

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №2, 2006 Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7:518.5

СТАБИЛЬНЫЕ И “ПРЕРЫВИСТЫЕ” НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЦЕПНЫЕ  
ПЛАМЕНА ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ  
ДОБАВОК SO<sub>2</sub>

А. А. МАНТАШЯН и А. Ж. МИКАЕЛЯН

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

Поступило 17 XII 2005

Осуществлен сопряженный процесс восстановительного превращения неорганического соединения  $-\text{SO}_2$  с образованием элементарной серы и сероводорода в среде цепной реакции окисления водорода. Показано, что в области цепного самовоспламенения богатых водород-кислородных смесей, содержащих добавки диоксида серы, в проточных условиях осуществления процесса, устанавливаются два режима пламенного превращения: стабильных и “прерывистых” пламен (последовательных вспышек с высокой частотой).

Пламена возникают при временах пребывания газового потока в реакторе  $\tau_k=0,7\div 1,4$  с. Основные результаты получены в интервале  $T=470\div 510^\circ\text{C}$  для смесей  $\text{H}_2:\text{O}_2=8:1; 10:1; 12:1$ , содержащих добавки  $\text{SO}_2$  в количестве 2,5; 5 и 10%. Выше первого предела самовоспламенения при давлениях до  $P=25\div 30$  Торр процесс протекает в режиме стабильного пламени со слабо выраженным желтым оттенком. Выше этих давлений и до давлений второго предела самовоспламенения процесс переходит в режим “прерывистых” пламен с голубым оттенком. Во всех случаях наблюдается значительный расход  $\text{SO}_2$ , достигающий при давлении реагирующей смеси  $P=60$  Торр приблизительно 67%.

Рис. 6, библиографических ссылок 14.

Сопряженные процессы химического превращения неорганических соединений под воздействием цепных газофазных реакций [1, 2] представляют

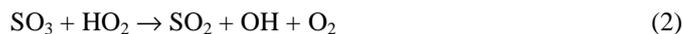
интерес не только с точки зрения возможности осуществления новых эффективных гомо- и гетерофазных процессов, имеющих практическую значимость, но и изучения элементарных реакций свободных радикалов различного строения с неорганическими соединениями.

Вместе с тем, как показывают экспериментальные данные, сопряженный процесс проявляет свои новые феноменологические и кинетические характеристики как результат влияния химических превращений неорганического соединения на механизм и динамику основной цепной реакции. Так, например, добавки  $\text{SO}_2$  ускоряют процесс цепного окислительного превращения метан-кислородных смесей: сокращают период индукции и ускоряют процесс на всем протяжении его развития – сокращается время полного превращения [3-6]. При этом предусматривается, что  $\text{SO}_2$  окисляется в  $\text{SO}_3$  пероксидными радикалами  $\text{CH}_3\text{O}_2$  и  $\text{HO}_2$ , переводя их в более активные радикалы  $\text{CH}_3\text{O}$  и  $\text{OH}$ , оказывая ускоряющее воздействие на процесс.

В случае цепной реакции окисления водорода добавки  $\text{SO}_2$  также приводят к многообразию феноменологических и кинетических проявлений: снижают второй предел самовоспламенения [5], очевидно, выступая в роли эффективной третьей частицы при стабилизации радикалов  $\text{HO}_2$ ; в то же время активизируют превращение водород-кислородных смесей в области медленной реакции [5, 6], взаимодействуя с радикалами  $\text{HO}_2$ , окисляясь в  $\text{SO}_3$  и переводя их в более активные радикалы  $\text{OH}$ :



Эксперименты, проведенные в проточных условиях [6], показывают, что действительно  $\text{SO}_2$  окисляется в  $\text{SO}_3$ , но накапливается в низких концентрациях ( $[\text{SO}_3]_{\text{max}}(7,2 \cdot 10^{14} \text{ част/см}^3)$ ), и поэтому заметного расхода  $\text{SO}_2$  при этом не наблюдается. Исходя из того факта, что  $\text{SO}_2$  практически не расходуется, а  $\text{SO}_3$  накапливается в низких концентрациях, было сделано предположение об одновременном протекании реакций восстановления  $\text{SO}_3$  с участием того же радикала  $\text{HO}_2$  и в результате квадратичных реакций взаимодействия молекул  $\text{SO}_3$  друг с другом:



Эти реакции, как и реакция (1), будут способствовать ускорению процесса, регенерируя исходный сернистый газ.

