

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАМЕНИ В ДВУХ-
И ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ,
СОДЕРЖАЩИХ ВОДОРОД, МЕТАН, АЗОТ, ЗАКИСЬ АЗОТА

Д. С. Козаченко, Г. И. Скачков

(Новосибирск, Москва)

Приводятся некоторые результаты измерения нормальных скоростей горения U_n смесей водорода с закисью азота как в чистом виде, так и при разбавлении азотом.

Основным методом измерения нормальных скоростей в данной работе был метод горелки (метод Гуи — Михельсона), который основан на приравнивании газа, вытекающего через горелку в единицу времени, к количеству газа, сгоревшему на поверхности бунзеновского конуса пламени. Расход газа определялся при помощи реометров или трубок Вентури, предварительно градуированных по рабочему газу. Поверхность пламени измерялась фотографическим методом. В основном все приводимые в работе результаты получены на горелке. Однако несколько измерений были проделаны шпирен-фотографированием распространения пламени в бомбе постоянного давления. Все опыты проводились при атмосферном давлении с газами, находящимися при комнатной температуре.

Было показано, что скорости сгорания в бедных смесях меньше, чем в смесях водорода с кислородом, разбавленных азотом, химически подобного состава.

Предполагается, что наблюдаемое уменьшение U_n в смесях на базе закиси азота по сравнению с соответствующими кислородными смесями обусловлено побочными реакциями, которые претерпевает закись азота в зоне горения. Предложена эмпирическая формула для расчета максимальных значений U_n в смесях $H_2 + N_2O + N_2$ как функции степени разбавления окислителя азотом.

Измерены также нормальные скорости сгорания смесей метана с закисью азота. Показано, что малые добавки CH_4 в горючую смесь $H_2 + N_2O$ резко снижают скорости сгорания. Ингибирующее действие метана с повышением концентрации последнего падает.

Нормальная скорость распространения пламени является в какой-то степени характеристикой горючести смеси и позволяет делать хотя бы качественные выводы, связанные с природой, механизмом химических реакций, а также с определенными кинетическими закономерностями процессов сгорания.

В работе исследовались смеси $N_2O + H_2$, $N_2O + CH_4$, $N_2O + N_2 + H_2$, $N_2O + CH_4 + H_2$ при различной концентрации отдельных компонентов. Предполагалось, что сравнение полученных результатов с уже имеющимися в литературе данными [1] относительно нормальных скоростей горения водорода и метана в атмосфере кислорода или обогащенного воздуха может быть полезно для выяснения роли закиси азота как окислителя в процессах горения. При горении водорода в атмосфере закиси азота вследствие различных побочных реакций самой N_2O , протекающих при высокой температуре, окислитель будет представлен в зоне горения в какой-то степени смесью различных окислов азота и продуктов их распада.

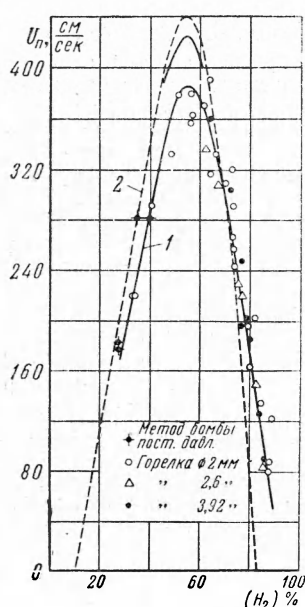
В работе [2] было показано, что окись азота NO обладает значительной устойчивостью к разложению и относительно слабо по сравнению с кислородом поддерживает горение. С другой стороны, молекула NO имеет неспаренную электронную структуру и отличается высокой реакционной способностью в реакциях со свободными радикалами, действуя в цепных реакциях как ингибитор.

Стабильность NO определяет также и характерные свойства пламени водорода с двуокисью азота NO_2 : максимальное значение нормальной

скорости горения смеси $H_2 + NO_2$ наблюдается при соотношении компонентов, соответствующих стехиометрии реакции $H_2 + NO_2 \rightarrow H_2O + NO$.

