



ЗАЖИГАНИЕ И УСТОЙЧИВОЕ ГОРЕНИЕ ХОЛОДНЫХ ГАЗОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НИТИ (ЧАСТИЦЕ) КАТАЛИЗАТОРА

Калинчак В.В., Черненко А.С.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова
(г. Одесса, Украина)

Софронков А.Н.

Одесский государственный экологический университет
(г. Одесса, Украина)

Селиванов С.Е., Годованюк С.П.

Херсонская государственная морская академия
(г. Херсон, Украина)

Постановка задачи. Водород и аммиак могут образовывать взрывоопасные смеси при определенных соотношениях с воздухом. Под влиянием ряда факторов концентрационные пределы взрываемости газовых смесей могут расширяться [1]. Так, при 100°C смесь воздуха и водорода взрывоопасна уже при содержании более 0.276 мас. % водорода. Для смеси аммиачновоздушной смеси опасна концентрация выше 8 мас. % аммиака. Содержание даже 1 мас. % кислорода в азотоводородной смеси или 0.07 мас. % водорода в воздухе производственных помещений следует рассматривать как опасное. Согласно рабочим инструкциям, продолжать работу при таких условиях запрещается. В монографии Д. А. Франк-Каменецкого [2, С. 416-417] приведены экспериментальные результаты по гистерезисным зависимостям температуры платиновой нити от силы электрического тока в зависимости от концентрации примеси горючего газа (водород, аммиак) в газовой смеси комнатной температуры. Обращает на себя внимание факт существования каталитического беспламенного горения холодной газовой смеси на платиновой нити при сравнительно невысоких концентрациях примеси горючего газа и выключенном электрическом токе. В работах [3, 4] указывается, что осуществление такого режима возможно только при концентрации примеси горючего газа и начальной температуре нити, больше критических значений погасания, которые зависят от диаметра нити и скорости обдува газовой смесью потоком.

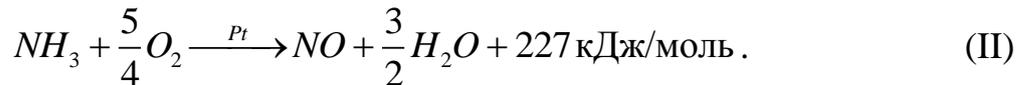
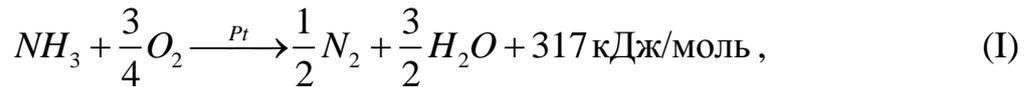
При обеспечении пожарной безопасности в помещении необходимо знать критические значения концентрации примеси горючего газа и начальной температуры разогретой металлической нити (частицы) катализатора, выше которых будет происходить самоподдерживающееся каталитическое горение. Естественно, эти значения, благодаря наличию катализатора, будут существенно ниже значений концентраций самовоспламенения газовой смеси с примесями водорода (780 К) и аммиака (1050 К) [1].

Целью данной работы являлось установление области критической концентрации примеси горючего газа и начальной температуры металлической



нити (частицы) катализатора окисления, выше которых осуществляется устойчивое беспламенное горение холодных газоздушных смесей комнатной температуры на нити (частице) катализатора на примере каталитического окисления аммиака и водорода на тонкой платиновой нити (теплообменом излучения пренебрегаем).

Изложение основного материала. В основе данной работы лежат исследования, начатые в [3-4]. В [3-4] показано, что беспламенное горение газоздушных смесей с примесями аммиака и водорода на платиновой нити протекают согласно реакциям:



Скорость этих реакций на платиновой нити и скорость химического тепловыделения подчиняется кинетическому уравнению первого порядка по горючему газу, который находится в недостатке в газоздушном потоке.

