

№ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №1-2, 2005 Химический журнал Армении

УДК 541.124.7:518.5

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ДИОКСИДА СЕРЫ НА ФЕНОМЕНОЛОГИЮ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ
ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА

А. А. МАНТАШЯН и А. Ж. МИКАЕЛЯН

Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 10 II 2005

Изучено влияние добавок двуокиси серы SO_2 на цепную реакцию окисления водорода в области самовоспламенения. Эксперименты проводились в статических и струевых условиях для смесей составов $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=10:1:1,1$, $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{N}_2=10:1:1,1$ в интервале $T=400-500^\circ\text{C}$. Установлено, что добавки SO_2 снижают верхний предел самовоспламенения по давлению, что объяснено участием SO_2 в реакции обрыва цепи $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$ в роли третьей частицы (М). При этом тормозящее воздействие SO_2 оказывается более эффективным, чем молекулярного азота – N_2 . Осуществление реакции при параметрах $P=40 \text{ Torr}$ и $T=500^\circ\text{C}$ внутри полуострова самовоспламенения в присутствии добавок SO_2 в струевых условиях, при определенных скоростях газового потока (времена контакта 0,5(1,5 с) стабилизирует стационарное пламя желтоватого оттенка. При больших скоростях потока ($\tau_k < 0,5 \text{ с}$) наблюдается нестабильное колеблющееся пламя, а при малых ($\tau_k > 1,5 \text{ с}$) – воспламенение. Установлено, что в режиме пламени наблюдается значительный расход SO_2 , достигающий в определенных условиях до 58%, а в продуктах реакции обнаруживаются сероводород и сера. В то же время в струевых условиях над вторым пределом воспламенения при $P=150 \text{ Torr}$ и $T=500^\circ\text{C}$ в области медленной реакции заметного расхода SO_2 не наблюдается.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 5.

Цепная, сплошь разветвленная реакция окисления водорода является наиболее изученной и модельной для этого класса процессов. Основные элементарные процессы, обеспечивающие разветвление и развитие цепей в этой модельной реакции, имеют место практически во всех процессах газофазного горения. По этой причине важным представляются вопросы влияния тех или иных соединений на развитие данной модельной реакции, их взаимодействия с активными центрами, что может иметь общее значение для химии процессов горения.

В работах [1,2] изучалось влияние диоксида серы на высокотемпературное горение водорода. Важность этих исследований определяется также тем, что диоксид серы во многих случаях возникает при горении различных топлив с включениями серосодержащих соединений. В силу этого установление характера участия этого соединения в процессе горения имеет определяющее значение также с точки зрения управления ими на практике.

В данном исследовании поставлена цель изучить влияние добавок SO_2 на процесс низкотемпературного самовоспламенения водород-кислородных смесей, а также в области медленной реакции – над вторым пределом самовоспламенения.

Носителями цепей в процессе окисления водорода, как известно, являются атомы Н и О, а также радикалы OH и HO_2 . Следовательно, воздействие добавок SO_2 должно быть обусловлено взаимодействием его с этими активными центрами. Над вторым пределом основными и накапливающимися в наибольших концентрациях являются радикалы HO_2 . Следовательно, в данном режиме окисление является хорошей средой для изучения реакций взаимодействия оксидов серы с радикалами HO_2 , а в режиме самовоспламенения – внутри полуострова с атомами Н и О, а также радикалами OH . В работах [3-4] изучалось влияние диоксида серы на медленное (низкотемпературное) горение углеводородов (в основном, окисление метана [4]) и превращение его в этой среде.

В данном сообщении изучалось влияние добавок SO_2 на феноменологию низкотемпературного окисления водорода.

Методика эксперимента

Эксперименты проводились на вакуумной установке в статических и струевых условиях. Реагирующие смеси готовились в стеклянных емкостях, подключенных к общему коллектору, откуда смесь предварительно подавалась в перепускной объем, а из последнего – в реактор. Давление в коммуникациях, перепускном сосуде и реакторе измерялось с помощью ртутных манометров. Реактором служил кварцевый сосуд с $V=915 \text{ см}^3$ ($d=8 \text{ см}$, $l=18 \text{ см}$), помещенный в терморегулируемую электропечь. Печь была оснащена смотровым кварцевым окошком, позволяющим наблюдать за вспышками и свечениями в реакторе. Откачка реактора осуществлялась через присоединенную к нему систему ловушек, помещенных (при необходимости) в жидкий азот. На входе и выходе реактора были поставлены стеклянные вентили, позволяющие регулировать скорости и давление реагирующей смеси при осуществлении экспериментов в проточных (струевых) условиях.