В указанных выше работах была предпринята попытка окислить  $\text{SO}_2$  в легкоулавливаемый серный ангидрид, осуществляя сопряженные цепные процессы окисления углеводородов и водорода. Следует отметить, что в литературе есть работы, в которых изучалось влияние добавок  $\text{SO}_2$  на высокотемпературные пламена газов [7] и, в частности, водорода [8(10)] с целью изучения кинетических особенностей горения в присутствии этого газа, но не

направленного осуществления сопряженных процессов превращения оксида серы. При этом производилась также идентификация промежуточно образующихся в пламени продуктов, что использовалось авторами для построения модели горения водорода в присутствии  $\text{SO}_2$  и проведения численного анализа процесса горения методом математического моделирования [8].

В настоящей работе изучалось влияние добавок  $\text{SO}_2$  на цепную реакцию окисления водорода при параметрах  $T=470\div 510^\circ\text{C}$ ,  $P=25(60\text{ Torr})$ , соответствующих области самовоспламенения, когда ведущими активными центрами являются Н, О и ОН, в отличие от медленной реакции, когда преобладали радикалы  $\text{HO}_2$ .

## Экспериментальная часть

Опыты проводились на вакуумной проточной установке. Газовые смеси готовились и хранились в стеклянных баллонах, соединенных общим стеклянным коллектором, откуда они подавались в реактор. Реактором служил цилиндрический кварцевый сосуд ( $V=1120\text{ см}^3$ ,  $d=8\text{ см}$ ), помещенный в терморегулируемую электрическую печь. Внутренние стенки реактора предварительно были промыты водным раствором плавиковой кислоты. Перед началом систематических опытов реактор тренировался проведением многократных последовательных холостых опытов до получения воспроизводимых данных.

Опыты проводились для разных водород-кислородных смесей ( $\text{H}_2:\text{O}_2=8:1$ ,  $10:1$ ,  $12:1$ ) с добавками  $\text{SO}_2=2,5$ ;  $5$  и  $10\%$  (от водород-кислородной смеси) в температурном диапазоне  $470\div 510^\circ\text{C}$ , при давлении  $P_{\text{исх}}=25, 40, 60\text{ Torr}$ .

Сернистый газ анализировали на газожидкостном хроматографе с катарометром в качестве детектора (ток накала нити  $100\text{ A}$ ). Параметры колонки: длина  $3\text{ м}$ , внутренний диаметр  $3\text{ мм}$ , адсорбент – “Reoplex-400”. Газом-носителем служил гелий ( $Q = 25\text{ мл/мин}$ ).

## Результаты и их обсуждение

Основные экспериментальные данные получены для смесей  $\text{H}_2:\text{O}_2=12:1$ ,  $10:1$  и  $8:1$ .

Опыты показали, что в зависимости от скорости газового потока и давления в реакторе (времени пребывания реагирующей смеси в реакторе  $\tau_k$ ) наблюдаются различные режимы протекания цепной реакции во всей области самовоспламенения при  $\tau_k = 0,7\div 1,4\text{ с}$ . Для всех смесей в реакторе реализуется стабильный или “прерывистый” (условное название) пламенный режим.

