Применение метода дает возможность в аналитическом виде получить критические значения концентрации горючего, безразмерных диаметра и температуры катализатора. Установлено, что диффузионно-кинетическое отношение (число Семенова) близко к единице в точке вырождения критических условий теплообмена катализатора с газом.

1. ВВЕДЕНИЕ

Математическая теория определения критических условий гетерогенного воспламенения и погасания для реакций первого порядка с учетом массопереноса активного компонента к поверхности реакции известна уже давно [1-2]. Однако в теории используют преимущественно разложение аррениусовской экспоненты методом, который не учитывает конечности доли молекул способных прореагировать, что существенно сказывается на точном определении критических условий воспламенения и погасания, и параметров вырождения критических условий.

2. АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ

Уравнение для изменения температуры катализатора, на поверхности которой протекает гетерогенная экзотермическая химическая реакция первого порядка с учетом массопереноса горючего компонента, находящегося в газе в недостатке, в безразмерных величинах имеет вид:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \tilde{q}_{eff}, \quad \theta(t=0) = \theta_b, \quad (1)$$

$$\tilde{q}_{eff} = C_a(1 + Se)^{-1} \exp\left(\frac{\theta}{1 + \gamma_g \theta}\right) - \frac{\theta}{\delta}.$$

Здесь $\theta = \frac{T - T_g}{RT_g^2} E$, $Se = \frac{\delta}{\xi} \exp\left(\frac{\theta}{1 + \gamma_g \theta}\right)$,

$$\delta = \frac{Q_a \rho_g k(T_g) E}{\lambda_g Nu \cdot RT_g^2} d, \quad k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

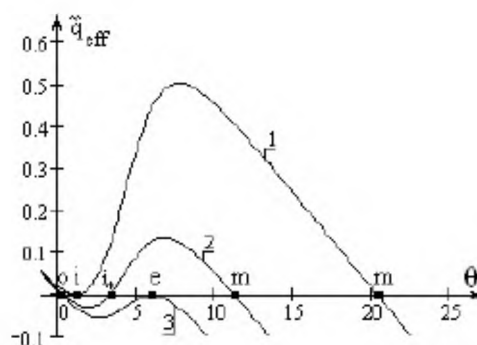
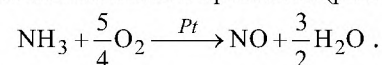


Рис. 1. Зависимость эффективной плотности тепловыделения от температуры $\tilde{q}_{eff}(\theta)$ для частицы катализатора: при $\xi = 1130$, $\delta = 22$, $\gamma_g = 0.026$, 1 — $C_{ai} = 1.8\%$; 2 — $C_a = 1.0\%$; 3 — $C_{ae} = 0.67\%$

$$\xi = \frac{Q_a E}{c_g R T_g^2}, \quad \gamma_g = \frac{R T_g}{E}, \quad \tau = \frac{t}{t_{ch}}, \quad t_{ch} = \frac{V_c c_c \rho_c R T_g^2}{S_c Q_a \rho_g k(T_g) E}.$$

В частном случае для нити катализатора, по которой протекает электрический ток, эффективной температурой газа T_g является $T_g = T_{g0} + q_j / \alpha$.

Проведем анализ зависимости временной производной температуры (1) или эффективной плотности тепловыделения $\tilde{q}_{eff}$ от температуры θ при различных значениях концентрациях горючего C_a . В качестве примера выбрано каталитическое окисление аммиака на платиновой проволоке (рис. 1, [3])



Точки o и m характеризуют соответственно устойчивые низко- и высокотемпературные стационарные состояния, которые описываются условиями

$$\tilde{q}_{eff} = 0, \quad \left. \frac{\partial \tilde{q}_{eff}}{\partial \theta} \right|_{o,m} < 0. \quad (2)$$

При любых малых изменениях температуры частицы катализатора вблизи этих точек она стремится к своему стационарному значению.

