

УДК 614.841.12

## ИССЛЕДОВАНИЕ БЕСПЛАМЕННОГО ГОРЕНИЯ ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ГИДРОФОБИЗИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА

Ю. Н. Шебеко, А. В. Трунёв, В. А. Шепелин,  
В. Ю. Навценя, А. А. Зайцев

ВНИИ противопожарной обороны,  
143900 Балашиха

Экспериментально изучен процесс беспламенного горения водорода на поверхности гидрофобизированного катализатора для различных условий. Выявлена количественная взаимосвязь между скоростью каталитического окисления водорода и температурой поверхности катализатора. Показано, что наличие гелия в газовой среде приводит к существенному снижению скорости окисления водорода за счет снижения температуры каталитической поверхности из-за высокого коэффициента теплопроводности гелия. Предложена приближенная математическая модель беспламенного горения водорода на поверхности катализатора. Показано, что размещение каталитических стержней в металлических трубках диаметром 20 мм заметно повышает производительность каждого элемента за счет организации интенсивных конвективных потоков от нагретой поверхности стержня.

Исследованию беспламенного горения газов на поверхности катализаторов посвящено большое количество работ (см., например, [1–11]). В [1–4] основное внимание уделено изучению возможности и условий зажигания газоздушных смесей каталитической поверхностью. Работы [5, 6] посвящены разработке катализатора для сжигания влажного гремучего газа, основная отличительная особенность которого — наличие на поверхности пористой гидрофобизированной фторопластовой пленки, обеспечивающей эффективную работу катализатора во влажной среде. беспламенное горение водорода на поверхности гидрофобизированного катализатора рассмотрено в [7–9], и определены удельная скорость сжигания водорода, зажигающая способность каталитической поверхности, а также их зависимость от состава парогазовой среды, ее температуры и давления. В [10, 11] изучалось беспламенное горение водорода на поверхности сложного многослойного катализатора, содержащего платину, рутений, палладий, ванадий, и влияние различных газовых примесей.

В то же время в литературе недостаточно освещены исследования особенности беспламенного сжигания водорода при функционировании сборки отдельных элементов каталитических поверхностей, динамика этого процесса, взаимосвязь температуры поверхности катализатора и удельной скорости окисления  $H_2$ . Решению этих вопросов посвящена настоящая работа.

### Методика эксперимента

Для проведения опытов использована экспериментальная установка (рис. 1), основная часть которой — реакционный сосуд объемом  $50 \text{ дм}^3$  в виде замкнутого вертикального цилиндра диаметром 300 и высотой 800 мм. Каталитический сжигатель водорода, состоящий из совокупности стержней с гидрофобизированным покрытием, размещался в средней части реакционного сосуда. В специальном смесителе высокого давления объемом  $3 \text{ дм}^3$  по парциальным давлениям готовили гремучий газ

( $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ), который поступал в нижнюю часть реакционного сосуда. Расход газа измеряли путем непрерывной регистрации падения давления в смесителе в течение всего эксперимента. В нижней, средней и верхней частях реакционного сосуда размещались три термокаталитических датчика концентраций водорода, сигналы с которых через мостовую схему поступали на шестиканальный потенциометр КСП-4. Смесь из реакционного сосуда подавалась в промежуточную емкость, где также находился датчик концентрации водорода, и через расходомер выбрасывалась в атмосферу. Из-за горения водорода объемный расход подаваемого из смесителя гремучего газа превышал расход смеси через промежуточную емкость.

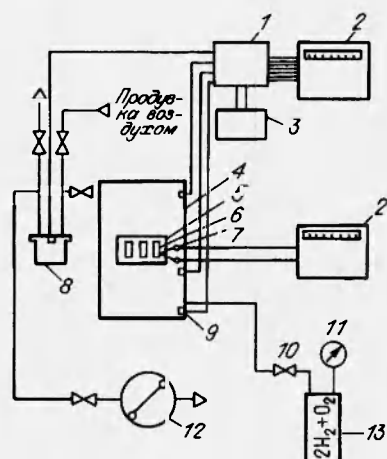


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — мостовая схема; 2 — потенциометр КСП-4; 3 — источник постоянного тока; 4 — корпус реакционного сосуда; 5 — сжигатель ячеистый; 6 — стержень с катализатором; 7 — термопара; 8 — промежуточная емкость; 9 — датчик концентрации водорода; 10 — вентиль регулировочный; 11 — манометр; 12 — расходомер; 13 — смеситель.

