

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ПРЕДЕЛОВ
РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ
НА ОСНОВЕ АММИАКА**

УДК 614.841.12

**Ю. Н. Шебеко, А. В. Трунев, С. Г. Цариченко,
А. А. Зайцев**

ВНИИ противопожарной обороны, 143900 Балашиха

Экспериментально исследованы концентрационные пределы распространения пламени смесей $\text{NH}_3\text{-O}_2$, $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{-O}_2$, $\text{NH}_3\text{-O}_2\text{-N}_2$, $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$ при температурах до 70°C и давлениях до 1,0 МПа. Величина нижнего концентрационного предела распространения пламени аммиака в кислороде заметно уменьшается с ростом давления и температуры, причем влияние температуры сказывается гораздо сильнее, чем для органических горючих веществ. Показано, что правило Ле-Шателье для пределов смесей $\text{N}_2\text{-NH}_3\text{-O}_2$ соблюдается с удовлетворительной точностью.

Аммиак широко используется в современной химической промышленности, в связи с чем параметры горения газовых смесей на его основе, необходимые для обеспечения пожаро- и взрывобезопасности технологических процессов, исследованы относительно неплохо как в теоретическом, так и в экспериментальном плане (см., например, [1-4]). Для практики особый интерес представляют данные по концентрационным пределам распространения пламени. Однако они получены, как правило, в условиях, близких к нормальным. Исследования же концентрационного предела при повышенных параметрах состояния весьма немногочисленны. В [5] показан линейный рост верхнего концентрационного предела распространения пламени (ВКПР) аммиака в воздухе с температурой в интервале $T = 25 \div 300^\circ\text{C}$ со скоростью 1,25% на каждые 50°C (здесь и далее приводятся объемные концентрации). В работе [6] найдено, что увеличение давления приводит к заметному уменьшению нижнего концентрационного предела распространения пламени (НКПР) аммиака в воздухе: с 17,4 (0,1 МПа) до 15% (1,0 МПа) при 20°C и с 15,8 (0,1 МПа) до 14,2% (1,0 МПа) при 200°C . Дальнейшее повышение давления до 4,0 МПа изменяет НКПР со скоростью 0,1% на каждые 1,0 МПа. Кроме того, известно, что аммиак и производные от него соединения (амины) являются ингибитором горения органических соединений в воздухе [7]. В то же время характер влияния аммиака на концентрационный предел водорода остается неясным, поскольку имеющиеся в литературе данные [8] характеризуют концентрационный предел смесей $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{-O}_2$ при относительно малых (до 7%) концентрациях содержания водорода. В связи с этим настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию НКПР аммиака в кислороде при повышенных давлениях (до 1,0 МПа) и температурах (до 70°C), а также исследованию концентрационного предела в смесях водород-аммиак-кислород-азот в широком диапазоне составов.

Эксперименты проводили в реакционном сосуде, выполненном в виде вертикального цилиндра диаметром 145 и высотой 130 мм (объем $2,2 \text{ дм}^3$). Исследуемые смеси готовили

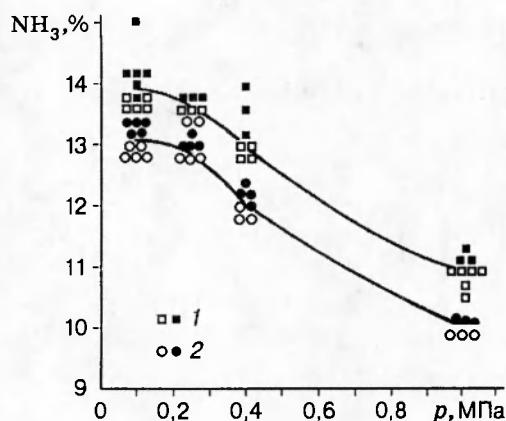


Рис. 1. Зависимость НКПР аммиака в кислороде от начального давления смеси:
 T , °C: 1 — 20, 2 — 70; темные точки — воспламенение, светлые — отказ