На рис. 1 представлены данные по расходу  $\text{SO}_2$ , полученные для смеси  $\text{H}_2:\text{O}_2=8:1$  при разных температурах ( $470, 495, 510^\circ\text{C}$ ) и различных давлениях в реакторе. Первое и главное отличие этих результатов от полученных

заключается в том, что если в режиме медленной реакции, согласно данным [6], заметного расхода  $\text{SO}_2$  не наблюдается, несмотря на то, что добавки  $\text{SO}_2$  ускоряют реакцию, то в области самовоспламенения наблюдается существенный расход, превышающий 20%, например, при давлении в реакторе 60 *Torr*. При всех температурах процент превращения возрастает с повышением давления в реакторе. Важно отметить также, что основными продуктами превращения в пламенном режиме являются элементарная сера и сероводород (в меньших количествах). Сера накапливается в коммуникациях и в ловушке, установленной на выходе из реактора.

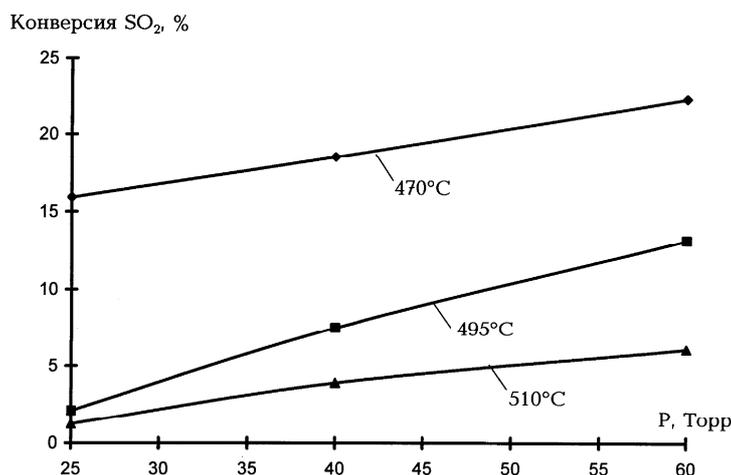


Рис. 1. Зависимость глубины превращения  $\text{SO}_2$  от давления при различных температурах для смеси  $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=8:1:0.9$ ;  $\tau_k = 1,4$  с.

Таким образом, в режиме пламени (в области самовоспламенения), когда процесс характеризуется высокими концентрациями атомов водорода, кислорода и радикалов OH, преобладают восстановительные процессы. Ранее было обнаружено, что в ВЦР (воздействие цепными реакциями) процессах оксиды металлов восстанавливаются в среде цепных реакций окисления углеводородов и водорода [1]. В данном случае в сопряженном процессе превращения смесей  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{SO}_2$  окисленная форма серы восстанавливается до серы и сероводорода. Специальные опыты, поставленные при тех же условиях ( $T=480^\circ\text{C}$ ,  $P=40$  *Torr*), показали, что водород в отсутствие кислорода (т.е. когда нет цепной реакции) не восстанавливает  $\text{SO}_2$  и расхода  $\text{SO}_2$  не наблюдается. Интересно, что наиболее интенсивное превращение  $\text{SO}_2$  наблюдается при наиболее низкой температуре – 470°C (рис.1). Однако при всех температурах с повышением давления реагирующей смеси процент превращения  $\text{SO}_2$  увеличивается. Во всех случаях процесс превращения протекает с преимущественным образованием серы.

Опыты, поставленные с более богатыми водородом смесями в области самовоспламенения, позволили выявить новые режимы протекания процесса

(рис.2). Для смеси  $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=10:1:1,1$  при  $\tau_k=0,7$  с было установлено, что стабильный пламенный режим наблюдается при давлениях  $20\div 30$  Torr в зависимости от температуры. Пламя имеет слабо выраженный желтоватый оттенок.