Рассматривали две схемы каталитического сжигателя (рис. 2). Конструкция, представленная на рис. 2, а, — это совокупность сваренных между собой по боковым поверхностям 19 металлических трубок с внутренним диаметром 20 и высотой 85 мм, имеющая ось симметрии.

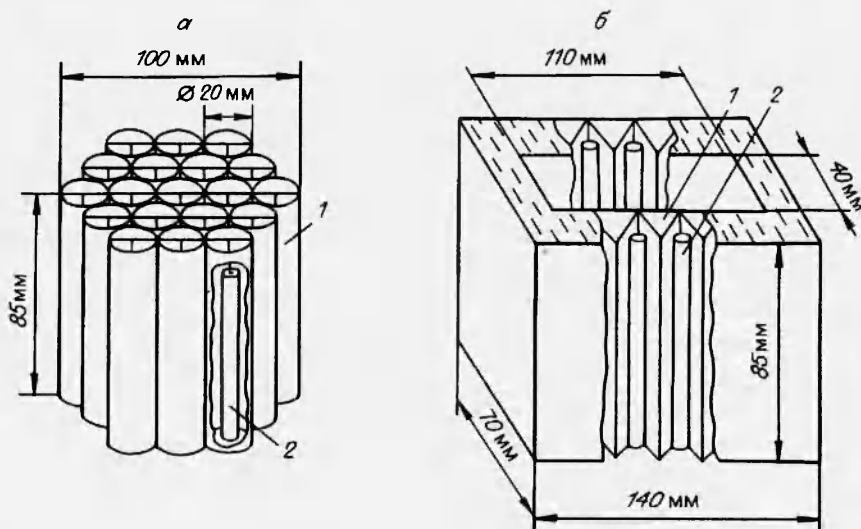


Рис. 2. Схемы конструкций каталитического сжигателя:

- а) 1 — цилиндрическая ячейка; 2 — стержень;  
б) 1 — треугольная ячейка; 2 — стержень.

Внутри трубок располагались стержни из спеченного триоксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в поры которого введена платиновая чернь. Поверхность стержня покрыта пористой пленкой фторопласта, проницаемой для газов

и паров воды. Диаметр стержней 5,8, длина 63 мм. Стержень имеет осевой канал диаметром 1 мм. Более подробное описание катализатора и способа его приготовления дано в работах [5, 6]. Диаметр и длина металлических трубок обоснованы в ходе предварительных экспериментов по оптимизации конструкции сжигателя [8, 12].

На рис. 2,б представлена конструкция, состоящая из совокупности ячеек с сечением в виде равностороннего треугольника со стороной 21 мм. Ячейки расположены по периметру прямоугольника с сечением 70 × 140 мм. В центрах ячеек находились описанные выше стержни (32 шт.) с гидрофобизированным катализатором.

Третья конструкция отличалась от первой количеством ячеек (7 шт.).

В каждой сборке на одном стержне измеряли температуры внешней поверхности и стенки внутреннего канала. Стержень для измерения температуры расположен в центре первой и третьей конструкций и на периферии второй.

Часть экспериментов с третьей конструкцией выполнена в условиях, когда свободное пространство реакционного сосуда первоначально заполняли не воздухом, а негорючим газом (азотом, диоксидом углерода или гелием). В этом случае измеряли только температуру поверхности стержня.

Относительные погрешности измерения (концентрации водорода, расходов газовых компонентов, температуры) не превышали 10 %.

### Результаты экспериментов

Типичные данные для первой и второй конструкций приведены на рис. 3. Видно, что расход гремучего газа на входе в реакционный сосуд остается постоянным, тогда как расход смеси на выходе из промежуточной емкости по истечении ~ 5 мин от начала опыта быстро падает до нуля. Это свидетельствует о том, что весь гремучий газ, подаваемый в реакционный сосуд, реагирует в беспламенном режиме с образованием воды. В пользу этого говорит и тот факт, что одновременно с падением расхода смеси через промежуточную емкость уменьшается концентрация водорода в реакционном сосуде. Зависимости, полученные для рассмотренных конструкций, качественно сходны.

