

LES PROPRIÉTÉS EXPLOSIVES DE L'AMMONIAQUE DANS LES MÉLANGES GAZEUX CIRCULANTS, I

Par

S. MÉSZÁROS

Université Polytechnique de Budapest

(Reçu le 8 Novembre 1966)

(Présenté par le prof. Dr. L. VAJTA

I. Résumé littéraire et indication du problème

Des investigations concernant l'explosion des mélanges ammoniac/air on été faites en 1914 pour la première fois, à la suite d'une catastrophe d'explosion d'une machine frigorifique à l'ammoniac. Avant ce temps-là les mélanges de ce genre n'étaient pas considérés comme explosifs [1]. Par contre, l'inflammabilité et l'explosibilité des mélanges ammoniac/oxygène étaient des faits bien connus, il y a déjà assez longtemps. Il est intéressant au point de vue historique qu'en son temps HENRY [2] a déterminé la formule de l'ammoniac par la combustion explosive des mélanges ammoniac/oxygène. En outre, Henry a établi que les mélanges ammoniac/air peuvent exploser entre les limites du mélange à teneur de 25 à 68% NH_3 . Au-dessous et au-dessus de ces concentrations il ne se produit plus d'explosions.

Cet article paraîtra dans la revue P. P., divisé en trois parties.

La première partie sera consacrée à la littérature sur l'intervalle explosif, caractéristique à l'ammoniac, et à la désignation de la sphère des problèmes à rechercher. La description de l'appareillage d'essai sera suivie de celle de la mesure des quantités de gaz et de l'analyse des mélanges ammoniac/air.

La deuxième partie traitera de la détermination des limites d'explosion, et des essais au gaz préchauffé. Les propriétés des mélanges ammoniac/air, affectés d'un dosage en oxygène y seront examinées.

La troisième partie comprendra la description des essais ayant pour but d'examiner les caractéristiques de l'ammoniac en présence de divers catalyseurs, comme les limites d'explosion des mélanges ammoniac/air en présence de vapeur d'eau ou d'azote. Suivra une indication des caractéristiques d'explosivité des mélanges ammoniac/acétylène, et la sommation des constatations expérimentales sur l'intervalle explosif, caractéristique à l'ammoniac.

Selon EITNER [3] les concentrations minimum et maximum du composant inflammable des mélanges de gaz explosifs (auprès desquelles il peut encore se produire des explosions) s'appellent «limites d'explosion». La différence entre la limite supérieure et inférieure s'appelle «zone d'explosion». Les limites d'explosion, respectivement la «zone d'explosion», constituent les propriétés les plus importantes des mélanges gazeux explosifs et sont spécialement et en premier lieu destinées à caractériser de tels mélanges.

Des limites d'explosion semblables ont été trouvées aussi par PARTINGTON et PRINCE [4]. Ils ont fait leurs expériences dans des ballons d'un volume

de 100 ml, et donné des limites d'explosion de 21,3 à 74,3 (concentrations en volume de NH_3).

REIS [5] a déterminé les limites d'explosion des mélanges ammoniacque/oxygène d'une manière différente. Dans le cadre de ses études concernant la flamme ammoniacque/oxygène, il a établi les limites d'explosion, ayant trouvé une zone d'explosion entre les limites de concentration en volume 15 à 80%. Récemment la littérature américaine indique la même zone pour les mélanges ammoniacque/oxygène (c'est-à-dire des pourcentages en volume de NH_3 de 15 à 79).

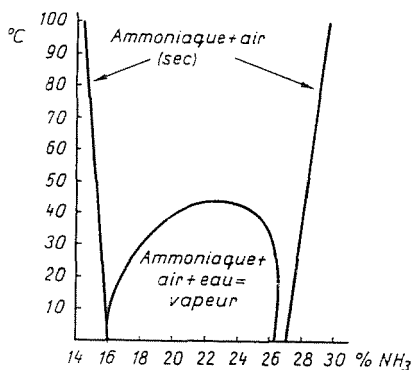


Figure 1

Les premières déterminations de limites d'explosion des mélanges ammoniacque/air ont été faites par SCHLUMBERGER [6] et PIOTRKOWSKI [7]. Ces investigations avaient pour mobile l'explosion mentionnée plus haut de la machine frigorifique à l'ammoniacque.

Ces auteurs employaient comme récipients à explosion d'abord un ballon sphérique de 500 ml, puis une burette d'après Bunte. La déflagration a été effectuée par l'étincelle d'un inducteur. Le trajet de décharge se trouvait au milieu du ballon, dans les expériences à la burette de Bunte à l'extrémité de la burette. Les auteurs ont assuré la reproductibilité de l'étincelle et décrivent l'équipement approprié à ce but. Ils ont aussi donné les limites d'explosion pour les mélanges ammoniacque/air employés par eux dans ces expériences: 16,5 à 26,8% en volume de NH_3 .

Dans les expériences faites au moyen de la burette de Bunte, ils n'ont pas observé d'explosions, seulement une combustion se propageant en avant, entre les limites de 19 à 25% en volume de NH_3 .

WHITE [8] déterminait la propagation des explosions des mélanges ammoniacque/air et ammoniacque/oxygène dans des tubes à diamètre de 5 et 7 cm, à températures allant jusqu'à 450° C. Selon les positions horizontale ou verticale de ces tubes, il reçoit des valeurs différentes pour la vitesse de propa-

gation de la flamme explosive. Dans la position horizontale des tubes, ces domaines se trouvaient, dans le cas d'ammoniaque et air entre 18,2 à 25,5% en volume de NH_3 .

