

В.В. Гончаров<sup>1</sup>, А.А. Климаш<sup>1</sup>, В.О. Зажигалов<sup>2</sup>, В.М. Орлік<sup>3</sup>

## Теплофізичні дослідження каталітичних елементів з внутрішнім нагрівом

<sup>1</sup>Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне).  
93009, Україна, Луганська обл., м. Рубіжне, вул. Леніна, 31, e-mail: [gonch\\_vit@rambler.ru](mailto:gonch_vit@rambler.ru)

<sup>2</sup>Інститут сорбції та проблем ендоекології НАНУ. Адреса: 03164, Україна, м. Київ, вул. генерала Наумова, 13,  
e-mail: [zazhigal@ispe.kiev.ua](mailto:zazhigal@ispe.kiev.ua)

<sup>3</sup>Інститут газу НАНУ. Адреса: 03113, Україна, м. Київ, вул. Дегтяревська, 39, e-mail: [orlyk-v@mail.ru](mailto:orlyk-v@mail.ru)

У даній роботі був проведений аналіз теплофізичних властивостей металевих носіїв з нанесеними каталітичними елементами за методами іонної імплантації та хімічного просочення в процесі їх нагріву електричним струмом. Приведені графіки залежностей коефіцієнту тепловіддачі, температури газу та коефіцієнту корисної дії від споживаної потужності. Обґрунтовано зв'язок мікроструктури поверхні зразків з отриманими результатами теплофізичних досліджень.

**Ключові слова:** каталізатор, іонна імплантація, електронно-вакуумне обладнання, теплопередача, ніхромова спіраль, коефіцієнт тепловіддачі.

Стаття постуила до редакції 22.02.2011; прийнята до друку 15.06.2011.

### Вступ

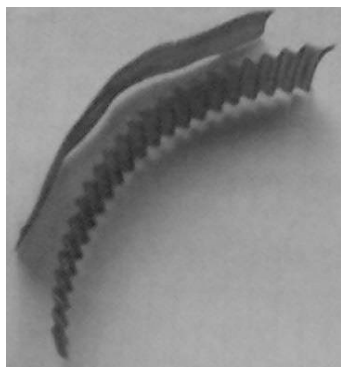
Для здійснення високоефективних і екологічних каталітичних процесів без зайвих втрат тепла необхідне застосування новітніх технологій і матеріалів таких, як метод нагріву каталізатора електричним струмом. В якості каталізатору для цього можна використовувати металеві, вуглецеві та ін. тонкоплівкові або тканинні матеріали, фольгу, сітку і т.п. [1 - 4]. Оскільки для отримання каталітичного ефекту необхідне певне неглибоке насичення поверхні активними частками, то слід застосовувати технології, які дозволяють обробляти металеві, вуглецеві та ін. носії на мікро- та

нанорівнях [5 - 7]. Тому великий інтерес представляє метод іонної імплантації - технологія модифікування, яка дозволяє обробляти поверхневі шари зразків глибиною до кількох мікрметрів без зміни їх форми, розмірів та внутрішньої структури.

### I. Методика експерименту

#### Приготування зразків

Для дослідження були взяті три зразки з металеві фольги (сталь марки 12Х18Н10Т) товщиною 0,1 мм та один зразок з ніхромової спіралі (сплав марки Х20Н80) діаметром 1,1 мм для порівняння теплоенергетичних властивостей. Стальні



а)



б)

Рис. 1. Зовнішній вигляд металофольгових стрічок (а) та керамічної основи з закріпленим зразком (б).

зразки нарізали в формі стрічки 1800 мм × 5 мм та піддавали гофрируванню (рис. 1,а) з метою укладання в концентричні канали керамічної основи дослідницької установки (рис. 1,б).

Після механічної підготовки (гофрирування) два зразки були оброблені на установці іонної імплантації (іонами Al, N<sub>2</sub>), а один з них ще й піддали хімічному просоченню паладієм.