Как и следовало ожидать, в верхней части реакционного сосуда (на выходе из него) величина  $\text{CH}_2$  наименьшая. Относительно небольшое различие в концентрациях  $\text{H}_2$  по высоте сосуда обусловлено, вероятно, интенсивным перемешиванием конвективными потоками, возникающими вследствие разогрева поверхности стержней. Практически одновременно с падением расхода парогазовой среды через промежуточную емкость быстро повышается температура поверхности стержней, что свидетельствует о протекании интенсивной химической реакции. Найдено, что при расходах гремучего газа 4940 и 2000 мл/мин для первой и второй конструкций соответственно поверхность катализатора разогревалась до температур, достаточных для зажигания газовой смеси. При расчете на один стержень это составляет 260 и 62,5 мл/мин.

На рис. 4 представлены результаты измерения температуры поверхности центрального стержня третьей сборки при первоначальном заполнении объема реакционного сосуда воздухом или химически инертным газом. Видно, что данные для воздуха, азота и диоксида углерода качественно и количественно близки друг к другу. При этом почти одновременно с прекращением подачи гремучего газа начинается падение температуры. Максимальное значение температуры  $T_{\text{max}}$  определяется как мольной теплоемкостью газовой среды (для азота  $T_{\text{max}}$  выше, чем для диоксида углерода), так и концентрацией кислорода в объеме реакционного сосуда (у воздуха  $T_{\text{max}}$  выше, чем у азота в силу того, что при более высоких

концентрациях  $O_2$  окисление водорода на поверхности катализатора протекает с большей скоростью).