Les limites d'explosion établies par SCHLUMBERGER et PIOTRKOWSKI se sont vérifiées par les expériences de SCHLIEPHAKE, NAGEL et SCHEMEL [9], qui donnent comme limites d'explosion 16 à 27% en volume de NH_3 . Par les vastes expériences ultérieures de ces auteurs, nos connaissances concernant les propriétés des explosions de mélanges ammoniacque/air pouvaient être élargies. SCHLIEPHAKE et colls. examinaient avant tout l'effet de la tempéra-

Tableau I

Vitesse de propagation d'explosions de mélanges NH_3 /air

Pourcentage NH_3	% Air	Vitesse de propagation m/sec
17	83	0,3
22	78	0,5
25	75	0,4
26	74	0,3

ture et de l'humidité sur les limites d'explosion. Comme indiqué sur le diagramme de la Figure 1, les limites d'explosion s'élargissent avec l'élévation de la température. Par contre, la teneur d'humidité empêche l'explosion, si bien que dans un mélange d'ammoniacque/air au-dessus d'une solution aqueuse concentrée d'ammoniacque, il ne se produit pas d'explosion, même, par des températures plus hautes de 45° C.

De plus, en ce qui concerne les limites d'explosion, respectivement la capacité du mélange ammoniacque/air de s'inflammer, la dimension des récipients d'explosion est d'une importance décisive. Alors que dans des récipients de dimensions minimales la combustion explosive du mélange ammoniacque/air ne se peut amorcer que par l'emploi de fulmicoton ou n'importe quelle autre «mèche d'allumage» forte, ainsi que par l'étincelle de l'inducteur, dans des espaces plus grands il suffit (selon SCHLIEPHAKE) d'introduire une pièce brûlante de canon de soufre, un allumeur de gaz, ou — le cas échéant — la flamme d'une simple allumette pour faire éclater le mélange de gaz.

Les auteurs mentionnés ont établi en outre la vitesse de propagation des explosions et leur brisance. La vitesse de propagation pouvait être déterminée à la base d'une photographie faite du mouvement de la flamme d'explosion dans un tube de verre long d'un mètre et ayant un orifice de 34 cm. Les valeurs obtenues ne différaient que peu en fonction de la concentration d'ammoniacque.

La vitesse de propagation des explosions de mélanges gaz de ville/air, avec des compositions à 22% de gaz et 78% d'air sont de l'ordre de 26 m/sec.

La brisance, c'est-à-dire le temps qui passe entre l'amorçage et le maximum de pression, a été déterminées à la base des mesures de pression selon la méthode d'indicateur.

Afin de permettre la comparaison, les valeurs de brisance et de pression des explosions de mélanges hydrogène/air et gaz de ville/air sont énumérées aussi dans le Tableau 2. Ces essais ont été faits dans un autoclave de 6 litres.

Tableau 2
La brisance et la pression maximum

Gaz	%	Pression max. eff.	Brisance (sec)
Hydrogène	28	10,75	0,01
Gaz de ville	22	7,0	0,025
Ammoniaque	22	2,6	0,90

Les auteurs mentionnés se penchaient aussi sur l'examen de la force destructive des explosions, en allumant des mélanges ammoniaque/air dans des récipients de 2,5 m³; ces cuves étaient fermées par des couvercles de plomb, d'épaisseur diverse. D'après les degrés de déformation ou de détérioration des couvercles on peut tirer des conclusions sur l'effet mécanique des explosions de mélanges ammoniaque/air.

Les travaux expérimentaux sont encore complétés par le calcul de la pression d'explosion et de la brisance. La dépendance de la limite inférieure d'explosion des mélanges ammoniaque/air, respectivement ammoniaque/oxygène de la pression a été étudiée par FRANK et DÖRING [10]. Pour procéder à leurs essais ils se sont servis des récipients de pression, en acier, d'un volume de 80 litres. La limite inférieure d'explosion, respectivement la propagation entière de l'explosion passant par le mélange entier ont été examinées dans la fonction de l'intensité d'allumage (amorçage). En procédant à l'amorçage par une étincelle d'inducteur on a pu réaliser une transformation complète de l' NH_3 dans les mélanges ammoniaque/air à teneur de 19,5% en volume de NH_3 . En employant du fulmicoton au lieu d'une étincelle, la limite de la combustion parfaite décline à 19% en volume de NH_3 . On pouvait observer une combustion parfaite même par 15,5% en volume de NH_3 en utilisant une composition d'amorçage de soufre et de chlorate de potassium. Dans ces expériences la pression initiale était de 1 atmosphère.

Les expériences faites au moyen de mélanges d'ammoniaque/oxygène ont donné des résultats semblables. Avec une teneur de 14% en volume de

NH_3 le mélange ne brûle pas entièrement. Selon FRANK et DÖRING l'utilisation de matières incendiaires énergiques (comme par ex. chlorate de potassium, poussière de charbon, poudre à canon noire, etc.) permet de baisser la limite inférieure d'explosion des mélanges ammoniacque/oxygène jusqu'à une teneur en NH_3 de 13,5% en volume. Toutes ces expériences ont été accomplies également sous une pression de 1 atm.

La dépendance de la limite inférieure d'explosion des mélanges ammoniacque et air ou ammoniacque/oxygène de la pression découle du diagramme

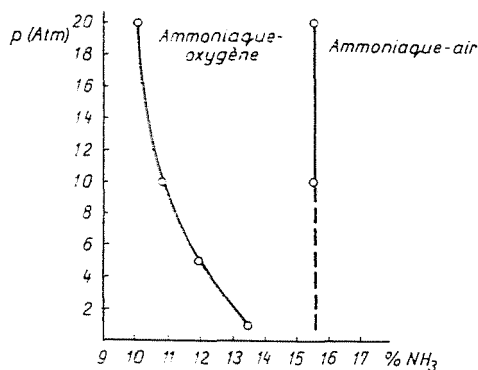


Figure 2

de la Figure 2. Il est bien discernable que les limites inférieures d'explosion des mélanges ammoniacque/air ne changent pas jusqu'à une pression de 20 atm., par contre dans cette zone la limite inférieure d'explosion des mélanges ammoniacque/oxygène est fonction de la pression.