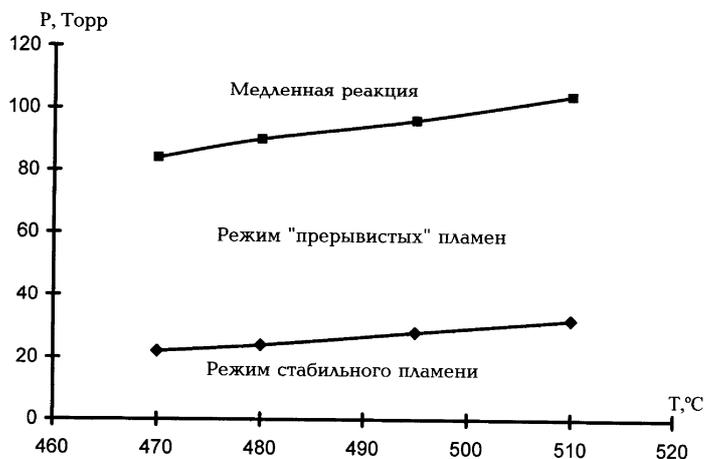


Рис. 2. Области возникновения стабильных и "прерывистых" пламен в координатах давление-температура, состав реагирующей смеси  $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=10:1:1,1$ , ( $\tau_k=0,7$  с).

Выше некоторого критического давления ( $P_{\text{исх}} > 30$  Torr) над первым пределом самовоспламенения ( $P_{\text{исх}} < 2\div 3$  Torr) стабильный пламенный режим переходит в режим "прерывистых" пламен. С дальнейшим повышением давления (в более широком интервале давлений) до верхнего предела самовоспламенения процесс протекает в данном режиме. Наблюдаются частые вспышки (несколько вспышек в секунду), имеющие голубоватый оттенок. Частота вспышек не меняется при фиксированных параметрах и зависит от давления, уменьшаясь с повышением давления. При этом интенсивность вспышки увеличивается с повышением давления.

Увеличение соотношения водород-кислород в исходной смеси несколько повышает пределы по давлению для области существования режима непрерывного пламени. Зависимость глубины превращения  $\text{SO}_2$  при различных температурах и давлениях в реакторе для смесей с различным содержанием сернистого газа в исходной смеси более подробно изучалась при соотношении  $\text{H}_2:\text{O}_2=12:1$  в исходной смеси. Опыты проводились для трех реагирующих смесей с различным содержанием  $\text{SO}_2$ : 10, 5 и 2,5% при постоянном времени  $\tau_k=0,7$  с.

Экспериментальные данные, полученные при температурах в реакторе 470, 480 и 510(С, приводятся на рис. 3–5. Минимальное давление в реакторе во всех опытах составляло 25 Torr. При этом для всех смесей с различным содержанием  $\text{SO}_2$  наблюдается режим стабильного непрерывного пламени. При

более высоких давлениях во всех случаях процесс переходит в режим “прерывистых” пламен.

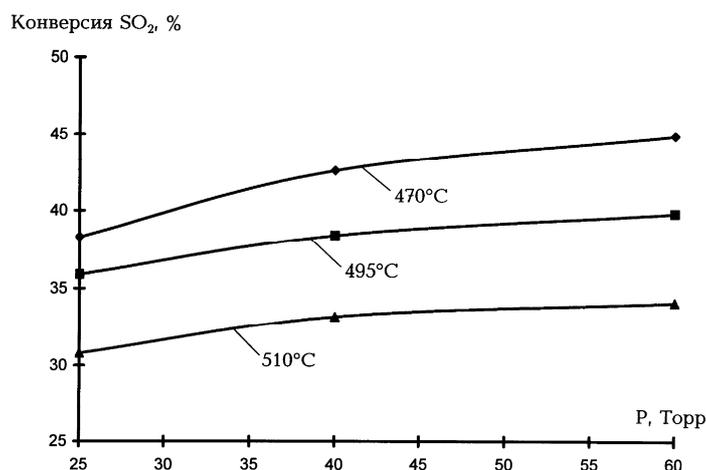


Рис. 3. Зависимость глубины превращения  $\text{SO}_2$  от давления при различных температурах для смеси  $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=12:1:1,3$ ;  $\tau_k=0,7$  с.

