

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.46+546.221.1

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК УГЛЕВОДОРОДОВ НА ГОРЕНИЕ  
 СЕРОВОДОРОДА И СЕРОВОДОРОДА НА ГОРЕНИЕ  
 ОКСИ УГЛЕРОДА

Э. М. АВETИСЯН, Г. А. САЧЯН, К. Т. ОГАНЕСЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР

Поступило 29 IV 1968

Для изучения механизма горения сероводорода большой интерес представляет установление роли элементарных реакций, протекающих с участием атомов Н и О и радикалов ОН и SO, обнаруженных ранее методом ЭПР [1, 2].

Как известно, многие водородсодержащие вещества, в том числе предельные углеводороды, с одной стороны, ингибируют горение водорода с кислородом, приводя к повышению нижнего предела самовоспламенения, а с другой — интенсифицируют горение смеси окиси углерода с кислородом, резко понижая ее нижний предел самовоспламенения. Такое влияние связано с элементарными актами:  $H + RH = H_2 + R$  в первом случае и  $O + RH = OH + R$  во втором.

В настоящей работе приведены результаты, полученные при исследовании влияния добавок этана и бутана на горение смесей сероводорода с кислородом и горение „сухой“ смеси окиси углерода с кислородом в присутствии добавок  $H_2S$ .

Для решения поставленной задачи определялись нижние пределы самовоспламенения смесей  $H_2S$  с  $O_2$  и  $CO$  с  $O_2$  в присутствии малых добавок углеводородов и сероводорода соответственно. В ходе работы применялся также метод ЭПР. В этом случае опыты проводились в струе при давлении 7 мм рт. ст. и температуре  $550^\circ C$ . За ходом реакции следили по изменению интенсивности линий спектров ЭПР атомов Н и О, образующихся при горении  $H_2S$ . Результаты одной серии экспериментов со смесями  $H_2S + 4O_2$  с добавками  $C_2H_6$  представлены на рисунке 1. Из этого рисунка видно, что концентрации атомов водорода и кислорода резко уменьшаются с увеличением содержания этана в реагирующей смеси. В данном случае этан выступает в роли ингибитора горения  $H_2S$ . В случае, когда содержание этана превышает 3%, воспламенение перестает иметь место. Как и можно было предположить, бутан оказался более сильным ингибитором, чем этан. При содержании его, равном 1,5%, концентрации атомов Н и О падали до предела чувствительности прибора ЭПР

( $5 \cdot 10^{13}$  частиц/см<sup>3</sup>). Добавки этана и *n*-бутана к смеси  $H_2 + 1,5O_2$  также приводили к ингибированию процесса горения, хотя эффективность их как ингибиторов была слабее. Эти результаты нашли свое подтверждение при исследовании влияния добавок  $C_2H_6$  и *n*- $C_4H_{10}$  на нижний предел самовоспламенения смесей сероводорода с кислородом.

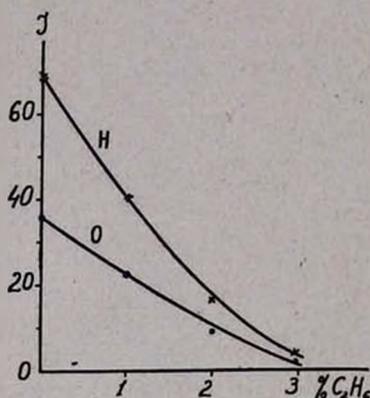


Рис. 1. Зависимость концентрации атомов Н и О в условных единицах  $J$ , в пламени сероводорода с кислородом от добавок этана ( $P=7$  мм рт. ст.,  $T=550^\circ C$ ).