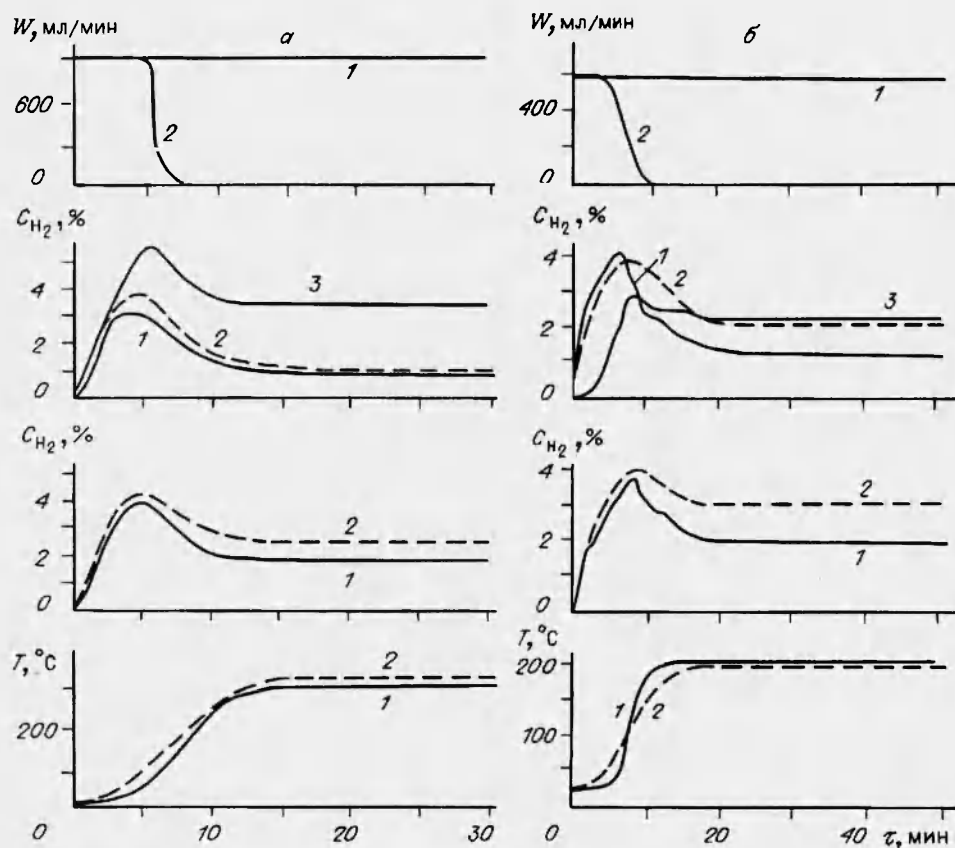


Рис. 3. Временные зависимости расхода газовых сред  $W$  (1 — на входе в реакционный сосуд, 2 — на выходе из сосуда), концентрации водорода в различных точках реакционного сосуда  $C_{H_2}$  (1 — вверху, 2 — в середине, 3 — внизу), средней концентрации водорода  $C_{H_2}$  (1 — эксперимент, 2 — расчет) и температуры поверхности стержня  $T$  (1 — эксперимент, 2 — расчет) для первой (а) и второй (б) конструкций.

Зависимость температуры поверхности стержня от времени в опытах с гелием существенно отличается от аналогичных зависимостей для воздуха, азота и диоксида углерода более медленным подъемом температуры, продолжающимся и после того, как прекращена подача гремучего газа в реакционный сосуд. Данный эффект обусловлен, по-видимому, высоким коэффициентом теплопроводности гелия. В этом случае разогрев поверхности стержня (и, следовательно, рост скорости окисления водорода на поверхности катализатора) вследствие высокой интенсивности теплосъема происходит существенно медленнее, чем для других изученных газов. Поэтому даже с окончанием подачи гремучего газа в объем реакционного сосуда в нем остается достаточно большое количество непрореагировавшего водорода, окисление которого приводит к дальнейшему росту температуры поверхности катализатора. Максимум этой температуры, однако, значительно ниже, чем для других изученных газов.

На рис. 5 представлены типичные кривые, характеризующие работу катализатора в режиме импульсной подачи гремучего газа в реакционный сосуд. Из представленных данных следует, что по окончании подачи гремучего газа концентрация водорода в реакционном сосуде быстро снижается практически до нуля, и при повторной подаче картина процесса

качественно повторяется. Поскольку температура поверхности катализатора в начале второго импульса выше первоначальной (катализатор не успел остыть), пиковая концентрация водорода оказывается ниже, чем во время первого импульса.

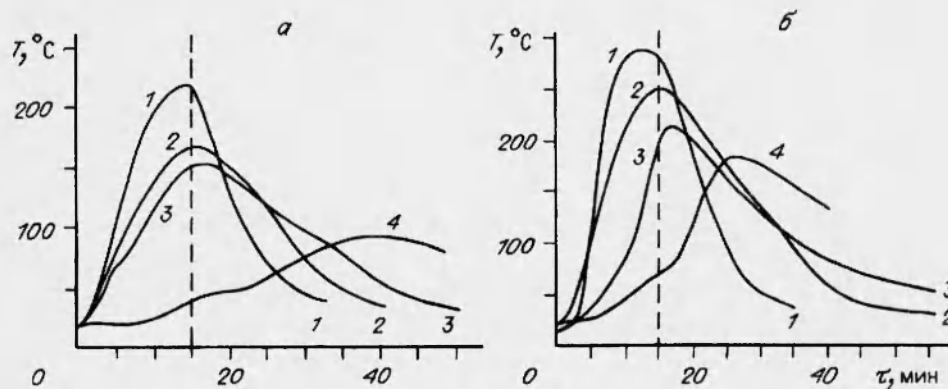


Рис. 4. Температура каталитической поверхности при различных начальных составах газовых сред в реакционном сосуде и расходах гремучего газа 300 (а) и 600 (б) мл/мин. Подача гремучего газа прекращена через 15 мин. 1 — воздух; 2 — азот; 3 — диоксид углерода; 4 — гелий.

### Обсуждение результатов экспериментов

Как следует из представленных на рис. 3 данных, величина  $c_{H_2}$  монотонно изменяется во времени, что наряду с данными по изменению температуры свидетельствует о заметной температурной зависимости скорости окисления водорода на поверхности катализатора. Исходя из этого, предложена приближенная математическая модель процесса беспламенного горения водорода, основанная на следующих предложениях и допущениях:

- концентрация водорода в объеме реакционного сосуда однородна;
- конструкция сжигателя рассматривается как «черный ящик» с известной зависимостью скорости окисления водорода в нем от температуры катализатора и концентрации  $H_2$ ;
- согласно [7, 8], скорость окисления водорода пропорциональна его объемной концентрации;
- зависимость скорости окисления водорода от температуры катализатора описывается аррениусовской формулой;
- температура газовой среды в реакционном сосуде постоянна во времени.