Імплантацію алюмінію та азоту проводили на електронно-вакуумному обладнанні за наступним режимом. Тиск в камері 10<sup>-4</sup> ÷ 10<sup>-5</sup> Па, напруга на мішені 1÷2 кВ, напруга на зразку 30÷40 кВ. В результаті процесу поверхнева концентрація імплантованих компонентів складала приблизно 5·10<sup>17</sup> іон/см<sup>2</sup>.

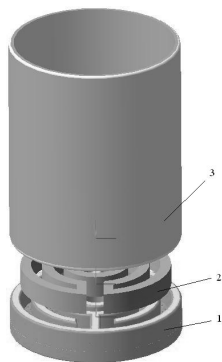
Хімічне просочення проводили в розчині Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> протягом однієї години.

Таким чином для досліджень отримали чотири зразки:

- 1) Зразок №1 - не оброблена сталева стрічка;
- 2) Зразок №2 - сталева стрічка, оброблена іонами алюмінію та азоту за методом іонної імплантації;
- 3) Зразок №3 - сталева стрічка, оброблена іонами алюмінію та азоту за методом іонної імплантації з нанесенням поверх каталітичного елементу (Pd) за методом хімічного просочення;
- 4) Зразок №4 - ніхромова спіраль, як найпоширеніший елемент в стандартних електронагрівачах.

#### Дослідження теплофізичних властивостей зразків

**Опис експериментальної установки.** За основу конструкції дослідницької установки (рис. 2) була прийнята стандартна електроплитка, в канали якої по черзі встановлювали усі чотири зразки.



**Рис. 2.** Дослідницька установка: 1-плитка, 2-металевий зразок (нагрівальний елемент), 3-сталевий стакан.

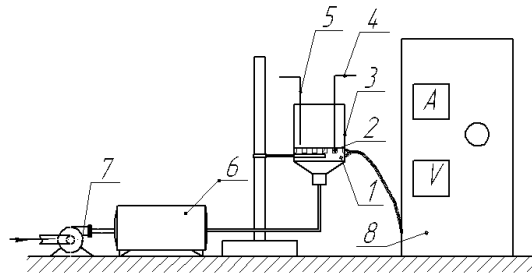
Для зручності контролю параметрів і відтворюваності результатів зразки гріли постійним електричним струмом різної потужності.

В дану конструкцію введений сталевий стакан, для запобігання дії навколишнього середовища на зону теплопередачі. Експериментальна конструкція для дослідження каталітичних елементів з внутрішнім нагрівом є прототипом промислового каталітичного пальника.

Для вивчення теплофізичних властивостей зразків (зокрема процесу тепловіддачі від розігрітого

металевого зразка до повітря) було розроблено експериментальну схему, яка наведена на рисунку 3.

Металевий зразок нагрівався електричним струмом, контрольованим з щита (8). Повітря нагніталось вентилятором (7) через лічильник газу ГСБ-400 (6) (барабанный лічильник) в електронагрівач (рис. 3). Для доступу повітря в зону нагріву в каналах плитки були просвердлені отвори діаметром 3 мм з поверхневою часткою перетину 30%. Температура поверхні зразка і повітря вимірювалася за допомогою термопар (4), (5).



**Рис. 3.** Схема установки для дослідження тепловіддачі.

Для проведення експерименту зразки вкладалися в концентричні канали електроплитки так, щоб утворювалися пропускні канали. Дана схема дозволяє проводити дослідження як конвективної тепловіддачі, так і теплового випромінювання при різних контрольованих витратах повітря.

#### Методика розрахунку параметрів процесу тепловіддачі

В результаті спостереження за процесом нагріву повітря отримали дані електричних параметрів (напруга, сила струму), температур (зразка і повітря) та витрат повітря. Розрахунковими величинами є: загальний коефіцієнт тепловіддачі, потужність нагріву повітря і коефіцієнт корисної дії.