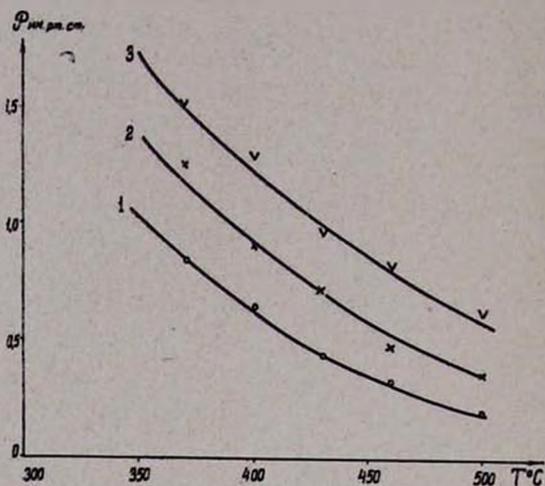


Рис. 2. Влияние добавок бутана на нижний предел самовоспламенения смеси  $0,2H_2S + 0,8O_2 + X n-C_4H_{10}$  от температуры. Значения  $X$  в %: 1 — 0,0; 2 — 1,0; 3 — 2,0.

Измерения проводились в кварцевом реакторе ( $d=3$  см), обработанном плавиковой кислотой. Температура в опытах изменялась в пределах от  $340$  до  $500^\circ$ . Для примера, на рисунке 2 изображены экспериментальные данные по смещению нижнего предела самовоспламенения смеси  $H_2S + 4O_2$  с различными добавками бутана.

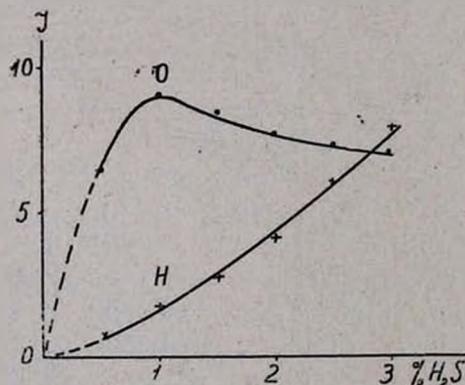


Рис. 3. Зависимость концентрации атомов Н и О в условных единицах  $J$  от добавок сероводорода в смеси  $2CO + O_2 + XH_2$  ( $P=6$  мм рт. ст.,  $T=650^\circ C$ ).

Как видно, с увеличением содержания бутана в реагирующей смеси нижний предел повышается. Полученные результаты говорят о том, что ингибирование окисления сероводорода осуществляется, по-видимому, по тому же механизму, по какому осуществляется торможение горения молекулярного водорода [3]. Горение смеси  $2CO + O_2$  в присутствии малых примесей  $H_2S$  изучалось методом ЭПР при давлении смеси, равном 6 мм рт. ст. и  $T=650^\circ$ . В этих условиях в отсутствие сероводорода горение окиси углерода

не имеет места. Достаточно, однако, к смеси добавить ничтожное количество сероводорода, как она самовоспламеняется, и в разреженном пламени обнаруживаются все типы активных центров, ответственных за горение окиси углерода. Как видно из рисунка 3, концентрация атомов Н при увеличении  $H_2S$  в смеси до 3,0% возрастает, в то время как концентрация атомов кислорода вначале возрастает, достигает максимума, а затем, при дальнейшем повышении содержания сероводорода, начинает падать. Такая картина напоминает ту, которая получается при горении  $CO$  с  $O_2$  в присутствии малых добавок  $H_2$ , получившую ранее количественную трактовку [4]. И в данном случае, несомненно, падение концентрации атомов О при больших содержаниях  $H_2S$  в смеси связано с тем, что акт  $O + H_2S = OH + HS$  перестает быть определяющим.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, Изв. АН СССР, серия химическая, 1964, 1340.
2. Ю. М. Гершензон, А. Б. Налбандян, Г. А. Сачян, ДАН СССР, 163, 927 (1965); Г. А. Сачян, Ю. М. Гершензон, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 175, 1328 (1957).
3. Н. Н. Горбань, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 132, 1335 (1960); В. В. Азатян, Кандидатская диссертация, Москва. ИХФ, 1963.
4. Ю. М. Гершензон, О. Н. Глебова, В. В. Азатян, В. П. Балахнин, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 168, 851 (1966).