В рамках сделанных предположений система уравнений, описывающих концентрации водорода и температуры поверхности катализатора во времени, может быть записана следующим образом:

$$\frac{dc_{H_2}}{d\tau} = \frac{100}{V} (\bar{W}_0 - G_0 c_{H_2}),$$

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{1}{c_{\text{эф}}} [G_0 c_{H_2} Q - \alpha(T - T_a)],$$

где  $c_{H_2}$  — средняя объемная концентрация водорода в реакционном сосуде, %;  $\tau$  — время, с;  $V$  — объем реакционного сосуда,  $m^3$ ;  $\bar{W}_0$  — скорость поступления водорода в реакционный сосуд,  $m^3/c$ ;  $G_0$  — удельная скорость окисления водорода,  $m^3/c$ ;  $T$  — температура поверхности катализатора, К;  $c_{\text{эф}}$  — эффективная теплоемкость катализатора, Дж/К;  $Q$  —

объемная теплота сгорания водорода, Дж/м<sup>3</sup>;  $\alpha$  — эффективный коэффициент теплоотдачи от поверхности сжигателя, Дж/К;  $T_a$  — температура газовой среды в реакционном сосуде, К;  $G_0 = G_{m0} \exp(-E/RT)$ , где  $G_{m0}$  — константа;  $E$  — эффективная энергия активации процесса окисления водорода на поверхности катализатора;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

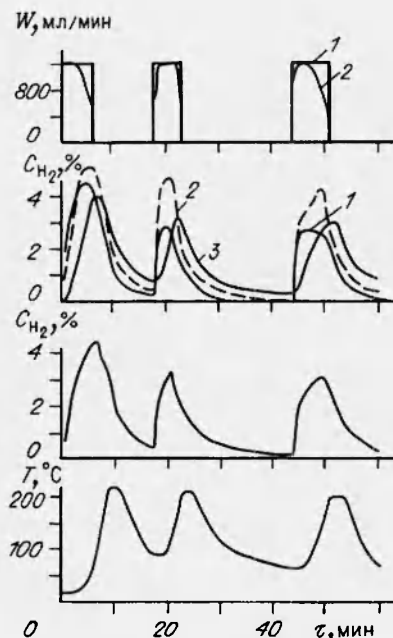


Рис. 5. Результаты экспериментов при импульсной подаче гремучего газа (вторая конструкция).

Обозначения аналогичны рис. 3.

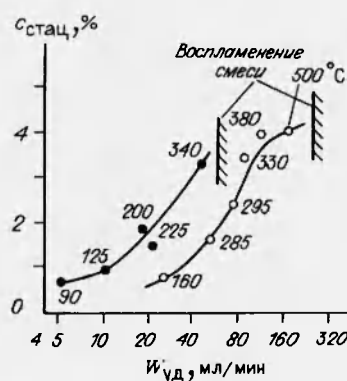


Рис. 6. Зависимость стационарной концентрации водорода от удельного расхода гремучей смеси на один стержень для первой (○) и второй (●) конструкций. В скобках указаны стационарные значения температуры поверхности стержня.

Значения  $G_{m0}$ ,  $E$ ,  $c_{эф}$ ,  $\alpha$  находили по полученным в настоящей работе экспериментальным данным. Величина  $E = 4,2$  кДж/моль и не зависит от конструкции сжигателя. Параметры  $G_{m0}$ ,  $c_{эф}$ ,  $\alpha$  определяются особенностями конструкции. Для первой конструкции  $G_{m0} = 1,15 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/с,  $c_{эф} = 0,2$  Дж/К,  $\alpha = 5,3 \cdot 10^{-4}$  Вт/К; для второй конструкции  $G_{m0} = 0,9 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/с,  $c_{эф} = 0,2$  Дж/К,  $\alpha = 6,7 \cdot 10^{-4}$  Вт/К.