Dans la littérature après la seconde guerre mondiale nous relevons deux articles de BANIK [11]: «Étude sur le danger d'explosion présenté par des mélanges ammoniacque/air» et «Du danger d'explosion présenté par les mélanges ammoniacque/oxygène», qui donnent une vue d'ensemble récapitulative des expériences qui peuvent être acquises dans ce domaine.

Si l'on fait maintenant la comparaison entre les limites d'explosion des mélanges ammoniacque/air et les limites d'explosion des mélanges constitués par d'autres gaz inflammables avec de l'air, cela s'explique par le fait que les mélanges ammoniacque/air n'étaient reconnus comme explosifs que relativement tard. La cause en est que la limite inférieure d'explosion est bien haute, d'autre part la zone d'explosion très limitée.

Ce n'est donc pas par hasard que les premières investigations concernant les propriétés explosives des mélanges ammoniacque/air s'accomplissaient toutes dans une période dans laquelle l'utilisation technique de l'ammoniacque commençait à prendre de l'extension dans la grande industrie. C'est que le danger

de l'inflammabilité facile augmentait parallèlement aux quantités de plus en plus grandes d'ammoniaque consommées par l'industrie, lorsque l'exécution des travaux manquait de technicité (Tableau 3) [3, 9].

Tableau 3
Limites d'explosion de mélanges gaz/air [3], [9]

Gaz	Limites	
	inférieures	supérieures
Hydrogène	9,2	66,3
Oxyde de carbone	16,0	74,8
Gaz de ville	8,0	19,2
Gaz à l'eau	12,1	66,7
Méthane	6,8	12,7
Éthylène	3,3	14,5
Vapeur de benzène	1,4	6,3
Vapeur d'éther	1,6	7,5
Ammoniaque	16,0	27,0

L'exécution des investigations décrites plus haut était motivée exclusivement ou presque par des explosions ayant eu lieu sur des machines frigorifiques: des parties détériorées de l'appareil il s'échappait du gaz ammoniacal, se mélangeant avec de l'air, et ce mélange s'allumait, explosait sous l'effet d'une flamme libre ou d'une étincelle.*

C'est pourquoi on n'a fait des investigations que sur des mélanges à gaz stationnaires, c'est-à-dire les mélanges ammoniaque/air ont été toujours en état de repos.

Il n'en est ainsi dans les conditions de combustion de l'ammoniaque en oxyde d'azote, conditions tout à fait dissemblables. Ici, nous nous trouvons en présence d'un courant gazeux, du gaz *circulant*, néanmoins les facteurs responsables pour la survenance de ces explosions restent les mêmes. Une circonstance essentielle est que l'air nécessaire pour la combustion s'entremêle avec l'ammoniaque, et que ce mélange circulant d'ammoniaque/air soit ensuite en contact continu avec un catalyseur incandescent («mèche d'amorçage»). Étant donné que l'explosion du mélange ammoniaque/air se laisse facilement influencer par les circonstances extérieures (grandeur et forme des récipients d'explosion, méthode d'amorçage, etc.), il est à présumer que la vitesse de courant influe également sur les propriétés d'explosion des mélanges ammoniaque/air.

* Il est à noter qu'ayant été soumises à un examen approfondi, on n'a jamais trouvé d'autre cause pour ces explosions que la combustion explosive du mélange ammoniaque/air.

Le but de cette étude est donc l'investigation des propriétés explosives des mélanges ammoniaque/air (éventuellement avec l'addition d'autres matières gazeuses entremêlées), dans des circonstances semblables à celles qui règnent quand l'ammoniaque est brûlée sans pression.

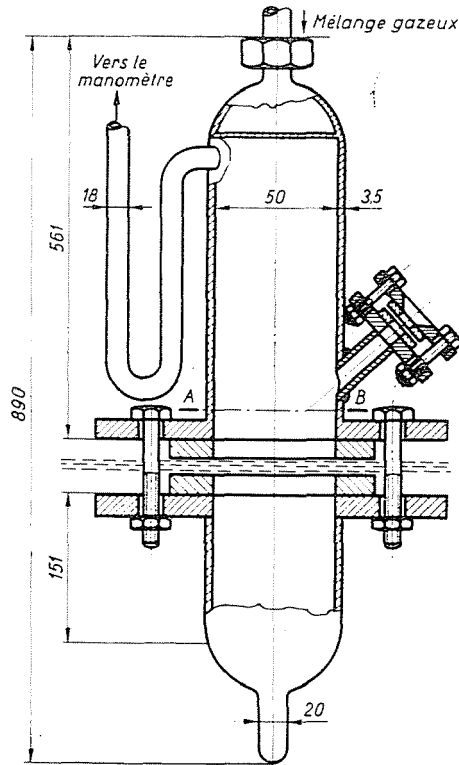


Figure 3. Élément de combustion

2. Description de l'appareillage

Une partie importante de l'appareillage est l'élément de combustion, en acier V4a, exécuté semblablement aux récipients de combustion employés dans l'industrie, pour approcher dans la mesure du possible les conditions de marche d'une exploitation. Sa forme est représentée par la Figure 3.

Son raccordement se fait par deux brides à tubes et quatre boulons à tête et à écrou. Le tuyau supérieur est plus long pour faciliter la circulation du courant de gaz de haut en bas, qui doit être stationnaire (c'est-à-dire sans tourbillonnement) dans la mesure du possible. Un peu au-dessus de la bride, il y a un trou d'observation, couvert d'une plaque de mica. Sous le point d'entrée

du gaz nous avons appliquée un tube en U, qui est branché à travers d'un bouchon en caoutchouc, un tube de verre et un tuyau flexible à un manomètre, en vue de reconnaître et d'absorber la surpression se présentant au moment de l'explosion.