Характерно, что спектр пламени $H_2 + NO$ подобен спектру разложения NO .

Закись азота N_2O как окислитель была предметом ряда исследований как в медленных [3], так и во взрывных [4] реакциях. В частности, в работе [4], в которой определялись области воспламенения бинарных смесей некоторых углеводородов и водорода с закисью азота, отмечается почти полная численная идентичность диаграмм, представляющих пределы воспламеняемости как функции давления для различных насыщенных углеводородов, и различие их от соответствующих диаграмм для водорода и ненасыщенных углеводородов. На основании этого высказано предположение о том, что механизмы горения водорода и насыщенных углеводородов в N_2O различны. Однако во всех работах по кинетике окисления закисью азота водорода, метана [5], *n*-парафиновых углеводородов от пропана до нонана [6], этана [7] подчеркивается, что окисление тесно связано с диссоциацией $N_2O \rightarrow N_2 + O$. По-видимому, инициирование процессов окисления в смесях с N_2O всегда связано с реакциями атомарного кислорода. Энергии активации процессов окисления различных соединений закисью азота обычно близки к энергии активации разложений N_2O ($E \sim 50 - 60$ ккал/моль).



Фиг. 1. Зависимость нормальной скорости горения U_n от состава в смеси $H_2 + N_2O$, кривая 1 — результаты данной работы; кривая 2 — смесь $H_2 + (65\% N_2 + 35\% O_2)$ по данным Яна [1]

Экспериментальная часть. Применявшиеся в данной работе водород, метан, азот специальной очистке не подвергались. Закись азота N_2O получали в лабораторных условиях разложением нитрата аммония [8] $NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$ при температурах от 180 до 260° С. Полученный газ затем вымораживался в металлический баллон емкостью 1 литр, помещенный в жидкий азот. Сжижение закиси азота рекомендуется как один из методов очистки этого газа от примесей. Правда, ранее отмечалось [9], что под давлением в 60—70 *атм* N_2O претерпевает незначительный распад на кислород и азот и может содержать около 2—3% азота. Идентификацию полученной N_2O производили путем измерения коэффициента динамической вязкости. (Последний практически совпал с табличным значением.)

1. *Горение водорода с закисью азота.* Внешний вид и спектр пламени в смесях $H_2 + N_2O$ был описан в литературе [10]. Мы наблюдали в своих опытах, что при малом содержании N_2O в смеси вблизи концентрационного предела в диффузионном пламени водорода появляется отчетливо видимая желтая точка. По мере увеличения содержания N_2O в смеси эта точка проявляется все отчетливее и постепенно опускается ближе к основанию горелки. В дальнейшем появляется четкий конус пламени с характерной желтовато-зеленой окраской.

На фиг. 1 приведены результаты измерений нормальных скоростей сгорания (кривая 1) в зависимости от состава в смесях $H_2 + N_2O$.

Как видно из фиг. 1, экспериментальные точки, полученные на горелках разного диаметра и в бомбе постоянного давления, удовлетворительно легли на одну кривую. Экстраполяцией обеих ветвей кривой к оси абсцисс можно приблизительно оценить концентрационные пределы распространения пламени по водороду: 10% H_2 и 85% H_2 . Максимальное значение $U_n = 385 \text{ см/сек}$ приходится по составу на 55–56% H_2 .

