



## 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.

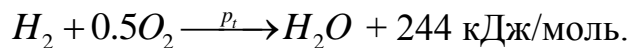
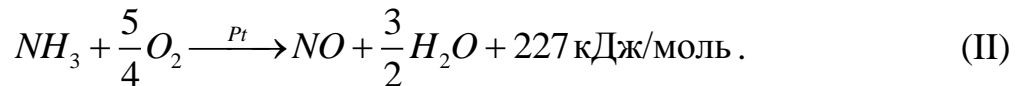
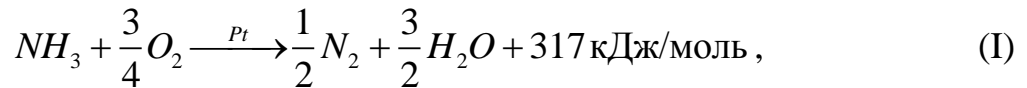
При обеспечении пожарной безопасности в помещении необходимо знать критические значения концентрации примеси горючего газа и начальной температуры разогретой металлической нити (частицы) катализатора, выше которых будет происходить самоподдерживающееся каталитическое горение. Естественно, эти значения, 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;  $\alpha$  – коэффициент теплообмена, Вт/(м<sup>2</sup>К);  $\beta$  – коэффициент массообмена, м/с;  $D_a$  – коэффициент концентрационной диффузии примеси горючего газа, м<sup>2</sup>/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).

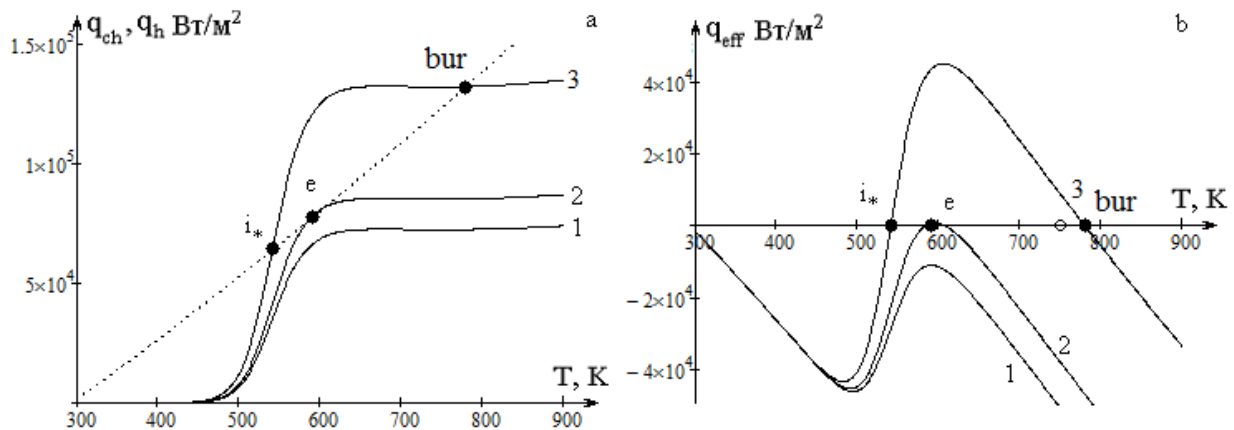


Рисунок 1. Зависимость скорости тепловыделения  $q_{ch}$  (сплошная) и теплоотвода  $q_h$  (пунктир) и б) эффективной скорости тепловыделения  $q_{eff} = q_{ch} - q_h$  для платиновой нити диаметром 100 мкм, которые находятся в газовой смеси с температурой  $T_g = 293$  К.

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:

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

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

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

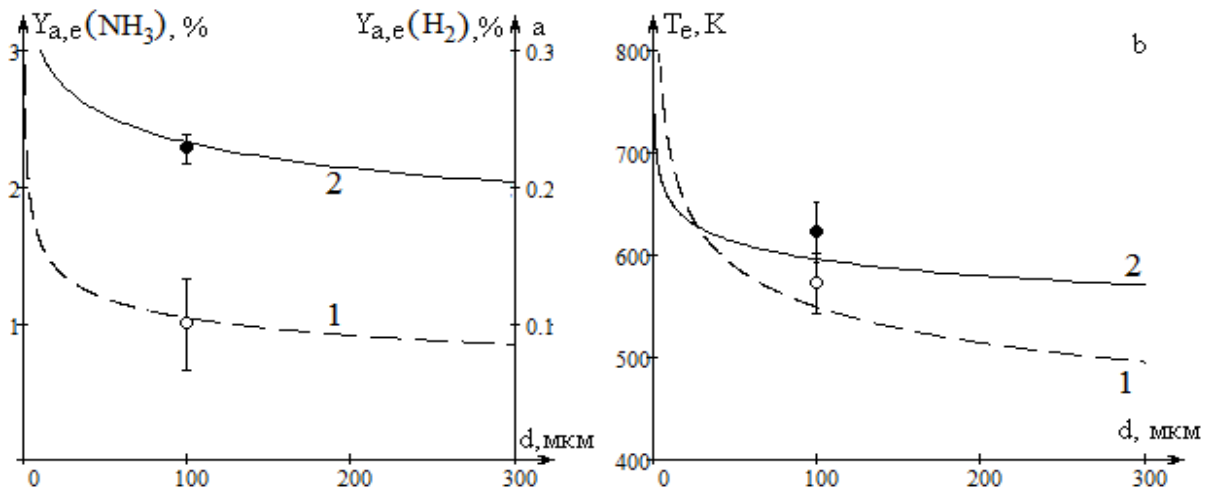
Система уравнений (4a) и (4b), а также (6a) и (6b) определяют, соответственно, в параметрическом виде зависимость критической массовой концентрации аммиака и водорода, выше которой наблюдается самоподдерживающееся каталитическое горение с температурой  $T_g$ , от диаметра нити катализатора  $Y_{a,e}(d)$ . 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.