Tout cela s'est avéré comme insuffisant, étant donné que derrière le récipient de combustion il n'y avait pas d'autres résistances contre la circulation. Il est à mentionner encore qu'au-dessus du tube en U raccordé nous avons posé une plaque en tissu à tamis (métallique), avec des mailles de grandeurs quelque peu différentes, en vue d'assurer le mélange nécessaire du gaz, ensemble avec un courant sans mouvements tourbillonnaires autant que possible. La partie inférieure du récipient à combustion est sensiblement plus court. Un tube à angle droit sert à l'adduction des gaz de combustion. Le récipient à combustion a un diamètre de 50 mm. (Les autres cotes se voient dans le dessin schématique.) Le catalyseur qui se compose de trois treillis en platine posés l'un au-dessus de l'autre est fortement serré dans la bride, entre des anneaux d'amiante à largeur intérieure de 50 mm.

Au cours des premiers essais, la partie supérieure du récipient à combustion a été isolée par une garniture de laine de verre et de tresse d'amiante. Plus tard, après l'introduction du préchauffage nous avons supprimé l'isolation, laquelle était remplacée par du fil résistant enroulé autour de la partie supérieure du récipient à combustion sur une plaque de papier d'amiante. Pour le réglage nous nous sommes servis d'un transformateur à gradins et glissière. Après l'installation de la résistance chauffante, la partie supérieure a été entièrement enroulée par de la tresse d'amiante. Le gaz ayant été préchauffé, cet arrangement s'est avéré plus pratique que celui de l'isolation simple par de la laine de verre et tresse d'amiante, car malgré cela le gaz a perdu beaucoup de chaleur, pendant sa longue course du point d'entrée jusqu'au treillis de platine. Par le chauffage de la paroi, la déperdition de chaleur a pu être éliminée, la résistance ayant été réglée de manière à ce que le gaz ne puisse pas prendre de la chaleur supplémentaire. Dans toutes les expériences la régulation restait toujours la même.

Les treillis en platine ont été chauffés par du courant électrique. L'installation servant à ce but consistait d'un convertisseur et d'un transformateur. La puissance traversante du convertisseur était de 1,25 kW, l'ampérage de sortie de 250 ampères. La chute de potentiel dans le réseau était, en cemo-ment de 5 V. Le transformateur à prises faisait fonction de réglage. Sa tension secondaire était de 0 à 240 V, l'ampérage secondaire de 20 A.

Avant le transformateur était encore intercalé un ammètre pour la mesure de l'intensité du courant, étant donné que le convertisseur ne pouvait être chargé du côté primaire que de 5 ampères au max.

Les treillis de platine longs de 200 mm et larges de 60 mm faisant saillie des deux côtés de l'appareil ont été serrés par leurs extrémités débordantes

entre des plaques de laiton, ces dernières étant en liaison avec des plaques en pertinax. A l'aide des deux boulons de devant de la bride et deux barres en fer, ces plaques pouvaient être connectées à l'installation. Le courant d'alimentation arrivait par des câbles à section de 70 mm^2 (Figure 4).

Pour la thermométrie nous avons employé des couples thermoélectriques en Pt/Pt-Rh. Comme instruments de mesure ont servi des millivoltmètres. Points de mesure: a) immédiatement sous les treillis en platine, b) 3 centimètres au-dessus des treillis et c) un peu avant l'orifice d'entrée du gaz dans

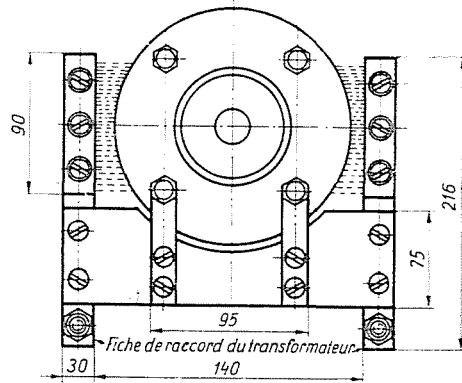


Figure 4. Branchement A—B du courant d'alimentation pour le chauffage du treillis

le récipient de combustion. Le point c) de mesure n'était nécessaire qu'en cas de réchauffage du gaz. Le thermocouple a) au-dessus des treillis de platine était défendu du contact avec les treillis par un tube pythagorique étroit. Le tube lui-même, cependant, était en contact avec les treillis, ainsi la distance n'était qu'insignifiante. La différence de température entre le treillis de platine et le thermocouple, laquelle a été contrôlée par un pyromètre optique, variait entre 10 et 20 degrés Centigrade. L'élévation thermique des treillis de platine vers la paroi du récipient de combustion était de 5°C . Le thermocouple b) était disposé à travers le trou d'observation à une distance de 30 millimètres au-dessus du treillis. Le troisième point de mesure se trouvait dans la partie à préchauffage.

Afin d'échauffer le gaz, nous le faisons traverser par un tuyau d'acier long de 600 mm et diamètre interne de 60 mm, en position horizontale, au-dessus duquel est disposé un brûleur en série, Figure 5. Le chauffage se faisait par du gaz de ville.