по парциальным давлениям в предварительно откакумированном (до остаточного давления не выше 0,1 кПа) реакционном сосуде. Перемешивание компонентов осуществляли в течение 1 ч. Горение инициировалось пережиганием нихромовой проволоки диаметром 0,13 и длиной 4 мм, расположенной в геометрическом центре реакционного сосуда, путем подачи на нее переменного напряжения 42 В. Энергия зажигания составляла ~ 10 Дж. Регистрацию распространения пламени осуществляли с помощью датчика давления «Сапфир-22» с постоянной времени $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ с. Считалось, что пламя распространяется по реакционному сосуду, если повышение давления после зажигания превышает 10 кПа. За величину предела принимали среднее арифметическое двух ближайших по величине концентраций, при одной из которых происходило три воспламенения, а при другой — три отказа.

На рис. 1 представлены экспериментальные данные по влиянию давления на НКПР аммиака в кислороде при температурах 20 и 70 °C. Наблюдается монотонное уменьшение предела с повышением давления, что качественно согласуется с описанными результатами [2]. С повышением начальной температуры на 50 °C величина НКПР снижается на 7–10 %. Для большинства органических горючих веществ влияние температуры слабее. Так, согласно [9] относительное снижение НКПР (C_n) на 7–10 % реализуется при повышении начальной температуры на 100 °C в соответствии с формулой

$$C_n = (C_n)_0 \left(1 - \frac{T - T_0}{T_{ад} - T_0} \right), \quad (1)$$

где C_n , $(C_n)_0$ — значения НКПР при температурах T и T_0 соответственно; $T_{ад}$ — адиабатическая температура горения смесей на нижнем пределе.

По данным [10] для аммиака $T_{ад} = 1780$ К, а для большинства органических соединений $T_{ад} = 1550$ К. Результаты настоящих опытов противоречат соотношению (1) со значением $T_{ад} = 1780$ К. Это обусловлено, вероятно, тем, что в [10] величина $T_{ад}$ вычислена в предположении полного сгорания NH_3 до N_2 и H_2O , что в действительности не реализуется, и величина $T_{ад}$ для смесей на нижнем пределе значительно ниже. Падение НКПР с ростом давления также связано с уменьшением предельной (для существования пламени) величины $T_{ад}$.

Полученные экспериментальные данные по НКПР смесей $H_2-NH_3-O_2$ при различных давлениях и температурах представлены в табл. 1. Для сравнения приведены результаты

Таблица 1
Результаты определения НКПР
в смеси вида водород-аммиак-кислород

T, °C	p, МПа	H ₂ : NH ₃	НКПР, %	
			эксперимент	расчет
20	0,1	1 : 1	6,30 ± 0,15	6,33
70	0,1	1 : 1	5,90 ± 0,15	5,89
20	0,4	3 : 1	5,60 ± 0,15	5,38
20	0,4	1 : 1	6,70 ± 0,10	6,67
20	0,4	1 : 3	8,80 ± 0,10	8,80
70	0,4	3 : 1	5,20 ± 0,10	5,01
70	0,4	1 : 1	6,20 ± 0,10	6,22
70	0,4	1 : 3	8,20 ± 0,10	8,20

Таблица 2
Значения НКПР водорода и аммиака
в кислороде, использованные в расчетах

Вид горючего	T, °C	p, МПа	НКПР, %
Водород	20	0,1	4,1
	20	0,4	4,5
	70	0,1	3,8
	70	0,4	4,2
Аммиак	20	0,1	13,0
	20	0,4	12,9
	70	0,1	13,1
	70	0,4	12,0

расчета НКПР по правилу Ле-Шателье [11]:

$$\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{\pi_i} = 1, \quad (2)$$

где π_i — величина НКПР i -го компонента; C_i — содержание i -го компонента в предельной смеси. Значения π_i при повышенных давлениях и температурах для аммиака взяты из рис. 1, а для водорода — из данных [11]. Соответствующие значения НКПР приведены в табл. 2. Из табл. 1 видно, что наблюдается хорошее согласие между расчетом и экспериментом.