При всех температурах и для этих смесей наибольший процент превращения наблюдается при наиболее низкой температуре –  $470^\circ\text{C}$ . Наивысший процент превращения  $\text{SO}_2$  достигает (67% при  $P=60$  Торр). Зависимость степени превращения  $\text{SO}_2$  от его содержания в исходной смеси приводится на рис. 6, из которого видно, что глубина превращения меняется нелинейно, увеличиваясь с уменьшением содержания  $\text{SO}_2$  в исходной смеси. Этот результат может оказаться определяющим при разработке процессов утилизации сернистого газа, содержащегося в отходящих газах тепловых станций и металлургических комбинатов, что может иметь важную экологическую значимость. В работе [4] такая резко выраженная зависимость наблюдалась для соотношения  $(\text{SO}_3)/(\text{SO}_2)$  в реакции окисления метана с добавками  $\text{SO}_2$ . Хотя абсолютная концентрация образующегося в данной среде триоксида серы мала и практически не меняется с изменением содержания  $\text{SO}_2$  в исходной метан-кислородной смеси, тем не менее при малых содержаниях диоксида серы это отношение может достигать значительных величин. В работе [4] приводится максимальная величина (29%, зафиксированная в изученных условиях).

Сопоставляя результаты, полученные в данной работе по превращению  $\text{SO}_2$  в быстро развивающейся цепной реакции окисления водорода в области самовоспламенения, и в медленной реакции [5,6], можно отметить следующее. В медленной реакции, когда преобладают радикалы  $\text{HO}_2$ , сернистый газ окисляется в  $\text{SO}_3$ . Однако  $\text{SO}_3$  накапливается в небольших концентрациях в силу протекания реакции обратного восстановления  $\text{SO}_3$  до  $\text{SO}_2$ .

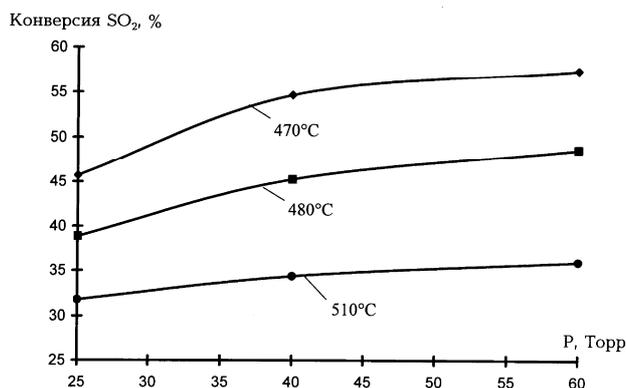


Рис. 4. Зависимость глубины превращения  $\text{SO}_2$  от давления при различных температурах для смеси  $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=12:1:0,65$ ; ( $\tau_k=0,7$  с.

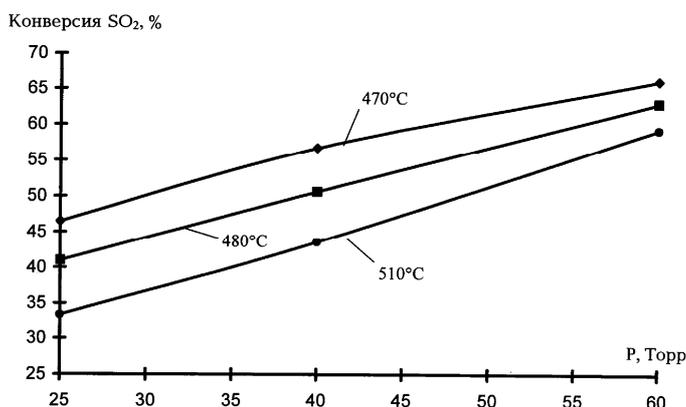


Рис. 5. Зависимость глубины превращения  $\text{SO}_2$  от давления при различных температурах для смеси  $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=12:1:0,325$ ;  $\tau_k=0,7$  с.

При тех же температурах иные закономерности наблюдаются в области быстрой реакции цепного окисления водорода (в области самовоспламенения), когда в процессе определяющую роль играют реакции атомов водорода, кислорода и радикалов  $\text{OH}$ .