Pour le mélange de l'ammoniaque et l'air servait un récipient en acier de 13 litres, il était rempli d'anneaux Raschig, dans une hauteur d'environ trois quarts de son volume (ces anneaux Raschig en verre, étaient d'une longueur de 2 cm et d'une largeur de 1,4 cm). Le récipient avait aussi la fonction de cap-

ter un contrecoup éventuel d'explosion. Le récipient de mélange placé sur un trépied, avait la forme d'une bouteille renversée (voir Figure 6). Deux ajutages soudés dessus servaient à l'entrée et la sortie des gaz, l'un étant attaché au

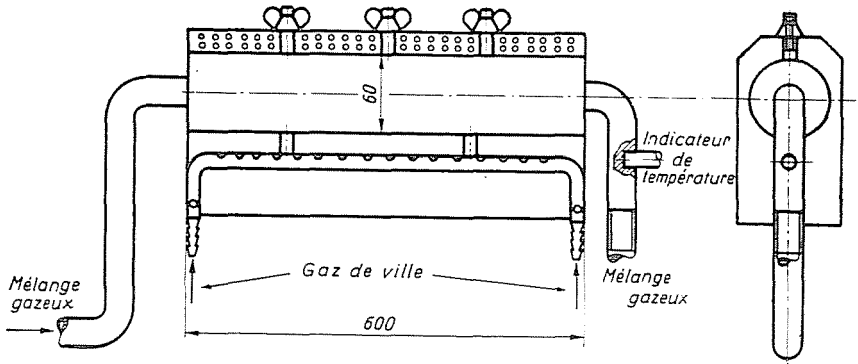


Figure 5

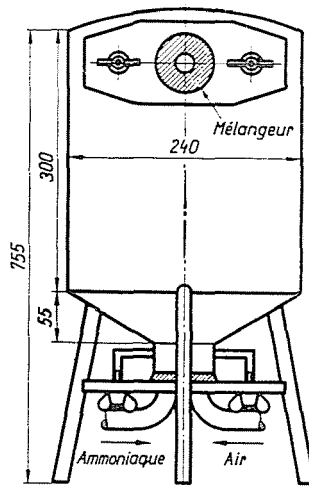


Figure 6

point le plus bas, l'autre en haut, de côté. Ils étaient fermés par des bouchons en caoutchouc. Le bouchon inférieur avait deux forures amples, à travers desquelles des tubes de verre coudés en potence permettaient l'entrée de l'air et de l'ammoniaque. Le bouchon supérieur n'avait qu'une seule forure. Une tubulure courte en verre établissait la liaison avec le préchauffage. Pour le prélèvement d'échantillons de gaz (aux fins d'analyses) nous avons attaché à cette tubulure un petit tube à robinet et soudé 2 barres courtes d'acier aux ajutages en opposition, chaque ajutage ayant reçu 2 barres avec des pas de vis taillés

dans l'extrémité supérieure. Ainsi à l'aide d'érous à ailettes on pouvait serrer des anneaux acier au point que les bouchons en caoutchouc se pressaient fortement dans les ajutages, et assuraient l'isolement hermétique.

La tuyauterie de liaison entre les diverses parties de l'appareil était dimensionnée bien amplemment pour donner aux gaz la moindre résistance de passage possible. Outre les tuyaux en verre et en métal nous nous sommes servis aussi d'un large tuyau de refoulement. Les raccordements entre tubes

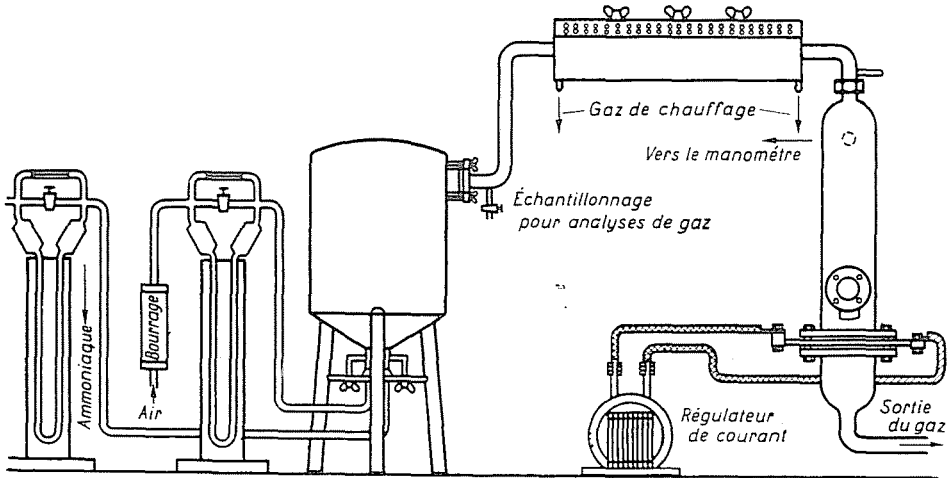


Figure 7

et boyaux ont été rendus étanches par des frettes (bagues de serrage: voir Figure 7).

L'ammoniaque prise de la bouteille d'acier a été immédiatement utilisée. L'air venant de la conduite d'air comprimé passait par un filtre en laine-de-verre pour retenir les particules solides entraînées par le courant d'air.

L'appareil a été établi dans une cabine à volume assez grand et avec bon tirage, pour rendre superflue l'absorption des gaz de combustion.

3. Mesure de la quantité de gaz et analyse des mélanges gazeux ammoniaque/air

Pour la mesure des quantités de gaz nous nous sommes servis de débitmètres capillaires (voir Figure 8). Les tubes capillaires étaient facilement amovibles. Ces débitmètres remplis de mercure, étaient attachés sur des supports.