В работе [11] указывается, что правило Ле-Шателье удовлетворительно выполняется в тех случаях, когда компоненты составного горючего имеют близкие значения $T_{ад}$ для предельных смесей. Введение в горючую смесь газа или пара с более высокой адиабатической температурой горения предельных смесей приводит к появлению ингибирующего эффекта. В настоящих экспериментах такого ингибирующего эффекта не наблюдалось, несмотря на то, что величина $T_{ад}$ для аммиака (1780 К) существенно превышает соответствующую величину для водорода (~1000 К). Данный факт косвенно подтверждает высказанное выше предположение о том, что реальная величина $T_{ад}$ для аммиачно-кислородных смесей на нижнем пределе заметно ниже 1780 К. В пользу этого свидетельствует и удовлетворительное выполнение правила Ле-Шателье для смесей NH₃-H₂-воздух [7, 13].

Правомерность применения правила Ле-Шателье для смесей H₂-NH₃-O₂-N₂ была проверена экспериментально. Результаты опытов приведены на рис. 2. Здесь представлены также экспериментальные данные по концентрационному пределу для смесей NH₃-O₂-N₂ и H₂-O₂-N₂. Прямая 4 на рис. 2 представляет собой результаты расчета НКПР смеси (H₂-NH₃)-O₂-N₂ ([H₂] : [NH₃] = 1:1) по правилу Ле-Шателье. Все данные на рис. 2 относятся к комнатной температуре и атмосферному давлению. Сравнение полученных данных с результатами работ [12, 14], в которых определение пределов осуществлялось в реакционном сосуде объемом 50 дм³, показывает хорошее согласие результатов, полученных в сосудах различных объемов. Данный факт свидетельствует о надежности результатов настоящей работы, поскольку согласно [15] экспериментальная установка с реакционным сосудом объемом 50 дм³ удовлетворительно моделирует предельные условия распространения пламени в большом объеме. Минимально необходимый объем реакционного сосуда 50 дм³ для получения представительных данных по концентрационному пределу медленно

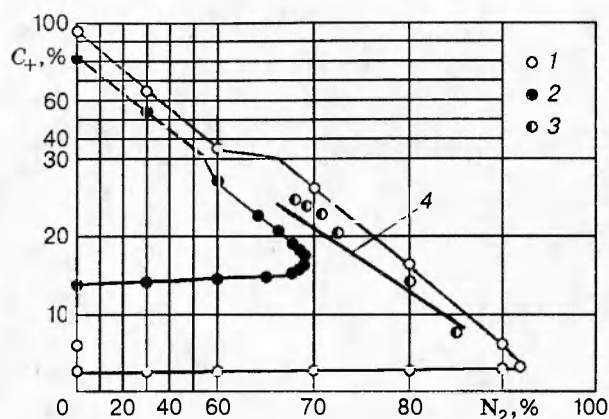


Рис. 2. Зависимость концентрационного предела водорода в смеси $H_2-O_2-N_2$ (1), аммиака в смеси $NH_3-O_2-N_2$ (2) и составного горючего водород-аммиак при объемном соотношении горючих компонентов 1 : 1 в смеси горючее-кислород-азот (3) от концентрации азота при комнатной температуре и атмосферном давлении (4 — расчет для смеси $(H_2-NH_3)-O_2-N_2$ (1 : 1 по объему) по правилу Ле-Шателье)

горящих смесей (к которым относятся и аммиачно-воздушные смеси) определен в работе [15] лишь для такого окислителя, как воздух. При горении же обогащенных кислородом смесей реализуются более высокие значения нормальных скоростей горения, вследствие чего для адекватного определения концентрационного предела оказываются пригодными реакционные сосуды меньших размеров. Величины ВКПР для смеси $(H_2-NH_3)-O_2-N_2$ ($[H_2] : [NH_3] = 1:1$) лежат достаточно близко к расчетным по правилу Ле-Шателье значениям (см. рис. 2), что находится в соответствии с имеющимися литературными данными [8, 13].