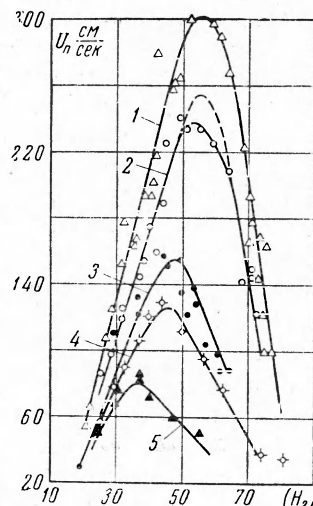
В работе изучалось также влияние на скорость нормального распространения пламени степени разбавления горючей смеси азотом. В каждой отдельно взятой серии опытов поддерживалась постоянная степень разбавления закиси азота азотом. Результаты экспериментов приводятся на фиг. 2. Пунктиром на фиг. 2 нанесена часть интерполяционной кривой для смеси с

$$a = \frac{[N_2O] \cdot 100}{[N_2] + [N_2O]} = 70\%$$

которая в этой своей части не совпадает с экспериментальной.

Фиг. 2. Зависимость нормальной скорости горения U_n от состава смеси $H_2 + N_2O$ при различной степени разбавления окислителя азотом

кривые 1, 2, 3, 4, 5 соответствуют значениям $a = 80, 70, 46, 40, 30\%$

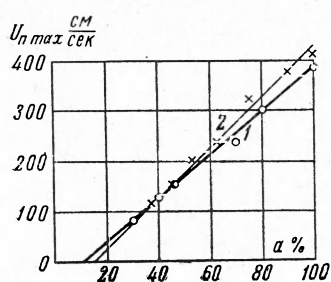


Предположим, что закись азота, в основном, распадается либо в зоне предварительного подогрева, либо в самом пламени до вступления в реакцию с водородом, т. е. практически водород горит в атмосфере обогащенного воздуха, состав которого для чистых смесей $\sim 66\% N_2 + 33\% O_2$. В случае дополнительного разбавления азотом состав окисляющей компоненты смеси, очевидно, легко рассчитывается. Предположение о количественном распаде закиси азота в зоне реакции довольно грубое, но не беспочвенное, поскольку расчет показывает, что время полураспада, например, при $T = 1500^\circ K$ (для $E_{акт} = 55 \text{ ккал/моль}$), $t_{50\%} \sim 10^{-6} \text{ сек}$, что, по-видимому, намного меньше времени пребывания горючей смеси в зоне горения.

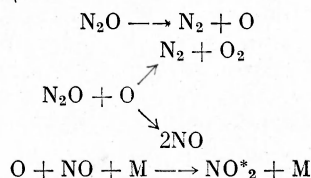
На фиг. 1, помимо результатов данного исследования смесей $H_2 + N_2O$ (кривая 1) нанесены, согласно предположению, сделанному выше, зависимости U_n от состава для смесей $H_2 + O_2 + N_2$ по данным Яна [1]: пунктирной линией — для смеси $H_2 + (65\% N_2 + 35\% O_2)$, сплошной тонкой линией — для $H_2 + (66,6\% N_2 + 33,3\% O_2)$. Последняя кривая, полученная нами в результате интерполяции данных Яна, приводится только в своей верхней части, так как для бедной и богатой ветвей она практически совпадает с кривой $H_2 + (65\% N_2 + 35\% O_2)$. Из фиг. 1 видно, что по абсолютной величине $U_{n_{max}}$ в смеси $H_2 + N_2O$ примерно на 10% меньше $U_{n_{max}}$ соответствующей смеси $H_2 + O_2 + N_2$ и сдвинуто по составу в область, более богатую водородом. При этом бедные смеси $H_2 + O_2 + N_2$ горят быстрее бедных смесей $H_2 + N_2O$, а в области богатых смесей, начиная с некоторого момента, наблюдается обратная зависимость. С увеличением степени разбавления окислителя азотом разница в величинах максимальных значений U_n заметно уменьшается, и, как видно из фиг. 3, $U_{n_{max}}$ в смеси $H_2 + N_2O + N_2$ может даже превышать $U_{n_{max}}$ в смеси $H_2 + O_2 + N_2$. (Прямая 1 на фиг. 3 описывается уравнением $U_{n_{max}} = 4.3a - 45.0 \text{ см/сек}$.) Однако это превышение наблюдается