L'étalonnage se faisait — dans le cas de quantités moindres — par des compteurs à gaz, ou bien, s'il s'agissait de plus grandes quantités, par des

disques réducteurs de pression. Le débit (volume de gaz passant à travers l'orifice de mesure dans l'unité de temps) peut être calculé par la formule suivante:

$$Q = 0,528 \frac{\sqrt{\Delta p \cdot p}}{p_0} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right] \quad (1)$$

La mesure se faisait à une température de 20° C: le facteur 0,528 contient les quantités données par les dimensions géométriques de l'orifice, c'est-à-dire

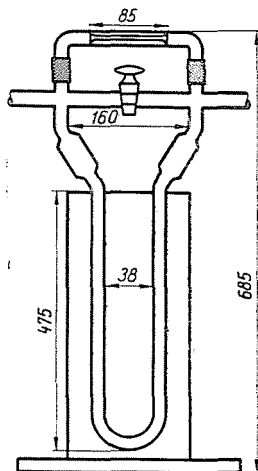


Figure 8

c'est une constante. Δp est la différence de pression avant et après le disque (en mm de colonne d'eau), p = la pression mesurée immédiatement avant l'orifice (en kg/cm^{-2}), p_0 = pression barométrique (kg/cm^{-2}). Dans le cas de ces mesures l'orifice est toujours intercalé *avant le débitmètre*. Les étalonnages avec le *compteur de gaz* étaient toujours faits de la manière suivante: le débitmètre ayant été ajusté, nous avons fait le chronométrage avec la montre à dé clic, mesurant plusieurs fois le temps qui s'était écoulé entre deux indications du compteur, montrant le passage d'une certaine quantité de gaz, par ex. 1 litre. Après avoir déterminé les issues particulières, nous les avons marquées sur un diagramme d'étalonnage. Ici, le compteur de gaz est disposé derrière le débitmètre. Les valeurs des diagrammes d'étalonnages sont réduites à 20° C et 760 torr. Comme gaz d'étalonnage nous avons toujours pris le même qui devrait être dosé à travers le débitmètre au cours des expériences, c'est-à-dire de l'air, de l'oxygène ou de l'azote.

En raison des viscosités différentes des gaz, le diagramme reçu de cette façon-là ne se laisse pas utiliser pour de l'ammoniaque. La conversion des dé-

bits déterminés avec de l'air se fait à l'aide de la loi de Hagen-Poiseuille d'après l'équation comme suit:

$$\frac{\mu_{\text{NH}_3}}{\mu_1} = \frac{V_1}{V_{\text{NH}_3}}; V_{\text{NH}_3} = V_1 \cdot \frac{\mu_1}{\mu_{\text{NH}_3}} \quad (2)$$

pour l'ammoniaque. μ_{NH_3} et μ_1 signifient la viscosité dynamique du mélange ammoniaque/air, V_1 et V_{NH_3} représentant les volumes des flux d'air, respectivement d'ammoniaque traversés pendant le même temps. La loi de Hagen-Poiseuille n'est valable que pour un courant laminaire. Le calcul qui suit, démontre qu'avec les quantités passées nous étions sensiblement au-dessus du nombre de Reynolds de 2300 (c'est le critère du mode du flux), de sorte que la conversion n'aurait donné au mieux que des valeurs d'orientation. Le nombre de Reynolds est donné par la formule ci-après:

$$R_e = \frac{v \cdot d}{\mu/\rho} \quad (3)$$

où

v = vitesse du courant ($\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$),

d = diamètre du capillaire (cm),

ρ = densité du gaz ($\text{gm} \cdot \text{c}^{-3}$),

μ = viscosité dynamique ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$),

$V = 33,9 \text{ cm}^3, \text{ NH}_3 \cdot \text{sec}^{-1}$, quantité de gaz choisie arbitrairement,

$d = 0,1 \text{ cm}$ = diamètre du capillaire utilisé le plus souvent,

$$\mu_{\text{NH}_3} 1080 \cdot 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1},$$

$$v = \frac{33,9}{0,00785} 4320 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1},$$

$$\rho_{\text{NH}_3} 0,0007708 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3},$$

$$R_e = \frac{4,32 \cdot 0,1 \cdot 7,708 \cdot 10^{-1}}{1,08 \cdot 10^{-4}} = 3080.$$

Les valeurs d'étalonnage correctes pour l'ammoniaque ont été obtenues par les analyses.

Comme mentionné plus haut, pour l'analyse des gaz le point d'échantillonnage se trouvait immédiatement derrière le récipient de mélange (Figure 7). C'était un tube de verre soudé à la conduite et pourvu d'un robinet. Les analyses ont été accomplies d'après des méthodes diverses.

A) D'abord nous avons aspiré le mélange gazeux dans une burette à gaz selon Hempel, l'ammoniaque ayant été absorbée par de l'acide de sulfurique

dans une pipette à gaz. La différence en volumes donne les concentrations. Cette méthode ne nous a fourni que des valeurs à grands écarts, inutilisables en raison de la dispersion.

Les autres méthodes — (B) à (D) — ont été basées sur l'absorption de l'ammoniaque dans une quantité d'acide sulfurique de concentration connue et pesée, avec retitration de l'acide superflu. Le principe en est qu'une partie du mélange gazeux dérivée du courant principal, est utilisée pour l'analyse. Pour ce but il fallait établir une surpression d'environ 60 à 70 torr, ce qui a été réalisé par l'augmentation de la résistance de circulation par un tuyau en caoutchouc et un robinet de serrage, montés à l'extrémité de l'appareil. Comme récipients d'absorption d'ammoniaque nous nous sommes servis de deux flacons laveurs. Selon la quantité de mélange gazeux utilisée pour l'analyse nous avons employé de l'acide 1/20 à 2 N, la retitration s'étant accomplie par une base de concentration appropriée (indicateur bleu de thymol bromique). En raison de son virage bien observable (du jaune au bleu) nous avons préféré cet indicateur au méthylorange.

B) Pour capter l'air nous avons pris d'abord un eudiomètre de volume de 50 ml. (Figure 9). Au cours de déterminations doubles il y avait des différences allant jusqu'à 2% d'ammoniaque. La raison des imprécisions était que le volume entre le dernier flacon laveur et l'eudiomètre n'est pas le même avant et après la traversée de la quantité de gaz devant être mesurée — il y a la différence de la partie entre A et B (voir Figure 9). Cette différence n'étant tout de même pas toujours la même, elle ne peut pas être prise en considération au cours du calcul.