Типичные результаты расчета среднеобъемной концентрации водорода в реакционном сосуде и температуры поверхности катализатора представлены на рис. 3. Наблюдается относительно неплохое согласие расчета и эксперимента, что свидетельствует о правильном качественном представлении о характере процесса.

На рис. 6 приводится сравнение зависимостей стационарных средних концентраций водорода в реакционном сосуде от удельного расхода гремучего газа на один стержень. Видно, что первая конструкция, хотя и содержит существенно меньшее число стержней с каталитическим покрытием, оказывается более эффективной как с точки зрения поддержания возможно более низкой стационарной концентрации  $H_2$ , так и с точки зрения возможности ее функционирования при высоких расходах гремучего газа без зажигания смеси. Данный эффект обусловлен, на наш взгляд, более эффективным подводом водородсодержащей смеси к каталитической поверхности стержня за счет организации конвективных потоков от нагретой поверхности внутри металлических трубок, составляющих основу первой

конструкции. В работах [8, 12] показано, что подобные трубки заметно повышают скорость каталитического сжигания водорода на поверхности рассматриваемых стержней. В то же время характерные размеры и форма каналов, в которых расположены стержни во второй конструкции, малы для достижения оптимальной скорости подачи водорода к каталитической поверхности [8].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Treviño C.** Gas phase ignition of premixed fuel by catalytic bodies in stagnation flow // *Combust. Sci. Technol.* 1982. V. 30, N 1-6. P. 213-218.
2. **Bruno C., Walsh P. M., Santavicca D. A. a. o.** Catalytic combustion of propane/air mixtures on platinum // *Combust. Sci. Technol.* 1983. V. 31, N 1-2. P. 43-74.
3. **Griffin R., Pfefferle L. D., Dyer M. J., Crosley D. R.** The ignition of methane — ethane boundary layer flows by heated catalytic surfaces // *Combust. Sci. Technol.* 1989. V. 65, N 1-3. P. 19-37.
4. **Rangel R. H., Fernandez-Pello A. C., Treviño C.** Gas phase ignition of premixed combustible by catalytic and noncatalytic cylindrical surfaces // *Combust. Sci. Technol.* 1986. V. 48, N 1-2. P. 45-63.
5. **Щербакова М. В., Шепелин В. А., Дзисяк А. П.** Гидрофобизированный катализатор для сжигания влажного гремучего газа // *Хим. пром-сть.* 1986. № 3. С. 39-41.
6. **Щербакова М. В., Шепелин В. А., Дзисяк А. П.** О факторах, определяющих эффективную работу платинового катализатора окисления  $H_2$  в условиях дезактивирующего воздействия воды // *Хим. пром-сть.* 1988. № 7. С. 406-409.
7. **Келлер В. Д., Шебеко Ю. Н., Шепелин В. А. и др.** Исследование эффективности каталитических сжигателей для удаления водорода из герметичных помещений АЭС // *Атом. энергия.* 1989. Т. 67, № 5. С. 335-337.
8. **Трунёв А. В., Цариченко С. Г., Шебеко Ю. Н., Келлер В. Д.** Обеспечение пожаро- и взрывобезопасности путем применения сжигателя водорода на основе гидрофобизированных катализаторов // *Хим. пром-сть.* 1992. № 1. С. 53-55.
9. **Баронов Г. С., Калинин А. А., Русанов В. Д., Фуркасов Д. Е.** Высокоэффективные дожигатели водорода на основе активированных пористых ячеистых материалов // *Ядерная энергия и безопасность человека.* Нижний Новгород, 1993. С. 722-724.
10. **Chakraborty A. K.** Catalytic removal of hydrogen // *Kerntechnik.* 1988. N 1. P. 53-55.
11. **Chakraborty A. K., Kersting E., Kluft K. H. et al.** An alternate possibility to remove hydrogen from the containment atmosphere during severe accidents // *Int. ANS/ENS Top. Meet. on Operability of Nuclear Power Systems in Normal and Adverse Environment.* Albuquerque, Sept. 29 - Oct. 3, 1986.
12. **Келлер В. Д., Еременко О. Я., Шепелин В. А. и др.** Испытания модели пассивного каталитического дожигателя водорода // *Теплоэнергетика.* 1991. № 3. С. 55-58.

Поступила в редакцию 19/XII 1994 г.