Таким образом, в настоящей работе экспериментально исследованы концентрационные пределы распространения пламени для смесей NH_3-O_2 , $NH_3-H_2-O_2$, $NH_3-O_2-N_2$, $NH_3-H_2-O_2-N_2$. Найдено, что величина нижнего концентрационного предела распространения пламени аммиака в кислороде заметно уменьшается с ростом давления и температуры, причем влияние температуры сказывается гораздо сильнее, чем для органических веществ. Показано, что правило Ле-Шателье для пределов смесей $H_2-NH_3-O_2$ соблюдается с удовлетворительной точностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Басевич В. Я., Веденеев В. И. Распространение ламинарного пламени аммиака // Физика горения и взрыва. 1991. Т. 27, № 5. С. 50–56.
2. Mau-Soug Chou, Zukowski T. J. Ignition of $H_2/O_2/NH_3$, $H_2/Air/NH_3$ and $CH_4/O_2/NH_3$ mixtures by excimer-laser photolysis of NH_3 // Combust. Flame. 1991. V. 87, N 2. P. 191–202.
3. Заказнов В. Ф., Куршева Л. А., Федина З. И. Определение нормальных скоростей и критических диаметров гашения пламени аммиачно-воздушных смесей // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 6. С. 22–26.
4. Кривулин В. Н., Ловачев А. А., Кудрявцев Е. А., Баратов А. Н. Изучение пределов воспламенения. 1. Смесей аммиака с воздухом // Физика горения и взрыва. 1975. Т. 11, № 6. С. 890–897.
5. Rolingson W. R., MacPherson J., Montgomery P. D., Williams B. L. Effect of temperature on the upper flammable limit of methane, ammonia and air mixtures // J. Chem. Eng. Data. 1960. V. 5, N 3. P. 349–351.

6. Андреева Н. В., Эльнатанов А. И., Стрижевский И. И. Влияние давления и температуры на нижний предел воспламенения аммиачно-воздушных смесей // Журн. прикл. химии. 1982. Т. 55, № 1. С. 6–9.
7. Нестерко Н. А., Таран Э. Н. Спектроскопическое изучение механизма ингибирования диэтиламино и галоидсодержащими соединениями процессов горения ацетиленовоздушного пламени // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 5. С. 96–108.
8. Стрижевский И. И., Эльнатанов А. И., Салищева З. И. Нижний предел воспламенения аммиачно-воздушных смесей с добавками водорода и кислорода // Хим. пром-сть. 1989. № 5. С. 368–369.
9. Монахов В. Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. М.: Химия, 1979.
10. Монахов В. Т., Гращенко В. Я. Оцененные значения нижнего предела воспламенения газов и паров в воздухе // Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов. М.: ВНИИПО, 1978. С. 134–148.
11. Бунев В. А., Бабкин В. С. Об отклонениях от правила Ле-Шателье для пределов распространения пламени // Физика горения и взрыва. 1975. Т. 11, № 1. С. 135–138.
12. Корольченко А. Я., Цариченко С. Г., Шебеко Ю. Н. и др. Флегматизация водородосодержащих парогазовых смесей при повышенных температурах и давлениях // Пожаровзрывобезопасность. 1992. № 1. С. 12–16.
13. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: Справочник / Под ред. А. Н. Баратова, А. Я. Корольченко. М.: Химия, 1990. Т. 1.
14. Кривулин В. Н., Козин В. Н., Кудрявцев Е. А. и др. Предупреждение взрыва аммиачно-воздушных смесей // Хим. пром-сть. 1990. № 6. С. 61–63.
15. Кудрявцев Е. А., Кривулин В. Н., Баратов А. Н., Бабкин В. С. Новая установка для определения пределов воспламенения // Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. М.: ВНИИПО, 1982. С. 98–101.

*Поступила в редакцию 9/II 1994 г.,
в окончательном варианте — 19/XII 1995 г.*