лишь для больших степеней разбавления смесей азотом, наряду с этим существует довольно обширная концентрационная область, в которой значения нормальных скоростей исследуемой нами смеси определенно меньше таковых в соответствующих по выбранной нами схеме смесях $H_2 + O_2 + N_2$. Это характерно, прежде всего, для бедных смесей и областей наибольших скоростей сгорания. В то же время, значительно больший тепловой эффект реакции окисления $H_2 + N_2O$ по сравнению с реакцией $H_2 + O_2 + N_2$ должен был, казалось, всегда обеспечивать большие скорости сгорания именно в смесях $H_2 + N_2O + N_2$.

Очевидно, предполагаемый нами механизм, связанный с количественным распадом закиси азота в зоне реакции, не осуществляется в действительности. Так в работе [10] отмечалось, что и внешний вид и спектр пламени водорода в закиси азота заметно меняются в зависимости от соотношения компонентов в смеси. Спектр пламен заранее перемешанных газов представляет собой континуум, обусловленный реакцией между атомами кислорода и окисью азота: $NO + O \rightarrow NO_2 + h\nu$. Атомарный кислород и окись азота образуются, по-видимому, при термическом разложении N_2O . Распад N_2O был предметом многих исследований, в ходе которых было показано, что процесс разложения начинает идти с заметной скоростью при $T \sim 900^\circ K$ и сопровождается образованием NO в качестве побочного продукта. Полагают [11], что механизм процесса можно представить в виде нескольких одновременно протекающих реакций:



Фиг. 3. Зависимость максимальных значений нормальных скоростей сгорания от степени разбавления окислителя азотом: кривая 1 — смеси $H_2 + N_2O + N_2$ (по результатам данной работы); кривая 2 — смеси $H_2 + O_2 + N_2$ (опыты Яна [1], в которых отношение $[O]:([O_2] + [N_2])$ пересчитано на отношение $[N_2O]:([N_2O] + [N_2])$)



Выход окиси азота может достигать 20% от общего количества распавшейся закиси азота. Образование окиси азота в реагирующих смесях $H_2 + N_2O$, $H_2 + N_2O + N_2$ может привести к снижению скорости химической реакции, что вызывает расширение зоны горения в условиях распространения пламени. Увеличение ширины зоны горения и приводит, очевидно, к уменьшению скорости распространения пламени в смесях $H_2 + N_2O$ и $H_2 + N_2O + N_2$ по сравнению со смесями $H_2 + O_2 + N_2$, несмотря на заметно меньшую экзотермичность реакции в последнем случае.

Выход окиси азота, зависящий от концентраций атомарного кислорода и не распавшейся еще закиси азота в зоне реакции, есть, очевидно, функция температуры и начального состава смеси. Из фиг. 1 видно, что отрицательная разность скоростей сгорания в смесях $H_2 + N_2O$ и $H_2 + O_2 + N_2$ характерна именно для бедных (по водороду) смесей, а также для области высоких температур горения, т. е. там, где осуществляются наиболее благоприятные условия для протекания всякого рода побочных процессов с участием закиси азота. С увеличением в смеси содержания водорода возрастает вероятность непосредственного взаимодействия атомарного кислорода и закиси азота с водородом с образованием конечных продуктов реакции.

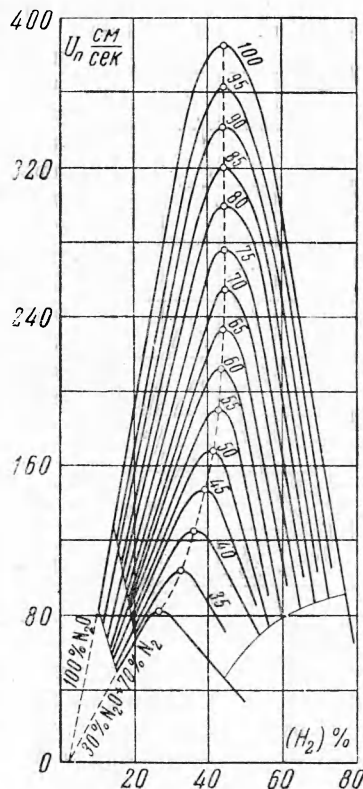
Отметим, что Ван Вонтергхем и Ван Тиггелен [12] определяли нормальные скорости горения смесей $H_2 + N_2O + N_2$ (при большом разбавлении