Как известно, наиболее высоких концентраций в этих условиях достигают атомы водорода. В сопряженном процессе превращения смесей  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{SO}_2$  сернистый ангидрид восстанавливается до элементарной серы.

В литературе рассматриваются различные реакции свободных радикалов и атомов с оксидами серы и промежуточно образующимися частицами. Однако отсутствуют надежные количественные данные для кинетического анализа механизма превращений оксидов серы в среде цепной реакции, генерирующей эти атомы и радикалы. Наличие их необходимо как для обоснованных кинетических оценок и анализа, так и моделирования численными методами сложного цепного процесса с участием реакций серосодержащих соединений с радикалами.

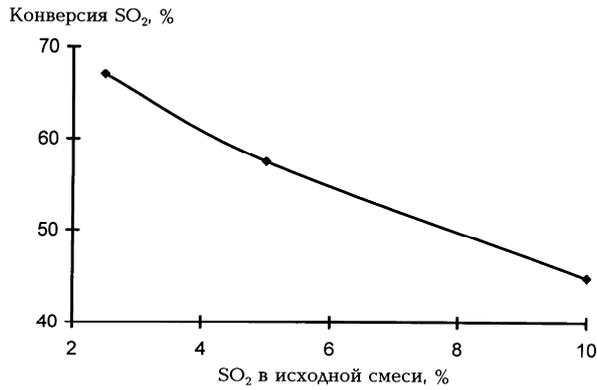
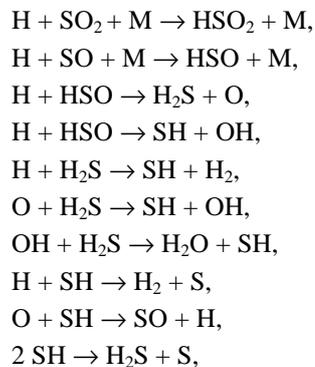


Рис. 6. Зависимость степени превращения SO<sub>2</sub> (в процентах) от содержания SO<sub>2</sub> в исходной смеси (H<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>=12:1) при 470(С, давлении реагирующей смеси P=60 Торр, τ<sub>к</sub>=0,7 с.

Тем не менее, в качестве иллюстрации можно привести элементарные реакции с участием серосодержащих частиц, которые могут иметь место в среде цепной реакции окисления водорода. В литературе приводятся, например, такие реакции [8]:



для которых константы скоростей реакций даны в работах [8, 11(14)]. Однако, как уже отмечалось, они недостаточно надежны для обоснованных кинетических анализов.

Таким образом, осуществлен сопряженный процесс восстановительного превращения неорганического соединения SO<sub>2</sub> с образованием элементарной серы и сероводорода в среде цепной реакции окисления водорода в области самовоспламенения.

**ՋՐԱԾՆԻ ՑԱԾԴ ՁԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԿԱՅՈՒՆ ԵՎ “ԸՆԴՀԱՏՎՈՂ”  
ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ԲՈՅԵՐԸ SO<sub>2</sub>-Ի ՀԱՎԵԼՈՒՄՆԵՐԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ**

**Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇԱՆ և Ա. Ժ. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ**

Ջրածնի օքսիդացման շղթայական ռեակցիայի միջավայրում իրականացվել է SO<sub>2</sub>-ի գուգորդված վերականգնման պրոցես՝ տարրական ծծմբի և ծծմբաջրածնի առաջացմամբ: Ցույց է տրվել, որ ծծմբի հավելումներ պարունակող ջրածին-թթվածնային խառնուրդների շղթայական