В критических точках i и e , соответствующие критическим условиям воспламенения и погасания, выполняются условия

$$\tilde{q}_{eff} = 0, \quad \left. \frac{\partial \tilde{q}_{eff}}{\partial \theta} \right|_{i,e} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 \tilde{q}_{eff}}{\partial \theta^2} \right|_i > 0, \quad \left. \frac{\partial^2 \tilde{q}_{eff}}{\partial \theta^2} \right|_e < 0. \quad (3)$$

Неустойчивая стационарная точка i определяет критическое условие воспламенения: при значениях концентрации горючего в газовой смеси $C_a > C_{ai}$ катализатор спустя время будет самопроизвольно переходить с низкотемпературного на высокотемпературный режим окисления [3]. Точка e соответствует критическому условию погасания: при значениях концентрации $C_a < C_{ae}$ катализатор будет самопроизвольно переходить с высокотемпературного на низкотемпературный режим окисления.

В интервале значений концентраций $C_{ae} < C_a < C_{ai}$ (гистерезисная область, рис. 1) существует три стационарных состояния. Критическая неустойчивая стационарная точка вынужденного воспламенения i_* (рис. 1), которая описывается условиями

$$\tilde{q}_{eff} = 0, \quad \left. \frac{\partial \tilde{q}_{eff}}{\partial \theta} \right|_{i_*} > 0,$$

характеризует значение начальной критической температуры катализатора T_{bcr} и параметры, которые соответствуют этой температуре: диаметр катализатора и начальная концентрация. При начальной температуре ниже T_{bcr} на поверхности частицы катализатора идет низкотемпературное окисление, при значениях температуры больше T_{bcr} спустя некоторое время – высокотемпературное окисление.

Рассмотрим все стационарные состояния, которые образуются в результате изменения концентрации горючей смеси C_a , размера катализатора и, как следствие, стационарной температуры катализатора в виде дифференциального уравнения:

$$\frac{\partial \tilde{q}_{eff}}{\partial \theta} \partial \theta + \frac{\partial \tilde{q}_{eff}}{\partial \delta} \partial \delta + \frac{\partial \tilde{q}_{eff}}{\partial C_a} \partial C_a = 0$$

или

$$\left. \frac{\partial C_a}{\partial \theta} \right|_{\delta=\text{const}} = - \frac{\left. \frac{\partial \tilde{q}_{eff}}{\partial \theta} \right|_{\delta=\text{const}}}{\left. \frac{\partial \tilde{q}_{eff}}{\partial C_a} \right|_{\delta=\text{const}}} \quad (4)$$

Так как величина $\partial \tilde{q}_{eff} / \partial C_a$ всегда положительна, тогда, используя условия (3), следует, что точка i соответствует максимуму на стационарной зависимости концентрации горючего от температуры катализатора, а точка e – минимуму (рис.2).

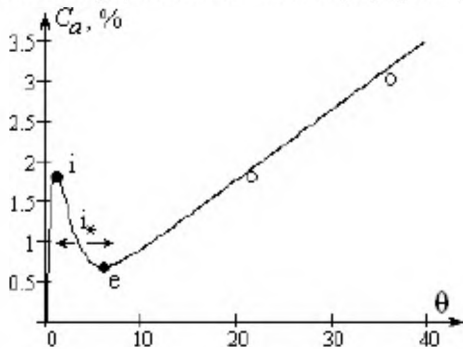


Рис. 2. Стационарная зависимость концентрации горючего от температуры катализатора при $\xi = 1130$, $\delta = 22$, $\gamma_g = 0.026$. о – данные [1]

Исходя из (2) и (4), при стационарном низкотемпературном (точка o) и высокотемпературном (точка m) окислении справедливо увеличение температуры с ростом концентрации, т.е. $\left. \frac{\partial C_a}{\partial \theta} \right|_{o,m} > 0$.

Таким образом, критические условия воспламенения и погасания реакций на поверхности частицы катализатора можно определить, как экстремумы на зависимости концентрации от стационарной температуры, полученной из условия стационарности $\tilde{q}_{eff} = 0$ из уравнения (1):

$$C_a = \frac{\theta \left(1 + \frac{\delta}{\xi} \exp \left(\frac{\theta}{1 + \gamma_g \theta} \right) \right)}{\delta \exp \left(\frac{\theta}{1 + \gamma_g \theta} \right)}. \quad (5)$$

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ

Для определения критических условий воспользуемся условием экстремума на зависимости $C_a(\theta)$, в результате применения которого получим уравнение для определения критического диаметра частицы катализатора $\delta_{i,e}$

$$\delta_{i,e} = \xi \left(\frac{\theta_{i,e}}{(1 + \gamma_g \theta_{i,e})^2} - 1 \right) \exp \left(- \frac{\theta_{i,e}}{1 + \gamma_g \theta_{i,e}} \right). \quad (6)$$