азотом). Приводимые в работе значения энергии активации, рассчитанные по нормальным скоростям по методу авторов, оказались большими для смесей $H_2 + N_2O + N_2$ по сравнению со смесями $H_2 + O_2 + N_2$, т. е. смеси $H_2 + N_2O + N_2$, по мнению авторов, менее реакционноспособны. Правда, Ван Вонтергем и Ван Тиггелен сравнивали между собой смеси, имеющие одинаковые температуры горения, тогда как в нашей работе сравниваются смеси, имеющие химически подобные составы.

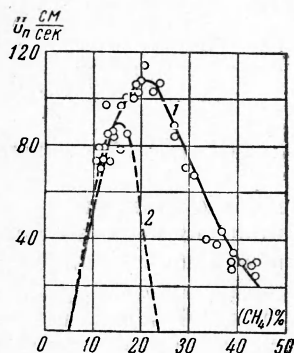
Исходя из полученных нами зависимостей U_n от степени разбавления смесей $H_2 + N_2O$ азотом, были построены (фиг. 4) интерполяционные кривые для трехкомпонентных смесей $H_2 + N_2O + N_2$ для составов, в которых значение a меняется от 30 до 100% через каждые 5%.

2. *Горение метана с закисью азота.* Внешний вид пламени $CH_4 + N_2O$ характеризуется рядом особенностей по сравнению с пламенем $H_2 + N_2O$. Так, окраска пламени однородна, конус — голубой, типич-

Фиг. 4. Интерполяционные кривые для зависимости U_n от состава в смеси $H_2 + N_2O + N_2$ при различных значениях отношения $a = [N_2O] \cdot 100 / ([N_2O] + [N_2])$.



ный для горения углеводородов в кислороде: он не имеет характерного желто-зеленого свечения, которое приписывают реакции окиси азота с атомарным кислородом. Максимальное значение $U_n \sim 110$ см/сек наблюдается в смеси, содержащей 22% CH_4 . На фиг. 5 приведены результаты экспериментов по измерению нормальных скоростей горения смесей $CH_4 + N_2O$.

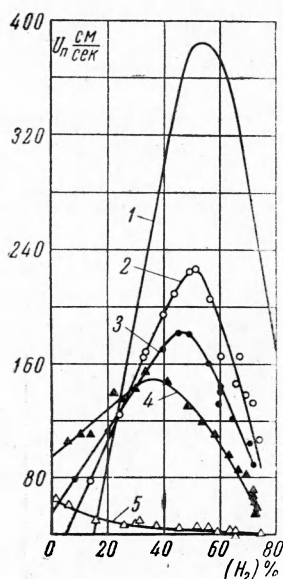


Фиг. 5. Зависимость U_n от состава в смеси $CH_4 + N_2O$; кривая 1 — результаты данной работы, кривая 2 — пересчитанные данные Яна [1] для смесей $CH_4 + (66.6\% N_2 + 33.3\% O_2)$

Там же пунктирной линией нанесены данные Яна [1] по горению метана в воздухе, обогащенном кислородом. При этом, как видно, кривые скоростей сгорания совпадают лишь в области бедных смесей, а затем расходятся: скорости сгорания смесей $CH_4 + N_2O$ начинают превышать таковые для смесей $CH_4 + O_2 + N_2$ (66.6% $N_2 + 33.3\% O_2$), верхний предел распространения пламени заметно расширяется. Общая картина, как видно, несколько иная, чем в случае смесей водорода с закисью азота. Однако, одно лишь сравнение нормальных скоростей горения смесей $CH_4 + N_2O$ и $H_2 + N_2O$ не дает нам достаточных оснований утверждать, имеет ли место существенное различие в механизмах сгорания или

в случае метановых смесей из-за более низкой температуры в зоне горения побочные процессы с участием N_2O проявляются в меньшей степени.