Для выяснения условий самоподдерживающегося каталитического горения рассмотрим температурные зависимости скоростей тепловыделения q_{ch} и теплоотвода q_h при различных концентрациях аммиака в газоздушной смеси комнатной температуры (293 К) на платиновой нити (рис. 1). СМ НА (рис. 1) Скорость химического тепловыделения при параллельном окислении аммиака, равна сумме тепловыделения реакции (I) с образованием азота и тепловыделения реакции (II) с образованием окиси азота

$$q_{ch} = (Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \rho_g Y_a \frac{1}{1 + Se_{1,2}}, \quad k_1 = k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad k_2 = k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \quad (1)$$
$$Se_{1,2} = \frac{k_1 + k_2}{\beta}, \quad \beta = \frac{D_a}{d} Sh.$$

Скорость теплоотвода определим согласно закону Ньютона-Рихмана и аналогии Рейнольдса

$$q_h = \alpha(T - T_g), \quad \alpha = \frac{\lambda_g Nu}{d} = \beta c_{pg} \rho_g Le^{-1+m} \quad (2)$$

В (1) и (2) Y_a – массовая доля примеси горючего газа; $Se_{1,2}$ – суммарное диффузионно-кинетическое отношение; Q_{a1}, Q_{a2} – тепловые эффекты реакций, рассчитанные на 1 кг аммиака, Дж/кг NH_3 ; k_1, k_2 – константа скорости, соответственно, (I) и (II) химической реакции, м/с; E_1, E_2 – энергия активации, соответственно, (I) и (II) химической реакции, Дж/моль; α – коэффициент теплообмена, Вт/(м²К); β – коэффициент массообмена, м/с; D_a – коэффициент концентрационной диффузии примеси горючего газа, м²/с; $\lambda_g, c_{pg}, \rho_g$ – коэффициент теплопроводности, удельная теплоемкость и плотность



газовоздушной смеси; d – диаметр нити (частицы) катализатора, Sh , Le – числа Шервуда и Льюиса.

Как видно из рис. 1, при низкой концентрации аммиака (кривая 1) скорость тепловыделения меньше скорости теплоотвода при любой начальной температуре нити катализатора. В этом случае температура предварительно разогретой нити всегда самопроизвольно стремится к стационарному устойчивому решению – температуре набегающей газовой смеси (293 К).

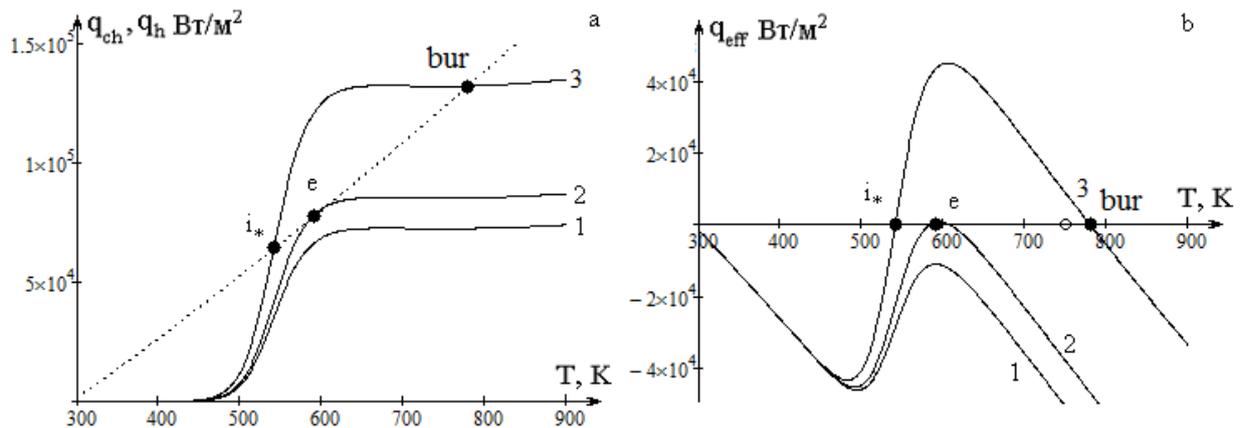


Рисунок 1. Зависимость скорости тепловыделения q_{ch} (сплошная) и теплоотвода q_h (пунктир) и б) эффективной скорости тепловыделения $q_{eff} = q_{ch} - q_h$ для платиновой нити диаметром 100 мкм, которые находятся в газовой смеси с температурой $T_g = 293$ К.

Концентрации примеси аммиака 1) $Y_a = 1.7\%$, 2) $Y_{a,e} = 2.0\%$, 3) $Y_a = 3.1\%$. Расчет по (1),(2) \circ – данные [2], $T_{bur} = 750$ К.