Подстановка (6) в (5) дает выражение для критической концентрации:

$$C_{ai,e} = \frac{\theta_{i,e}^2}{\xi (\theta_{i,e} - (1 + \gamma_g \theta_{i,e})^2)}. \quad (7)$$

Решая выражения (7) относительно $\theta_{i,e}$, получим выражение для значений температур катализатора, соответствующих критическим условиям воспламенения и погасания катализатора:

$$\theta_{i,e} = \frac{1}{\gamma_g^2 + \frac{1}{C_{ai,e}\xi}} \left(\frac{1}{2} - \gamma_g \mp \frac{1}{2} \sqrt{1 - 4\gamma_g - \frac{4}{C_{ai,e}\xi}} \right).$$

Применяя разложение аррениусовской экспоненты ($\gamma_g \ll 1$, подход Франк-Каменецкого), зависимость (5) представится в виде

$$C_a = \frac{\theta \left(1 + \frac{\delta}{\xi} \exp(\theta) \right)}{\delta \exp(\theta)}.$$

В этом случае критические параметры, характеризующие критические условия воспламенения и погасания, можно рассчитать согласно уравнениям:

$$\delta_{i,e} = \xi (\theta_{i,e} - 1) \exp(-\theta_{i,e}), \quad C_{ai,e} = \frac{\theta_{i,e}^2}{\xi (\theta_{i,e} - 1)},$$

$$\theta_{i,e} = \frac{C_{ai,e}\xi}{2} \left(1 \mp \sqrt{1 - \frac{4}{C_{ai,e}\xi}} \right).$$

При больших тепловых эффектах реакции и невысоких температурах газа ($\xi \gg 1$, $\gamma_g \ll 1$) критические значения безразмерного диаметра δ и температуры θ , соответствующие условию воспламенения, стремятся к постоянным значениям, равным:

$$\delta_i \Big|_{\xi \rightarrow \infty, \gamma_g \rightarrow 0} \rightarrow (C_a \cdot e)^{-1}, \quad \theta \Big|_{\xi \rightarrow \infty, \gamma_g \rightarrow 0} \rightarrow 1.$$

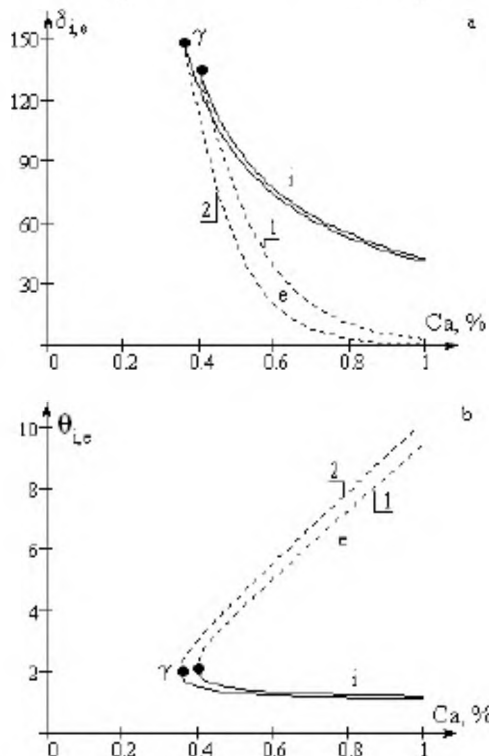


Рис. 3. Зависимость критических значений диаметра (а) и температуры (б) катализатора от концентрации горючего при $\xi = 1130$, $\gamma_g = 0.026$ для случая учета (1) и неучета (2) конечности числа реагирующих молекул

Например, для случая каталитического окисления аммиака на платиновой проволоке параметры $\xi = 1130$, $\gamma_g = 0.026$. Поэтому,

$$\delta_i = (C_a \cdot e)^{-1} = 22 \text{ и } \theta_i = 1.$$

Вырождение критических условий при воспламенении и потухании происходит при некотором минимальном значении концентрации горючего компонента. Использование условий, характеризующих точку вырождения

$$\tilde{q}_{eff} = 0, \quad \frac{\partial \tilde{q}_{eff}}{\partial \theta} \Big|_{i,e} = 0, \quad \frac{\partial^2 \tilde{q}_{eff}}{\partial \theta^2} \Big|_{i,e} = 0$$