3. *Горение смесей водорода с закисью азота, разбавленных метаном.* Известно, что введение в состав горючих смесей различных инертных добавок, таких как азот, двуокись углерода, некоторых галоидосодержащих соединений, оказывает ингибирующее влияние на протекание процессов окисления, уменьшает концентрационные области распространения пламени. Аналогичным образом действуют даже малые добавки горючих веществ, особенно углеводородов [13]. В работе [14] предполагается, что лучшим ингибитором для распространения пламени может быть сложное органическое вещество, часто легкогорючее по своей природе. (Недавно опубликованы [15] результаты измерений скоростей сгорания некоторых тройных систем, в том числе $H_2 + CH_4 + \text{воздух}$.)



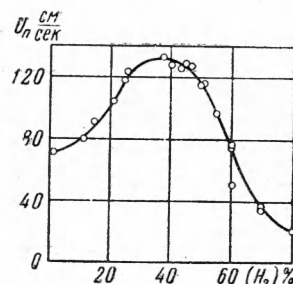
Фиг. 6. Зависимость U_n от состава в тройных смесях $H_2 + CH_4 + N_2O$ при различных значениях отношения $b = \frac{[CH_4] \cdot 100}{[CH_4] + [N_2O]}$; кривая 1 — чистая смесь $H_2 + N_2O$, кривые 2, 3, 4, 5 соответствуют значениям $b = 7, 11, 16.5$ и 32.8% .

Результаты измерения нормальных скоростей горения трехкомпонентных систем, содержащих водород, метан, закись азота, даны на фиг. 6.

В этих опытах в каждой отдельно взятой серии поддерживалось постоянным соотношение

$$b = \frac{[CH_4] \cdot 100}{[CH_4] + [N_2O]}$$

Фиг. 7. Зависимость U_n от состава в тройной смеси $H_2 + N_2O + CH_4$ при постоянном содержании метана, равном 12%



В одной серии опытов (фиг. 7) поддерживалась постоянной степень разбавления метаном всей газовой смеси.

На фиг. 6 видно, что уже небольшие добавки метана в горючую смесь резко снижают нормальную скорость горения, уменьшают верхний предел распространения пламени по водороду. По мере уменьшения концентрации водорода и приближении к нижнему концентрационному пределу горение не прекращалось, изменялся лишь внешний вид пламени, так как при этом горел метан в среде закиси азота, немного разбавленной водородом. Отметим, что при содержании метана $b = 32.8\%$ в трехкомпонентной смеси $H_2 + CH_4 + N_2O$ во всем диапазоне изменения концентрации водорода нормальная скорость горения примерно постоянна и равняется скорости сгорания смеси, состоящей из $32.8\% CH_4 + 67.2\% N_2O$. В работе [16] было показано, что углеводороды оказывают одинаковое ингибирующее действие на нижний полуостров и третий предел воспламенения водорода с кислородом, в том числе и на реакцию водорода с кислородом, сенсibilизированную двуокисью азота. Это сходство наводит на мысль, что молекулы ингибитора удаляют из зоны реакции какие-то активные центры, действующие в рассматриваемом диапазоне температур.

Таковыми активными центрами могут быть атомы водорода, а механизм ингибирования можно представить себе в общем виде таким образом:



что может привести к замене активных носителей цепей менее реакционноспособными радикалами. Наблюдаемое на опыте ингибирующее действие присадок горючих веществ допускает также простое объяснение с точки зрения термодинамики, а именно: молекулы добавленного вещества претерпевают в зоне реакции эндотермический распад с поглощением тепла и тем самым понижают температуру в зоне горения.