При более высокой концентрации аммиака (кривая 3) в зависимости от начальной температуры нити катализатора T_b реализуются два температурных режима: при $T_b < T_{i*}$ температура нити понижается до температуры газовой смеси, а при $T_b > T_{i*}$ – через некоторое время наступает устойчивое самоподдерживающееся каталитическое горение примеси горючего газа, т.е. происходит каталитическое зажигание. Таким образом, значение T_{i*} является температурой зажигания газовой смеси или критическим значением начальной температуры нити катализатора.

Кривая 2 (рис.1) соответствует случаю, отделяющему ситуации с самопроизвольными погасаниями (кривая 1) и ситуации с каталитическим зажиганием (кривая 3). Именно концентрацию горючего газа, соответствующую этому предельному случаю, и назовем критической концентрацией самоподдерживающегося каталитического горения. Для определения $Y_a|_e$ и $T|_e$, используем критическое условие погасания (замедления эффективной скорости химического тепловыделения), которое характеризует нарушение устойчивости стационарного режима теплообмена нити катализатора с газовой смесью

$$q_{eff} = 0, \quad \left. \frac{\partial q_{eff}}{\partial T} \right|_e = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 q_{eff}}{\partial T^2} \right|_e < 0. \quad (3)$$



В работе [3] найдены в аналитическом виде зависимости критических значений температуры газовой смеси и критических значений концентрации примеси аммиака от температуры катализатора (спинодали):

$$T_g|_{i,e} = T - \frac{RT^2}{E_{eff2}(1+B)}(1+Se_{12}), \quad (4a)$$

$$Y_a|_{i,e} = \frac{c_{pg}\rho_g\beta RT^2}{(Q_{a1}k_1 + Q_{a2}k_2)\rho_{gs}E_{eff1}(1+Se_{12} - Se_{12}E_{eff2}/E_{eff1})}(1+Se_{12})^2, \quad (4b)$$

$$B = \frac{(Q_{a1} - Q_{a2})(E_2 - E_1)}{E_{eff2}Q_{a,eff}} \frac{k_1k_2}{(k_1 + k_2)^2}, \quad Se_{12} = \frac{(k_1 + k_2)\rho_{gs}}{\beta\rho_g}, \quad \beta = \frac{D_a Sh}{d},$$

$$E_{eff1} = \frac{Q_{a1}k_1E_1 + Q_{a2}k_2E_2}{Q_{a1}k_1 + Q_{a2}k_2}, \quad E_{eff2} = \frac{k_1E_1 + k_2E_2}{k_1 + k_2}, \quad Q_{a,eff} = \frac{Q_{a1}k_1 + Q_{a2}k_2}{k_1 + k_2}.$$

где i соответствует каталитическому самовоспламенению, e – каталитическому погасанию; E_{eff1} , E_{eff2} – эффективные энергии активации.

Зафиксировав температуру газовой смеси ($T_g = 293$ К) из (3a) определим диаметр погасания нити катализатора

$$d_e = \frac{D_a Sh\rho_g}{(k_1 + k_2)\rho_{gs}} \left(\frac{T - T_g}{RT^2} E_{eff2}(1+B) - 1 \right). \quad (5)$$

Используя результаты работы [4], можно получить аналогичную зависимость для случая каталитического горения газовой смеси с примесями водорода, когда необходимо учитывать термодиффузию водорода:

$$Y_{a,e} = \frac{c_{p,g}RT^2}{Q_a Le^{1-m}E} \cdot \frac{(1+Se)^2(1-B_{T*})}{Se(1+\psi_T)}, \quad (6a)$$

$$d_e = \frac{D_g Sh\rho_g}{k\rho_{gs}} \left(\frac{(T - T_g)E}{RT^2(1-B_{T*})} - 1 \right). \quad (6b)$$

$$B_{T*} = \frac{\psi_T}{1+\psi_T} \frac{T*}{T}, \quad \psi_T = (2-n) \frac{T - T_g}{T} Le^m, \quad Se = \frac{k\rho_{gs}}{\beta\rho_g}, \quad k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right).$$

Система уравнений (4a) и (4b), а также (6a) и (6b) определяют, соответственно, в параметрическом виде зависимость критической массовой концентрации аммиака и водорода, выше которой наблюдается самоподдерживающееся каталитическое горение с температурой T_g , от диаметра нити катализатора $Y_{a,e}(d)$. В качестве параметра выступает температура нити катализатора T_e . Она же является предельной температурой каталитического горения или температурой погасания.