Розрахунок сталевих зразків проводили, прийняв за модель обтікання плоскої вертикальної стінки. Розрахунок ніхромового зразка проводили, прийняв за модель обтікання циліндра.

Для сталеві фольги алгоритм розрахунку наступний.

Визначення коефіцієнту конвективної тепловіддачі -  $\alpha_K = \frac{Nu}{l} \cdot \lambda$ .

При цьому  $Nu = C(Gr \cdot Pr)^n$  в умовах вільної конвекції та  $Nu = 0,664 \cdot Pr^{0,33} \cdot Re^{0,5}$  в умовах витрат повітря не рівних 0.

Визначення коефіцієнту радіаційної тепловіддачі -

$$\alpha_p = \frac{\sigma \cdot \epsilon \left[ (\Theta + 273,15)^4 - (t + 273,15)^4 \right]}{\Delta t}$$

Визначення загального коефіцієнту тепловіддачі -  $\alpha = \alpha_K + \alpha_p$ .

Визначення потужності нагріву повітря -  $P_{н.в.} = \Delta h G$ .

При цьому -  $\Delta h = h(t) - h_0 = t + d_n (2501 + 1,93t)$ .

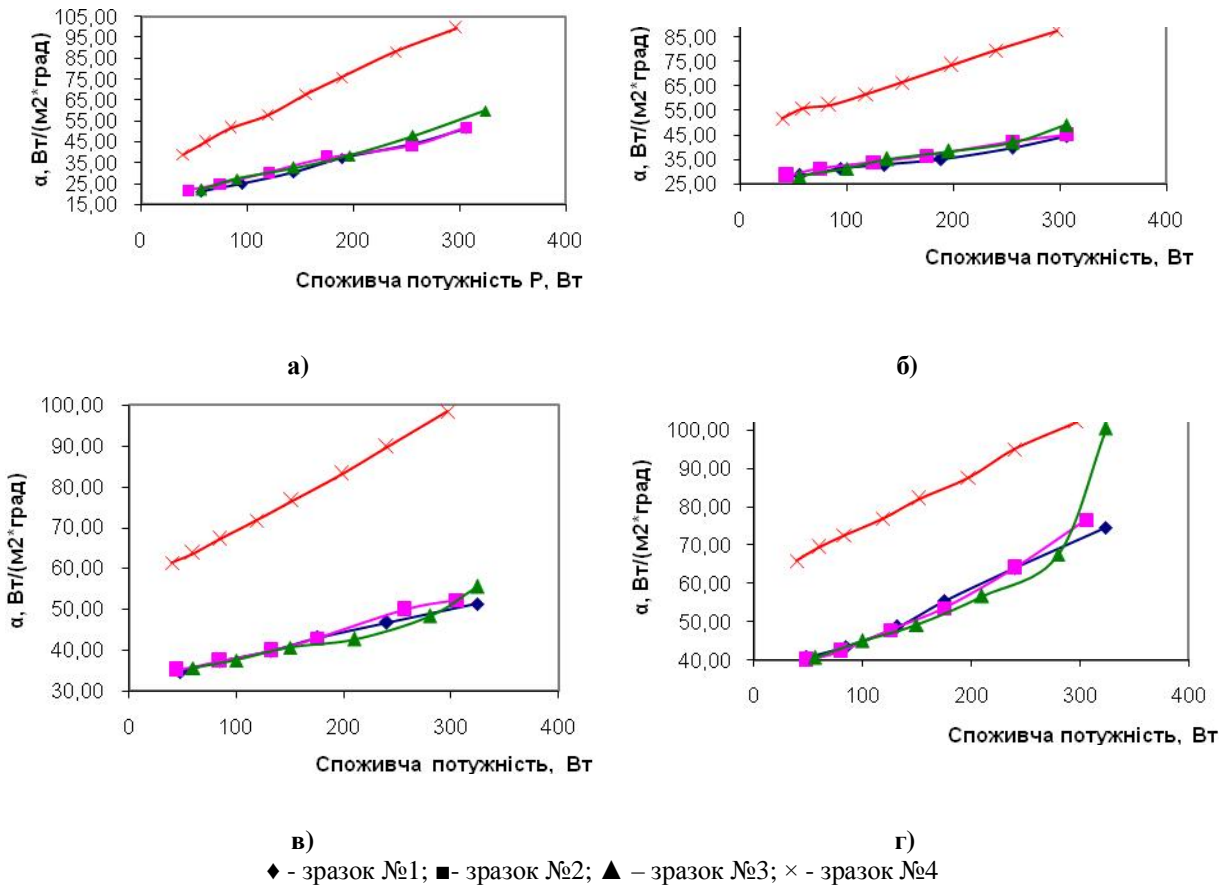


Рис. 4 – Залежність загального коефіцієнту тепловіддачі від споживаної потужності при витратах:  
 а) 0 л/год; б) 600 л/год; в) 1000 л/год; г) 1250 л/год.

Визначення коефіцієнту корисної дії -  $\eta = \frac{P_{н.в.}}{P_c}$ .

При цьому -  $P_c = I \cdot U$ .

Для ніхромової спіралі алгоритм розрахунку наступний.

Визначення коефіцієнту конвективної тепловіддачі в умовах вільної конвекції –

$$\alpha_K = \phi A \left( \frac{\Delta t}{l^5} \right)^{0,125}$$