C) Nous avons pu enregistrer quelques succès en conduisant l'air dans une burette à gaz de 50 ml, pleine d'eau (Figure 10). La conduite était un tube capillaire courbé. Les différences entre les valeurs trouvées par des déterminations double ne faisaient que 0,5 à 1 pour cent.

D) Nous avons pu enregistrer finalement les meilleurs résultats en faisant usage d'un compteur de gaz. L'ammoniaque ayant été absorbée par de l'acide sulfurique 2N, nous avons pris pour chaque analyse un litre de mélange gazeux. Le compteur disponible laissait passer 1,64 litre au maximum par minute. La dispersion des résultats était de 0,1% (Tableau 4). On devait prendre en considération pour chaque analyse aussi le volume du tube d'entrée du premier flacon laveur. La raison en est qu'après la traversée du mélange gazeux, la pression entre le premier et le second flacon laveur est plus grande qu'auparavant. Cette différence de pression correspond point par point au volume (contenu) du tube d'entrée. Mesuré avec de l'eau nous en avons établi le volume de 8 ml. Cette correction est particulièrement perceptible dans les cas où le volume d'air mesuré est insignifiant et ne dépasse par exemple pas les 40 à 50 ml. Dans le Tableau 5, on voit la comparaison des valeurs analytiques de la méthode à compteur de gaz avec les autres valeurs qui avaient été déter-

minées par le captage de l'air dans la burette à gaz, (Figure 11), et cela par la prise en considération des 8 cm^3 , et sans ceux-ci.

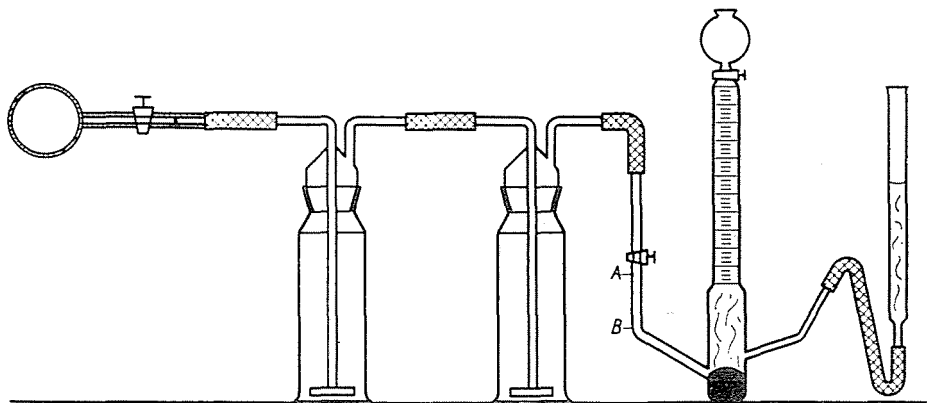


Figure 9

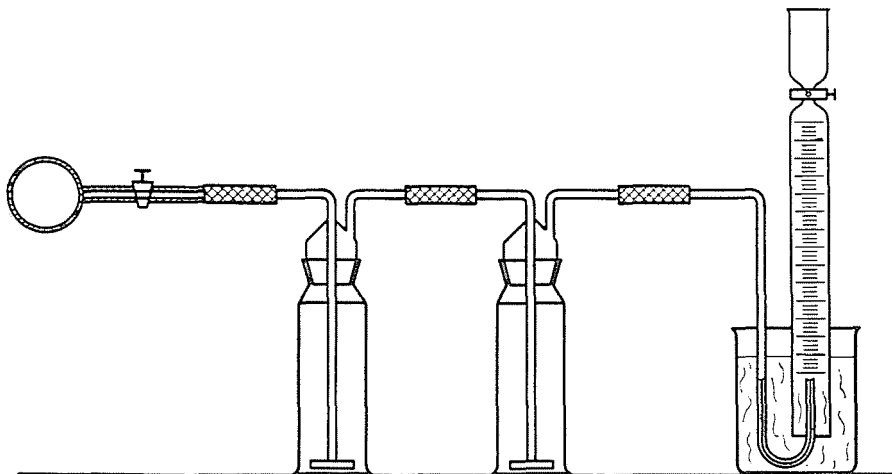


Figure 10

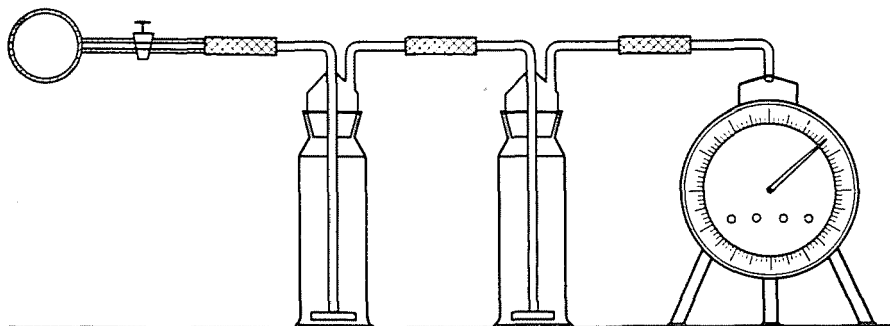


Figure 11

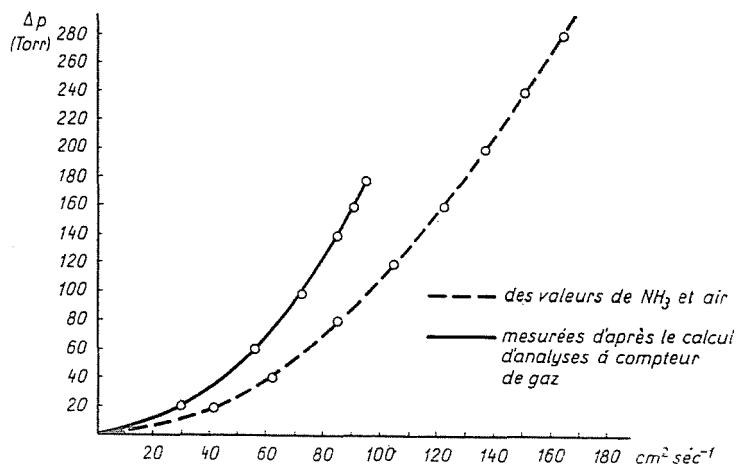


Figure 12. Diagramme de mesure de NH_3 — diamètre du capillaire 1,0 mm — 760 torr — 20°C