получим критическое значение температуры частицы катализатора:

$$\theta_\gamma = \frac{2}{1 - 2\gamma_g}. \quad (8)$$

Подстановка (8) в (6), (7) даст $C_{ai} = C_{ae} = C_{a\gamma}$ и $\delta_i = \delta_e = \delta_\gamma$ в точке вырождения:

$$\delta_\gamma = \frac{\xi_\gamma (1 - 4\gamma_g)}{e^2} = \frac{4}{C_{a\gamma} \cdot e^2}, \quad C_{a\gamma} = \frac{4}{\xi_\gamma (1 - 4\gamma_g)}.$$

Критерий Семенова в точке вырождения равен:

$$Se_\gamma = 1 - 4\gamma_g,$$

с ростом параметра γ_g (температуры газа) он уменьшается, а в случае подхода Франк-Каменецкого эта величина постоянна и равна $Se_\gamma = 1$.

Вследствие того, что $\gamma_g > 0$, горючая смесь на частице катализатора может воспламениться только при $\xi C_{a\gamma} > 4$. При использовании разложения аррениусовской экспоненты Франк-Каменецкого ($\gamma_g = 0$) приходим к тому же результату для δ_γ , значению температуры $\theta_\gamma = 2$, и значению $\xi C_{a\gamma} = 4$, т.е. минимальному значению в более общем случае.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе анализа устойчивости стационарных режимов тепломассообмена катализатора с химически реагирующей газовой смесью предложен метод аналитического определения критическим условий воспламенения и погасания химической реакции первого порядка на катализаторе. Метод основан на определении экстремумов на зависимостях концентрации горючего, а также безразмерных коэффициентов тепло- и массообмена (безразмерного диаметра) частицы катализатора от стационарной температуры.

Установлено, что диффузионно-кинетическое отношение близко к единице в точке вырождения критических условий.

Проводится сравнение результатов с моделью Франк-Каменецкого, не учитывающая конечности скорости химической реакции с ростом температуры. На примере каталитического окисления аммиака на платиновой проволоке, показана применимость модели Франк-Каменецкого в области концентраций горючего вдали от вырождения критических условий.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

Q_a – тепловой эффект реакции, рассчитанный на килограмм горючего компонента, Дж/кг;
 C_a – относительная массовая концентрация горючего компонента в воздухе;
 Se – диффузионно-кинетическое отношение, число Семенова;
 d – диаметр частицы или проволоки катализатора, м;
 T_g – эффективная температура газа, К;
 q_j – плотность мощности нагрева нити электрическим током, Дж/м³;
 α – коэффициент теплообмена катализатора с газом, Вт/м²К;
 V_c и S_c – объем и площадь поверхности катализатора, м³ и м².

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Франк - Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 491 с.
2. Мержанов А.Г., Барзыкин В.В., Абрамов В.Г. Теория теплового взрыва: от Н.Н. Семенова до наших дней // Химическая физика. 1996. Т.15, №6. С.3-44.
3. Калинчук В.В., Софронков А.Н., Черненко А.С., Мойса А.А., Головкин А.А. Критические условия и период индукции поверхностного горения газов на частицах катализатора. // Современные проблемы химической и радиационной физики. Москва, Черногловка: ОИХФ РАН. 2009. С. 33-36.

Научное издание

ТРУДЫ ПЯТОЙ РОССИЙСКОЙ НАЦИОНАЛЬНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
ПО ТЕПЛООБМЕНУ

В 8 томах
25—29 октября 2010 г., Москва

Том 3

Свободная конвекция.
Тепломассообмен при химических превращениях

Корректор В.В. Сомова

Подписано к печати 06.09.10
Формат 60×84/8
Тираж 400 экз.

Печать офсетная
Печ. л. 42,25 Усл. печ. л. 39,3
Заказ

ЗАО «Издательский дом МЭИ», 111250, Москва, Красноказарменная ул., д. 14
Отпечатано в ООО «Галлея-Принт», 111024, Москва, 5-я Кабельная ул., д. 2Б