Визначення коефіцієнту конвективної тепловіддачі в умовах витрат повітря не рівних 0 –

$$\alpha_K = \phi \frac{Nu}{l} \lambda$$

При цьому  $Nu = 0,43 + 0,55 \cdot Pr^{0,38} \cdot Re^{0,5}$ .

Всі останні величини розраховуємо як для сталевих зразків.

#### Дослідження мікрогеометрії зразків

Дослідження поверхні зразків проводили за допомогою мікроскопу «МИМ-7» додатково обладнаного цифровою фотокамерою «Kodak EasyShare C1013» та мікроінтерферометру Лінніка «МИИ - 4».

Мікрофотографії поверхонь зразків приведені на рисунках 13 - 15.

## II. Результати експерименту та їх обговорення

Отримані аналітичні дані відобразили на графіках (рис. 4). Графіки (рис. 4) чітко показують, що при застосуванні іонної імплантації має місце збільшення загального коефіцієнту тепловіддачі, але навіть оброблені зразки по цьому параметру поступаються ніхромовій спіралі більш ніж в два рази. Але коефіцієнт тепловіддачі – це питома величина і залежить від багатьох факторів і тому не може бути єдиним критерієм оцінки теплофізичних властивостей. Оскільки при нагріванні реакційної суміші цільовим є температура останньої, то слід дослідити температурні залежності зразків.

Графіки (рис. 5) свідчать, що значення температур нагріву повітря майже не відрізняються для всіх зразків. Отже, реакційна суміш отримує достатню кількість теплової енергії для проведення каталітичного процесу. Щоб порівняти енергетичну