Изучались смеси с различными соотношениями $\text{H}_2:\text{O}_2$ (2:1;6:1;8:1;10:1) и различными добавками SO_2 . Опыты проводились в интервале температур 400-500°C. Проводился хроматографический анализ на содержание SO_2 как в прореагировавшей, так и в исходной смесях. Анализ проводился на хроматографе “ЛХМ-8МД” с катарометром в качестве детектора (ток накала нити 150 мА). Параметры колонки: адсорбент – “Reoplex-400”, длина 3 м, внутренний диаметр 3 мм. Газом-носителем служил гелий ($Q=25$ мл/мин).

Результаты и их обсуждение

Прежде всего изучались стехиометрические смеси $2\text{H}_2:\text{O}_2$ с добавками и без добавок SO_2 (10% от исходной водород-кислородной смеси) в интервале температур 400-500°C. Полученные результаты показывают, что добавки SO_2 практически не влияют на нижний предел самовоспламенения. Изучались различные смеси $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2$, в которых варьировались соотношения $\text{SO}_2:\text{N}_2$. Однако смеси $2\text{H}_2:\text{O}_2$ как без добавок SO_2 , так и с добавками во всех случаях самовоспламенялись преждевременно уже в процессе напуска в реактор, и достигать давлений верхнего предела самовоспламенения не удавалось. В силу этого второй предел был получен для смесей, бедных кислородом и содержащих достаточно большие добавки азота ($\text{H}_2:\text{O}_2:\text{N}_2=10:1:1,1$ и $8:1:0,9$). Смесей $\text{H}_2:\text{O}_2=10:1$ и $8:1$, не содержащие добавки азота, так же как и смеси $2\text{H}_2:\text{O}_2$, самовоспламенялись при напуске их в реактор. Подавляющее воздействие добавок азота на процесс, очевидно, можно связать с усилением реакции обрыва, обуславливающим второй (верхний) предел по давлению:

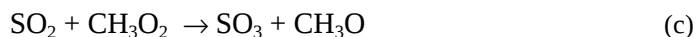


в котором азот играет более эффективную роль третьей частицы «М», чем молекулы исходных реагентов H_2 и O_2 . Как известно, второй предел определяется конкуренцией этой реакции с реакцией разветвления:



Как показывают эксперименты, добавки SO_2 оказывают более эффективное подавляющее воздействие на процесс самовоспламенения, снижая верхний предел, очевидно, обладая большим тушающим сечением, участвуя в реакции (а) в качестве третьей частицы «М» (рис. 1). Сплошная кривая описывает полуостров воспламенения в присутствии добавок SO_2 для смеси $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=10:1:1,1$. Светлыми точками даны результаты, полученные с добавками азота ($\text{H}_2:\text{O}_2:\text{N}_2=10:1:1,1$). Следует отметить, что при $T>410^\circ\text{C}$ смеси с добавками азота также воспламеняются уже при напуске реагирующей смеси в реактор, и поэтому

получить верхний предел для более высоких температур тоже не удалось. Следует отметить, что, хотя представленные данные демонстрируют подавляющее воздействие добавок SO_2 , вместе с тем, по данным работы [4], добавки этого газа к метан-кислородным смесям, наоборот, активизируют окисление. По выдвинутым в этих работах представлениям такое воздействие SO_2 связано с превращением относительно малоактивных перекисных радикалов CH_3O_2 и HO_2 в более активные в результате элементарных реакций:



Далее SO_2 , окисляясь перекисными радикалами по приведенным реакциям в SO_3 , одновременно вновь может восстанавливаться, реагируя с теми же радикалами:

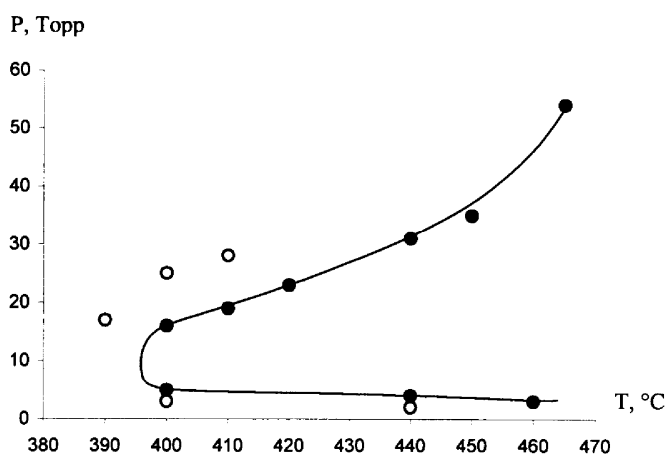
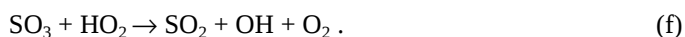
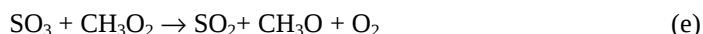


Рис. 1. Зависимость пределов самовоспламенения от температуры для смесей $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=10:1:1,1$ и $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{N}_2=10:1:1,1$.

В результате добавленный SO_2 оказывает ускоряющее воздействие, мало расходуясь в общем окислительном процессе, и измеренные в этих работах накапливающиеся в процессе концентрации SO_3 не высокие и находятся в пределах величин $10^{15} \div 10^{16}$ *част/см³*.

В нашем случае над вторым пределом в области медленной реакции, где в наибольших концентрациях накапливаются радикалы HO_2 и их реакции с водородом являются лимитирующими стадиями, играя определяющую роль ($\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$), в процессе могут также реагировать с SO_2 по реакциям (d) и (f). Иначе говоря, добавки SO_2 , оказывая сильно подавляющее воздействие на процесс самовоспламенения водород-кислородных смесей, участвуя в реакции (a), в то же

время могут играть определенную активизирующую роль в области медленной реакции в результате их участия в реакциях (d) и (f).

Исходя из этого были поставлены опыты по воздействию добавок SO_2 в области медленной реакции в статических условиях. За превращением следили по изменению давления реагирующей смеси. Данные, полученные при 450 и 470°C в статических условиях, приводятся на рис. 2, соответственно. Изучались смеси $\text{H}_2:\text{O}_2=6:1$ без добавки и с добавкой SO_2 (10%). Как видно из представленных данных по изменению давления во времени, добавки SO_2 оказывают активизирующее воздействие на медленную реакцию окисления водорода. Хроматографический анализ в пределах ошибок измерений не показывал заметных изменений концентрации добавленного SO_2 до конца процесса. Наблюдаемый эффект действительно может быть следствием реакций (d) и (f), в результате которых малоактивные радикалы HO_2 могут переходить в более активные OH радикалы. Для константы скорости реакции (d) приводятся значения $K_d \leq 10^{-18} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1}$, не отмечая энергию активации. Она примерно такого же порядка (для наших температур), что и для реакции взаимодействия HO_2 с H_2 , т.е. и эта реакция такая же медленная. Относительно реакции (f) нет прямых данных, кроме предположения о возможном протекании такой реакции. Во всех случаях ускоряющее воздействие SO_2 в области медленной реакции, по данным рис. 2, очевидно.

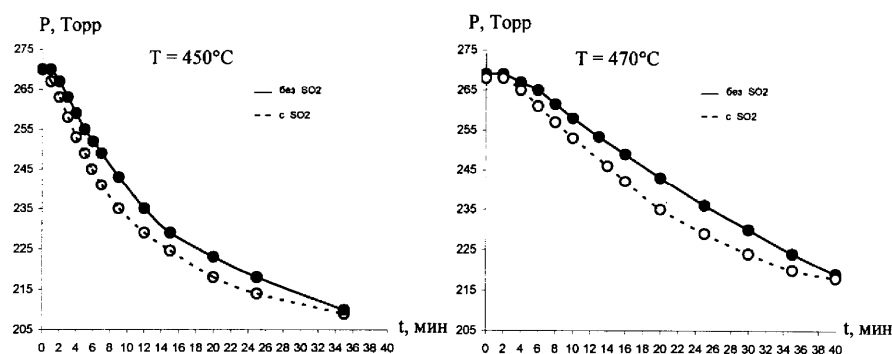


Рис. 2. Изменение давления реагирующей смеси при различных температурах для смеси $\text{H}_2:\text{O}_2=6:1$ с добавками и без добавок SO_2 (10%).