Tableau 4

Données de l'étalonnage à compteur de gaz (Figure 11)

Diamètre du capillaire				Diamètre du capillaire		
à ammoniaque		= 1,0 mm		à air		= 1,5 mm
mm NH_3	mm Air	NH_3 %	Air %	cm^2 $\text{NH}_3 \cdot \text{sec}^{-1}$	cm^2 air $\cdot \text{sec}^{-1}$	Vitesse du courant $\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$
179	220	26,6	73,4	95,6	236,0	18,3
179	220	26,5	73,5	94,4	236,0	18,2
115	114	28,5	71,5	76,5	191,5	13,7
115	114	28,6	71,4	76,6	191,5	13,7
92	84	29,9	70,1	69,8	163,5	11,8
92	84	29,4	70,6	68,3	163,5	11,9
77	92	27,1	73,2	63,5	171,0	11,9
77	92	27,0	73,3	63,0	171,0	11,9
71	45	34,7	65,3	61,4	115,8	9,0
71	45	34,8	69,2	61,6	115,8	9,0
56	38	34,6	65,4	55,2	104,2	8,1
56	38	34,5	65,5	54,7	104,2	8,1
47	83	23,7	76,3	50,3	162,0	11,0
47	83	23,6	76,4	49,8	162,0	10,8
40	58	25,6	74,4	45,8	133,5	9,1
40	58	25,4	74,6	45,4	133,5	9,1
31	49	24,5	75,5	39,6	121,9	8,2
31	49	24,4	75,6	39,3	121,9	8,2

E) Les résultats d'analyses ont été soumis à la révision par un rotamètre au cours de l'étalonnage du débitmètre à ammoniac. Dans le tableau 5 on voit quelques concentrations d'ammoniac calculées de cet étalonnage.

Tableau 5

Comparaison des modes d'analyse pour l'étalonnage du débitmètre à ammoniac

0 du capillaire $\text{NH}_3 = 1 \text{ mm}$			0 capillaire air = 1,5 mm			
NH_3 mm	air mm	calculé des viscosités	Méthode d'analyse			
			avec burette à gaz (Figure 10)		analyses compteur de gaz (Fig. 11)	composition d'après Rota- mètre
			les 8 cm^3 non pris en considé- ration	pris en considé- ration les 8 cm^3		
% en volume de NH_3	% en volume de NH_3	% en volume de NH_3	% en volume de NH_3	% en volume de NH_3	% en volume de NH_3	
56	38	41	38,8	35,1	34,6	34,5
56	38	41	38,3	34,9	34,5	34,5
47	83	29	27,8	34,4	23,7	23,6
47	83	29	27,2	23,9	23,6	23,6
31	49	31	28,2	25,0	24,5	24,5
31	49	31	28,7	24,8	24,4	24,5
171	220	33	30,3	26,8	26,6	26,5
171	220	33	30,4	27,0	26,5	26,5

La Figure 12 montre la courbe d'étalonnage reçue comme décrit plus haut par le tube capillaire à diamètre intérieur de 1 mm (pour ammoniac), comparée à la courbe d'étalonnage laquelle résulte de l'équation pour air d'après la conversion de viscosités. Il est clairement discernable qu'avec l'accroissement de la vitesse de courant la différence entre les volumes (avec p constant) devient de plus en plus grande.

Sommaire

L'étude s'occupe des propriétés explosives de l'ammoniac dans de différents mélanges gazeux circulants (courants de gaz), de plus, elle examine les domaines d'explosion des mélanges ammoniac/air. Pour finir, ce sont les effets de la vapeur d'eau dans de différents mélanges ammoniac/air qui font l'objet de l'analyse.

Bibliographie

1. HOFFMANN, A. W.: Lieb. Ann. **115**, 283 (1860).
2. HENRY, W.: Philos. Trans. Roy. Soc. London 1809 et Gilbert's Ann. **36**, 291 (1810).
3. EITNER, P.: «Explosionsgrenzen» (Limites d'explosion) thèse de doctorat. Karlsruhe (1962).
4. PARTINGTON, I. R., PRINCE, A. J.: I. Chem. Soc. (London) **125**, 2018 (1924).
5. REIS, A.: Z. phys. Ch. **88**, 513 (1914).
6. SCHLUMBERGER: National Safety News, 1954 février, No. 5, 34.
7. PIOTRKOWSKI: J. Gasbel **43**, 941 (1914).
8. WHITE, A. G.: I. Chem. Soc. (London) **121**, 1688 (1922).
9. SCHLIEPHAKE, O., NAGEL, A., SCHEMEL, I.: Z. Angew. Chem. **43**, 302 (1930).
10. FRANK, H. H., DÖRING, G.: Z. Angew. Chem. **44**, 273 (1931).
11. BANK, E.: Explosivstoffe, **6**, 145—147 (1958) et Explosivstoffe, No. 2 (1957), p. 29.

Dr. Sándor MÉSZÁROS, Budapest XI., Műegyetem rkp. 3. Hongrie