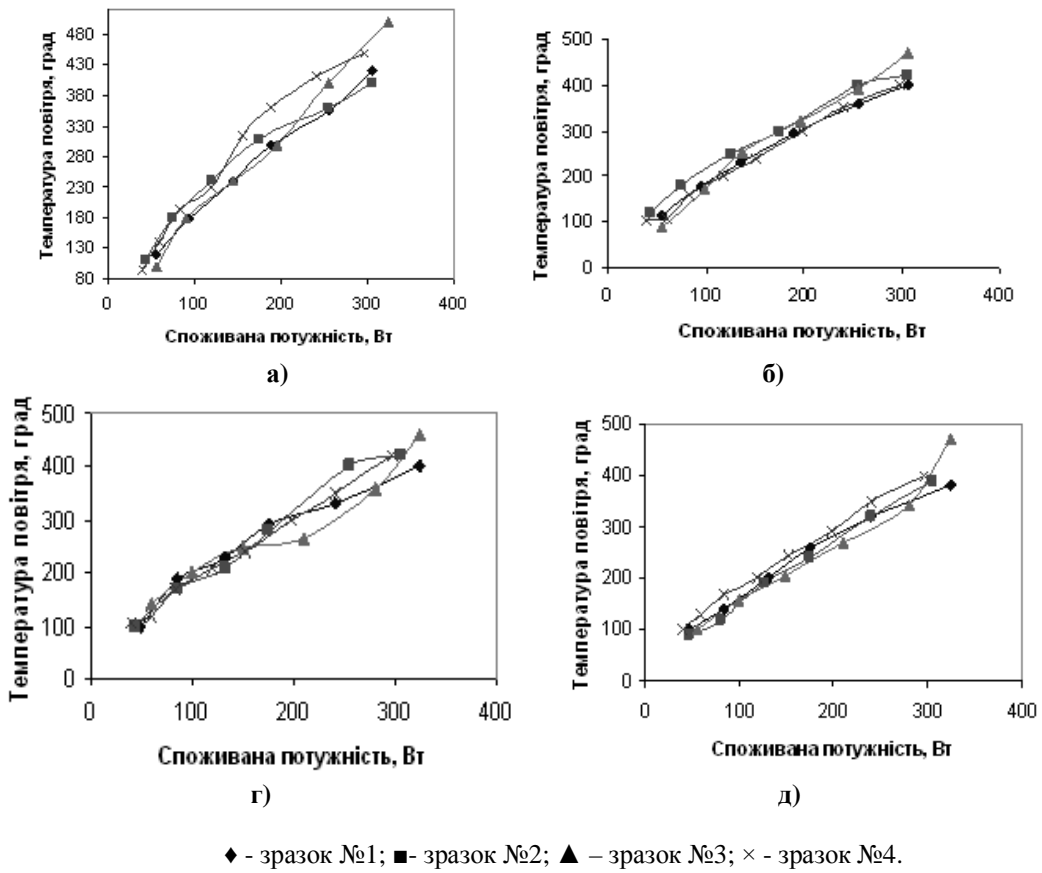


Рис. 5. - Залежність температури нагріву повітря від споживаної потужності при витратах: а) 0 л/год; б) 600. л/год; в) 1000. л/год; г) 1250. л/год.