ինքնաբոցավառման տիրույթում պրոցեսը հոսքային պայմաններում իրականացնելիս հաստատվում է բոցային փոխարկման երկու ռեժիմ՝ կայուն և “ընդհատվող”։ Բոցերը առաջանում են գազային հոսքի ռեակտորով գտնվելու ժամանակի՝  $\tau=0.7\div 1.4$  վրկ արժեքների դեպքում։ Հիմնական արդյունքները ստացվել են  $H_2:O_2=8:1; 10:1; 12:1$  բաղադրությամբ խառնուրդների համար,  $470\div 510^\circ C$  ջերմաստիճանային տիրույթի և ծծմբային գազի 2,5; 5 և 10% պարունակության պայմաններում։ Ինքնաբոցավառման ներքին սահմանի ճնշումից բարձր ճնշման պայմաններում ( $P=25\div 30$  մմ ս.ս.) պրոցեսը ընթանում է թույլ արտահայտված դեղնավուն գույն ունեցող կայուն բոցերի ռեժիմում։ Այդ ճնշումից բարձր, ինքնաբոցավառման երկրորդ սահմանը չգերազանցող, ճնշումների դեպքում պրոցեսը ընթանում է կապույտ գույնով արտահայտված “ընդհատվող” բոցերի ռեժիմում։ Բոլոր դեպքերում նկատվում է  $SO_2$ -ի զգալի ծախս, որը փոխազդող խառնուրդի  $P=60$  մմ ս.ս. ճնշման դեպքում հասնում է 67%-ի։

## THE STABLE AND “PULSATING” LOW TEMPERATURE CHAIN FLAMES OF HYDROGEN IN THE PRESENCE OF $SO_2$ ADDITIONS

A. A. MANTASHYAN and A. G. MIKAYELYAN

In the method of the chain reaction of hydrogen oxidation was realized attended reducing process of  $SO_2$  by generating elementary sulfur and hydrogen sulphide. It was shown, that when the process realized in flow conditions in the chain selfignition range of hydrogen-oxygen mixtures in presence of  $SO_2$  additions two regimes of flame conversion: stable and “interrupted” could be established. The flames are generating at the  $\tau_k=0.7\div 1.4$  sec (mixture staying time in the reactor). The main results are obtained for the mixtures  $H_2:O_2=8:1; 10:1; 2:1$ , at the temperature range  $T=470\div 510^\circ C$  at the presence of 2,5; 5 and 10% additions of sulfur dioxide. Above the first limit of selfignition ( $P=25\div 30$  Torr) the process is passing in the regime of stable flames with poor yellow tint luminescence. At the high pressures under the second limit of selfignition the process is passing in the regime of “interrupted” flames with blue tint luminescence. In all cases was observed considerable consumption of  $SO_2$ , which achieved about 67% at the pressure of reacted mixture  $P=60$  Torr.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Манташян А.А.* // Кинетика и катализ, 1997, т.38, №5, с.671.
- [2] *Манташян А.А.* // Химическая физика, 2000, т.19, №11, с.83.
- [3] *Манташян А.А., Аветисян А.М., Макарян Э.М.* // Хим. ж. Армении, 2003, т.56, №3, с.5.
- [4] *Аветисян А.М., Манташян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №1-2, с.26.
- [5] *Манташян А.А., Микаелян А.Ж.* // Хим. ж. Армении, 2005, т.58, №1-2, с.18.
- [6] *Манташян А.А., Микаелян А.Ж.* // Хим. ж. Армении, 2006, т.59, №1, с.3.
- [7] *Hedley A.* // Journal of the Institute of Fuel, 1967, v.40, p.142.
- [8] *Zachariah M.R., Smith O.I.* // Combustion and flame, 1987, v.69, p.125.
- [9] *Kallend A.S.* // Combustion and Flame, 1972, v.19, p.227.
- [10] *Halstead C.J., Jenkins D.R.* // Transaction of the Faraday Society, 1969, v.65, p.3013.
- [11] *Wendt J.O.L., Wortan E.C., Corley T.L.* // Combustion and Flame, 1983, v.49, p.261.

- [12] *Muller C.H., Schofield K., Steinberg M., Broida H.P.* // 17th International Combustion Symposium, 1979, p.867.
- [13] *Schofield K.* // Journal of Phys. Chem. Ref. Data, 1973, v.2, p.25.
- [14] *Westenberg A.A., deHaas N.* // Journal Chem. Phys., 1978, v.59, p.6685.