Из рис. 2a и 2b, $Y_{a,e}(d)$ и $T_e(d)$, видно, что увеличение диаметра платиновой нити приводит к существенному уменьшению критической концентрации самоподдерживающегося каталитического горения и соответствующей температуры погасания только в области размеров нити



меньше 100 мкм. Результаты расчетов удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными [5].

Как указано в [3, 4] температура погасания T_e также соответствует максимальной критической начальной температуре нити катализатора,

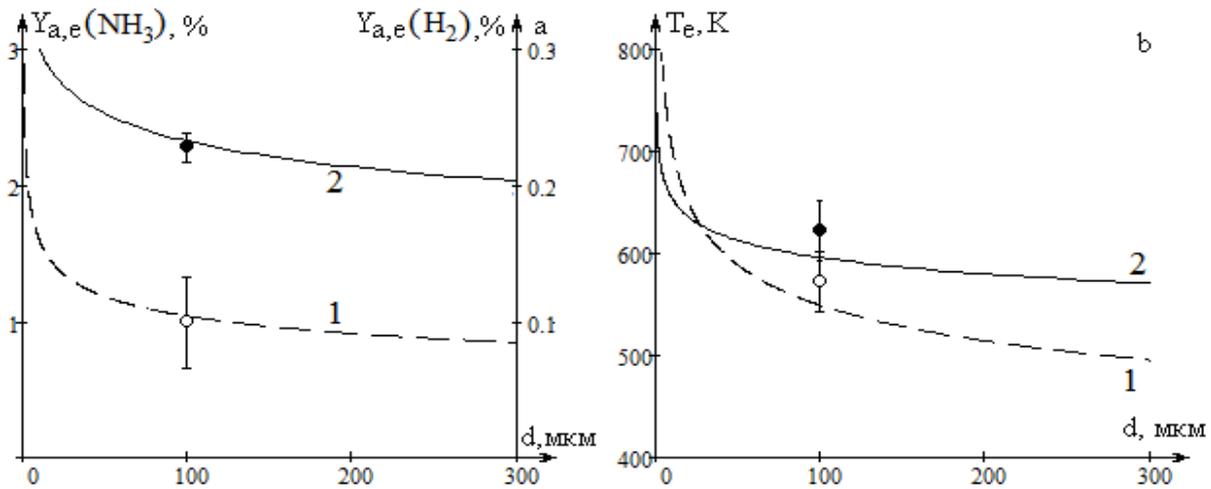


Рисунок 2. Зависимость критической концентрации погасания $Y_{a,e}$ (а) и критической температуры погасания (б), выше которых происходит устойчивое беспламенное горение при выключении нагрева электрическим током, от диаметра платиновой нити при ее обдувании потоком газовой смеси с примесями 1) водорода и 2) аммиака. Расчет по (3а) и (4), (5а) и (5б). \circ , \bullet – экспериментальные данные [5].

необходимой для осуществления каталитического зажигания $T_i : T_i < T_{i*} < T_e$. Кроме того, температура погасания газовой смеси на металлической нити(частице)катализатора является определенным показателем, характеризующим каталитическую пожаробезопасность смеси.

Выводы. Таким образом, получены системы параметрических уравнений, которые описывают зависимость критической концентрации погасания, выше которой происходит самоподдерживающееся каталитическое горение газовой смеси комнатной температуры с примесями аммиака и водорода, от размера платиновой нити. Указаны максимальные начальные температуры нити катализатора, выше которых необходимо предварительно ее разогреть, для осуществления самоподдерживающегося горения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев Ф.А. и др. Технология связанного азота. – М.: Химия, 1974. – 464 с.
2. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике – М.: Наука, 1987. – 491 с.
3. Калинчук В.В., Черненко А.С., Софронков А.Н., Селиванов С.Е., Федоренко А.В. Гистерезисные режимы беспламенного горения газовой смеси с примесями аммиака на платиновой нити (частице) при параллельном образовании азотсодержащих продуктов // Науковий вісник Херсонської державної морської академії. – 2016. – №1. – С. 174-184.



4. Калінчак В.В., Черненко О.С., Софронков О.Н., Федоренко А.В. Вплив термодифузії на границі гістерезису каталітичного горіння домішок водню на платиновому дротику // Фізика і хімія твердого тіла. – 2017. – Т.18, № 1. – С. 52-57.

5. Бубен Н.Я. Тепловой режим платиновой нити при окислении водовода и аммиака // Сборник работ по физической химии. – М.-Л.; Из-во АН СССР. – 1947. – С. 129-137.