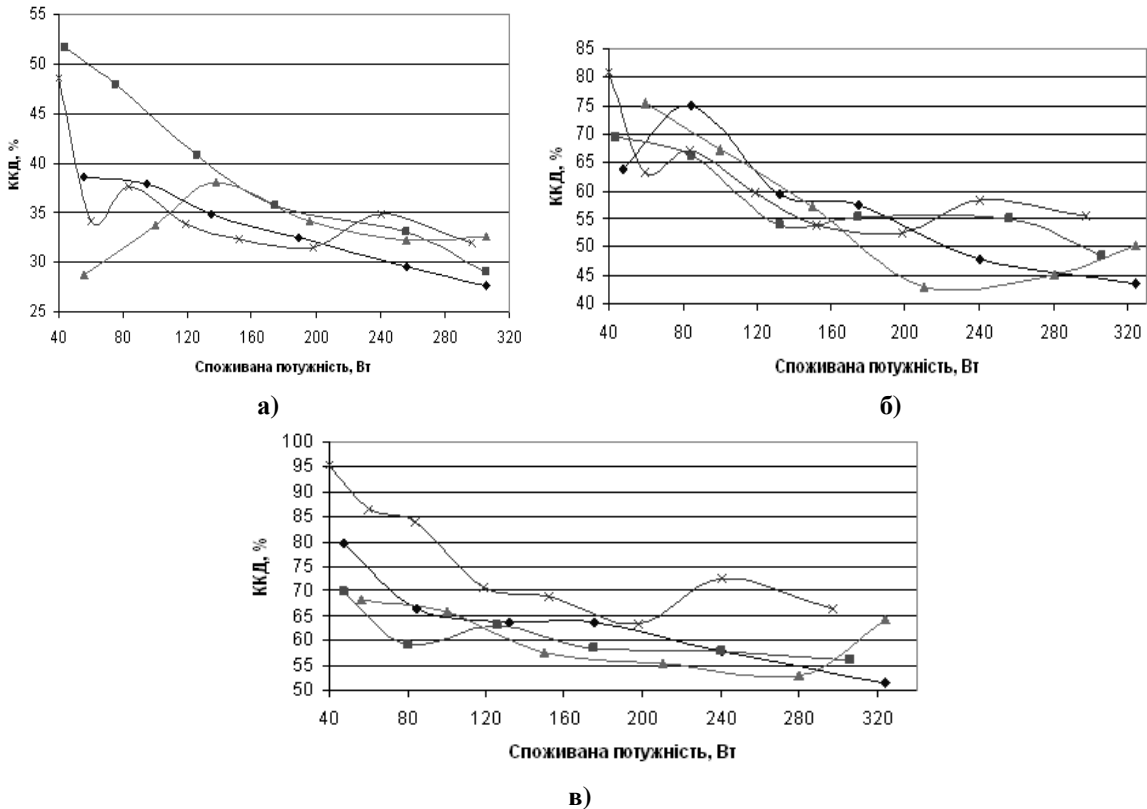


Рис. 6. - Залежність коефіцієнта корисної дії від споживаної потужності при витратах: а) 600 л/год; б) 1000. л/год; в) 1250. л/год.

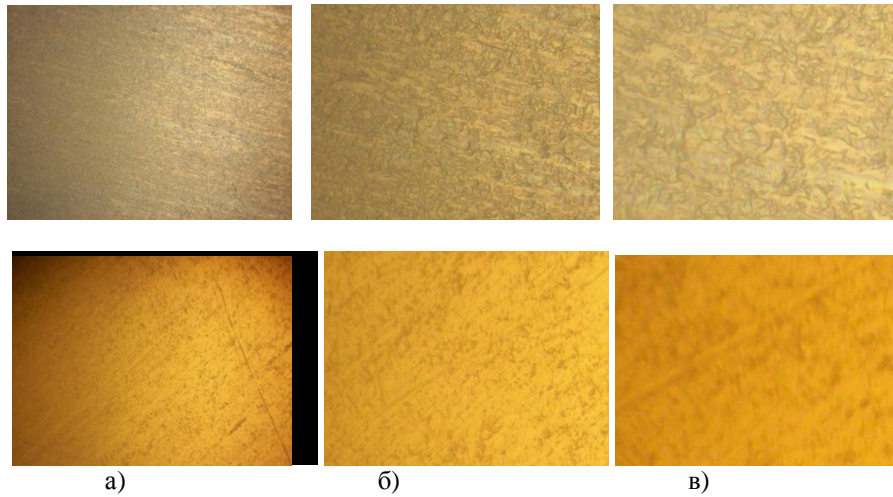


Рис. 7. – Мікрофотографії зразка №1 при різних ступені збільшення: а) -  $\times 160$ ; б) -  $\times 400$ ; в) -  $\times 750$