Установление истинной природы наблюдаемых эффектов по воздействию добавок SO_2 на окисление водорода над вторым пределом, очевидно, должно быть предметом отдельных исследований, что выходит за рамки поставленной в данной работе задачи.

С целью установления влияния добавок SO_2 на окисление водорода в области воспламенения были поставлены опыты в струевых (проточных) условиях осуществления процесса при давлениях ниже второго предела: $P=40 \text{ Torr}$ и $T=500^\circ\text{C}$. Опыты проводились в том же

реакторе, на входе и выходе из которого были поставлены стеклянные вентили, позволяющие регулировать скорость и давление потока. Были наблюдаемы следующие эффекты. При определенных скоростях потока в реакторе возникает и стабилизируется непрерывный пламенный режим протекания процесса. При этом стабилизированное пламя имеет желтоватый оттенок. Возникает и стабилизируется пламя в интервале времен контакта $\tau_k=0,5\div 1,5$ с. При больших временах контакта $\tau_k>1,5$ с смесь поступает в реактор и взрывается. При продолжении подачи реагирующей смеси она вновь взрывается. Очевидно, это режим последовательных вспышек.

Иначе ведет себя система при больших скоростях потока ($\tau_k<0,5$ с). Процесс протекает в колеблющемся по интенсивности пламенном режиме.

В режиме стабильного пламени был установлен факт значительного расхода SO_2 , что не наблюдалось в режиме медленного окисления в статических условиях. При этом в продуктах превращения в основном обнаруживаются сера и сероводород. Это говорит о превалировании восстановительных процессов в окисляющей среде, что является не тривиальным фактом. В данном режиме окисления водорода (внутри области самовоспламенения) ведущими активными центрами являются атомы водорода и кислорода, а также радикалы OH . Факт протекания восстановительных процессов превращения неорганических соединений под воздействием газофазных цепных реакций окисления был установлен ранее на примере сульфидов и оксидов металлов [5].

Как показывают результаты опытов по превращению SO_2 в режиме стабильного пламени, превращение добавленного диоксида серы зависит как от температуры, так и от количества добавки. Результаты этих опытов для температур 450, 470 и 500°C приводятся в таблице. Содержание SO_2 в исходной смеси варьировалось от 3 до 10%.

Таблица

Зависимость расхода (%) SO_2 от температуры для различных смесей

Состав	Температура, °C	Расход SO_2 , %
$\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=6:1:0,7$	450	39,4
	470	42,4
	500	40,9
$\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=8:1:0,9$	450	—
	470	48,1
	500	45,8
$\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=8:1:0,45$	450	47,1
	470	49,0
	500	51,9
$\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=8:1:0,27$	450	58,3
	470	57,7
	500	—

Как видно из таблицы, доля превращенного SO_2 увеличивается (~58%) с понижением количества его в исходной смеси. Изучение наблюдаемых фактов должно стать предметом более подробных исследований.

ԾՄՄԲԻ ԵՐԿՕՔՍԻԴԻ ՀԱՎԵԼՈՒՄՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՋՐԱԾՆԻ ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՖԵՆՈՄԵՆՈԼՈԳԻԱՅԻ ՎՐԱ

Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇԻԱՆ և Ա. Ժ. ՄԻԿԱԵԼԻԱՆ

Ուսումնասիրված է ծծմբի երկօքսիդի (SO_2) հավելումների ազդեցությունը ջրածնի օքսիդացման շղթայական ռեակցիայի վրա ինքնաբոցավառման տիրույթում: Փորձերը իրականացվել են ստատիկ պայմաններում $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=10:1:1.1$ և $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{N}_2=10:1:1.1$ խառնուրդների համար, $400\div 500^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային տիրույթում:

Հաստատված է, որ SO_2 -ի հավելումները իջեցնում են ինքնաբոցավառման վերին սահմանը ըստ ճնշման, որը բացատրվում է շղթայի խզման ռեակցիայում ($\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$) SO_2 -ի մասնակցությամբ՝ որպես երրորդ մասնիկ (M): Այդ դեպքում SO_2 -ի արգելակող ազդեցությունը ավելի արդյունավետ է, քան մոլեկուլային ազոտինը՝ N_2 : Ռեակցիայի իրականացումը ինքնաբոցավառման տիրույթում, SO_2 -ի հավելումների առկայությամբ, շիթային պայմաններում, $P=40\text{Torr}$ և $T=500^\circ\text{C}$ պարամետրերի և գազային հոսքի որոշակի արագությունների դեպքում (կոնտակտի տևողությունը $\tau_k = 0,5 \div 1,5$ վրկ) կայունանում է դեղնավուն երանգով հաստատուն բոց: Հոսքի մեծ արագությունների դեպքում ($\tau_k < 0,5$ վրկ) դիտվում է անկայուն տատանվող բոց, իսկ փոքրի դեպքում ($\tau_k > 1.5$ վրկ)՝ ինքնաբոցավառում:

Հաստատված է, որ հաստատուն բոցի ռեժիմում նկատվում է SO_2 -ի զգալի ծախս, որոշակի պայմաններում այն հասնում է մինչև 58%, իսկ ռեակցիայի արգասիքներում հայտնաբերվում են ծծմբաջրածին և ծծումբ: Միննույն ժամանակ շիթային պայմաններում ինքնաբոցավառման վերին սահմանից վերև $P=150\text{Torr}$ և 500°C դեպքում դանդաղ ռեակցիայի տիրույթում SO_2 -ի զգալի ծախս չի նկատվում:

INFLUENCE OF SULFUROUS GAS ON PHENOMENOLOGY OF HYDROGEN OXIDATION CHAIN REACTION

A. A. MANTASHYAN and A. G. MIKAYELYAN

Influence of SO_2 additives on hydrogen oxidation chain reaction in self-ignition area was studied. Experiments were carried out in static conditions for mixtures $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=10:1:1.1$, $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{N}_2=10:1:1.1$ in $T = 400\div 500^\circ\text{C}$ temperatures range.

It was established that SO_2 additives decrease self-ignition upper limit of pressure. This fact is explained by SO_2 participation in chain termination reaction $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$ as the third-body (M). Moreover, termination of SO_2 turns out to be more effective than one of molecular nitrogen – N_2 . It was established that realization of the process at $P = 40 \text{ Torr}$, $T = 500^\circ\text{C}$ with SO_2 additives in flow conditions at certain velocities of gas flow (residence times $\tau_R = 0,5 \div 1,5 \text{ sec}$) allows to stabilize flame with yellowish tint. At more high flow velocities ($\tau_R < 0,5 \text{ sec}$), non-stable and oscillating flame is observed. At low flow velocities ($\tau_R > 1,5 \text{ sec}$), ignition is observed.

It was established that in flame mode takes place significant consumption of SO_2 , achieving in certain conditions 58%. H_2S and sulfur are detected in reaction products. In

the same time in flow conditions above the second self-ignition limit at $P = 150 \text{ Torr}$, $T = 500^\circ\text{C}$ (in slow reaction area) significant consumption of SO_2 is not observed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Kallend A.S.* // Combustion and Flame, 1972, v. 19, p. 227.
- [2] *Michael R. Zachariah, Owen I. Smith* // Combustion and Flame, 1987, v. 69, №2, p. №5.
- [3] *Манташян А.А., Макарян Э.М., Аветисян А.М., Элоян А.Э.* // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, № 4, с. 130.
- [4] *Мкрян Т.Г., Гукасян П.С., Манташян А.А.* // Химическая физика, 2002, т. 21, № 11, с. 33.
- [5] *Mantashyan A.A.* // Chem. Phys. Reports, 1996, № v.15, 4, p.545.