Горючие ингибиторы эффективны в малых количествах; очевидно, что при увеличении концентрации углеводорода (в нашем случае CH_4) в смеси (в нашем случае $H_2 + N_2O$) процесс горения может идти через две одновременные стадии



что и наблюдается на опыте (фиг. 6): при уменьшении концентрации водорода вплоть до нижнего предела и меньше горение смеси $H_2 + N_2O + CH_4$ не прекращается. По-видимому, полное подавление процесса распространения пламени горючими ингибиторами возможно лишь при условии, когда концентрация ингибитора $[RH] \geq [RH]_*$, где $[RH]_*$ есть верхний предел (критическое значение) распространения пламени в смеси горючего ингибитора с данным окислителем.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Н. М. Эмануэлю за интерес к работе и ценные замечания.

Поступила 15 IV 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. J a h n G. Der Zündvorgang in Gasgemischen. München und Berlin, R. Oldebourg, 1934.
2. A d a m s G. K., P a r k e r W. G. and W o l f h a r d H. G. Radical reactions of nitric oxide in flames. Disc. Faraday Soc. 1953, No. 14, 97—103.
3. M e l v i l l e H. W. The kinetics of the reaction between hydrogen and nitrous oxide. Part I — Proc. Roy. Soc., 1933, A 142, 524; Part II — Proc. Roy. Soc., 1934, A 146, 737.
4. P a n n e t i e r G., S i c a r d A. Regions of flammability of binary mixtures of hydrocarbons with nitrous oxide: action of nitrous oxide as oxidant 5th Symposium on Combustion. Pittsburgh, 1954, 620—628.
5. R o b i n s o n P. L., S m i t h E. J. The kinetics of the oxidation of methane by nitrous oxide, J. Chem. Soc., 1952, 3895.
6. S m i t h E. J. The oxidation of *n*-paraffins from propane to nonane by nitrous oxide. J. Chem. Soc., 1953, 1271—1275.
7. K e n w r i g h t R., R o b i n s o n P. L., T r e n w i t h A. B. The kinetics of the oxidation of ethane by nitrous oxide, J. Chem. Soc., 1958, 2, 660—666.
8. A n d e r s e n W. H., B i l l s K. W., D e k k e r A. O., M i s h u c k E., M o e G. and S c h u l t z R. D. The gasification of solid ammonium nitrate, Jet Propuls. 1958, 12, 831.
9. V a n A r k e l C. G., B e e k F. Examination of laughing gas. Pharm. Weekblad 69, 469—471 (1932).
10. Г е й д о н А. Г. Спектроскопия и теория горения, М., ИИЛ, 1950.
11. K a u f m a n F., G e r r i N. and B o w m a n R. E. Role of nitric oxide in the thermal decomposition of nitrous oxide. J. Chem. Phys., 1956, 25, 106—115.
12. V a n W o n t e r g h e m J. and v a n T i g g e l e n A. Flame propagation in gaseous mixtures containing nitrous oxide as oxidant. Bull. Soc. Chim. Belges, 1955, 64, 780—797 (in English).
13. Б л ю м б е р г Э. А., В а с и л ь е в В. И., Э м а н у э л ь Н. М. Воздействие добавок углеводорода на концентрационные пределы распространения пламени в газовых смесях, содержащих водород. Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1957, вып. 10, стр. 1172.
14. J o n e s E. Suppression of flame in explosive systems. J. Appl. Chem., 1951, 1, 411.
15. S c h o l t e T. G. and V a a g s P. B. Burning velocities of mixtures of hydrogen, carbon monoxide and methane with air. Combustion and Flame, 1959, No. 4, 511.
16. B a l d w i n R. R. The exhaust flaming problem and inhibition of the hydrogen-oxygen reaction by hydrocarbons. Fuel 1952. XXXI, 3, 312.