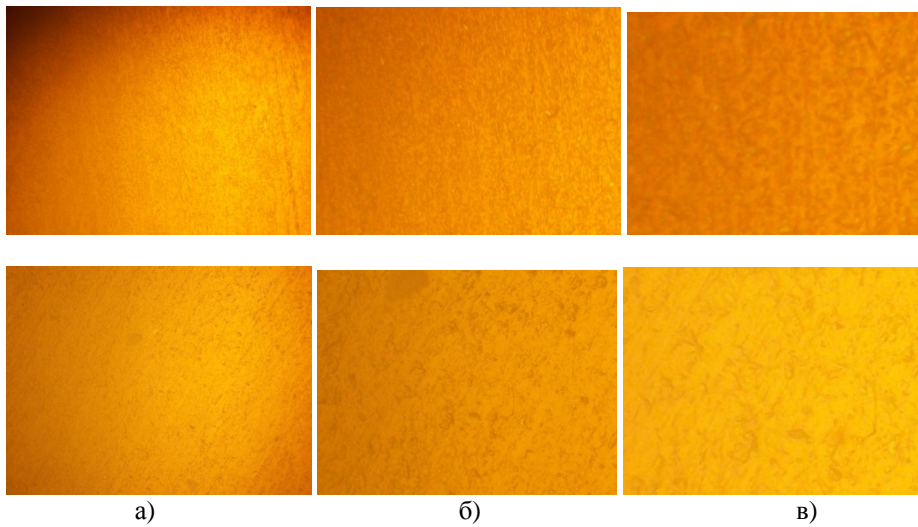


Рис. 8. – Мікрофотографії зразка №2 при різних ступені збільшення: а) -  $\times 160$ ; б) -  $\times 400$ ; в) -  $\times 750$

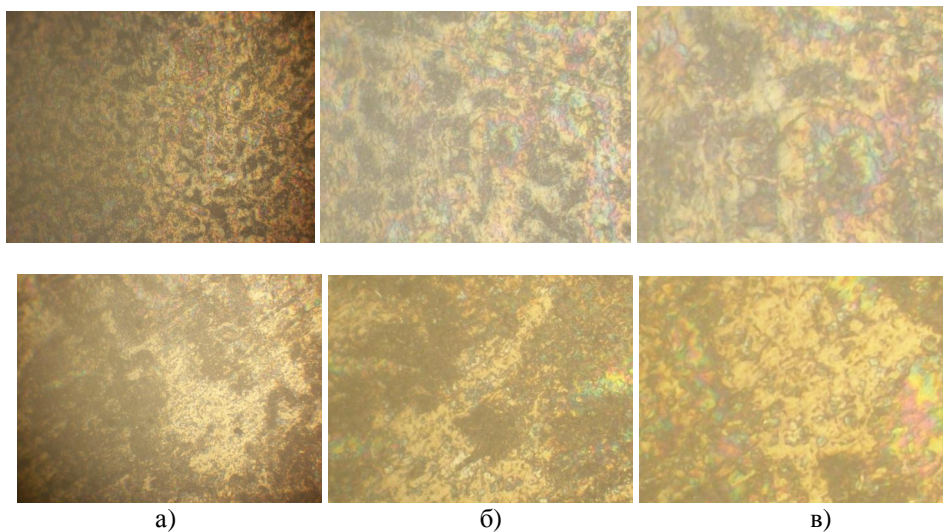


Рис. 9. – Мікрофотографії зразка №3 при різних ступені збільшення: а) -  $\times 160$ ; б) -  $\times 400$ ; в) -  $\times 750$

ефективність зразків проаналізуємо графіки (рис. 6) залежності коефіцієнта корисної дії від споживаної

потужності.

Аналізуючи графіки (рис. 6), можна помітити

дійсну різницю між зразками. Якщо для зразка №1 характерна рівномірна зміна ККД, то інші мають великий розкид значень. Тобто можна безумовно стверджувати, що поверхня кожного зразку по-різному віддає тепло і це може бути зв'язано з різною мікроструктурою поверхневого шару. За допомогою вищевказаного мікроскопу «МІМ-7» отримали мікрофотографії (рис. 7 ÷ 9) зразків № 1, № 2, № 3.

Дані мікрофотографії наявне демонструють, що після іонної імплантації алюмінію з дозою легування близько до  $5 \times 10^{17} \text{ 1/cm}^2$  рельєф поверхні згладжується і поверхневий шар набуває більш однорідний характер (рисунки 7, 8). Але наступна операція – хімічне просочення паладієм – призводить до часткового насичення поверхні різноманітними хаотичними дефектами (рисунок 9). Ці висновки підтвердили дослідження шорсткості зразків за допомогою мікроінтерферометру Лінніка. У зразка 1 значення шорсткості було в діапазоні  $0,32 \div 0,64 \text{ мкм}$ , у зразка 2 –  $0,25 \div 0,32 \text{ мкм}$ , у зразка 3 –  $0,31 \div 0,4 \text{ мкм}$ .

## Висновки

Результати експериментів показують, що металева фольга (стрічка) цілком підходить для використання її в якості носія каталітичного елементу з внутрішнім нагрівом так, як її теплоенергетичні властивості майже не відрізняються від стандартного ніхромового нагрівача. Крім того, іонна імплантація, в якості технології модифікування поверхні, має позитивний вплив на властивості обраного носія, виконаного із сталі 12Х18Н10Т. Особливо це спостерігається при досягненні потужності понад 200 Вт. Крім того, дуже малі витрати компонентів при обробці за допомогою іонної імплантації роблять цю технологію перспективною для створення каталітичних елементів на базі металевих носіїв, формування певних властивостей вже готових каталізаторів та підготовки носіїв для проведення фізико-хімічних процесів.

- [1] Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. Химия, М. 176 с (1991).
- [2] Карташова Л.И., Сало В.И., Ларин В.В. Способ одержання металевого носія каталізатора. Патент України №29706А, кл. В01 J23/74. По заяві 97010060 від 04.01.97, друк 15.11.2000 р.
- [3] Соловьев Г.И., Скарченко В.К., Мохорин К.Е. Способ приготовления палладиевого цельнометаллического катализатора. // Авт. свид. СССР, № 784073. – 1980, кл. В01J.
- [4] Tomoyuki Inui, Recent advance in catalysis for solving energy and environmental problems, Catalysis Today 51, PP. 361-368. (1999)
- [5] Васильев И.П., Труды третьего международного симпозиума «Вакуумные технологии и оборудование», Применение вакуумной технологии при приготовлении катализаторов на различных носителях. Харьков, (1999).
- [6] Матюхин С.И. Ионная имплантация как метод внедрения атомных частиц в углеродные наноструктуры.– В кн.: Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии: Сб. науч.тр./ Межд. конференция – Кисловодск, РАН, с. 77-85. (2002).
- [7] Edelstein A.S., Cammarata R.C. Nanomaterials: synthesis, properties and application.: Bristol; Philadelphia: Inst. Of Phys., (2001).

V.V. Honcharov<sup>1</sup>, A.A. Klymash<sup>1</sup>, V.O. Zazhyhalov<sup>2</sup>, V.M. Orlik<sup>3</sup>

## Thermal Studies of Catalytic Elements with Internal Heating

<sup>1</sup>Institut Chemical Technology East Ukrainian National University named after Volodymyr Dal

<sup>2</sup>Institut Endoecology Sorption and Problems of National Academy of Sciences

<sup>3</sup>Institut gas NASU, e-mail: [orlyk-v@mail.ru](mailto:orlyk-v@mail.ru)

On this paper there was analysis of thermophysical properties of metallic carriers with the inflicted catalytic elements after the methods of ionic implantation and chemical impregnation in the process of their heating by an electric current. The resulted graphics of dependences the coefficient of heat emission, gas temperature and the coefficient of net efficiency from consumable energy are presented. Connection of microstructure of surface of standards with the got results of thermophysical researches is grounded.

**Key words:** catalyst, ionic implantation, electronic vacuum equipment, heat transfer, nickel-chromic spiral, coefficient of heat emission.