

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 63, №1, 2010 Химический журнал Армении

УДК 541.124.7:518.5

**“ПРЕРЫВИСТЫЕ” ПЛАМЕНА ВОДОРОД-КИСЛОРОДНЫХ
СМЕСЕЙ С ДОБАВКАМИ ДИОКСИДА СЕРЫ.
ПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПО СВЕТОИЗЛУЧЕНИЮ**

**А. А. МАНТАШЯН, Э. М. МАКАРЯН, А. М. АВЕТИСЯН,
С. Р. ХАЧАТРЯН и А. А. АРУТЮНЯН**

Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2
E-mail: avetan@sci.am

Поступило 30 XI 2009

Исследованы параметрические характеристики “прерывистых” пламен водород-кислородных смесей, содержащих добавки диоксида серы по светоизлучениям в зависимости от давления, температуры и скорости потока реагирующей смеси через нагретый реактор. Изучены смеси составов $H_2:O_2:CO_2=10:1:1.65$ и $H_2:O_2:SO_2:CO_2=10:1:1.1:0.55$ при $T=470, 490$ и $510^\circ C$ как в статических, так и в проточных условиях. Установлено, что пламена характеризуются резкими световыми вспышками, разделенными во времени. Интенсивности (I), частота (ν) и времена задержек вспышек зависят от указанных параметров. Установленные параметрические зависимости регистрировались с применением специально разработанной методики записи светоизлучений, регистрируемых кремневым фоточувствительным элементом в видимой области света.

Рис. 7, библиографических ссылок 12.

Влияния различных газовых примесей и добавок на процессы горения водорода являются предметом экспериментальных исследований в сочетании с методами математического моделирования [1, 2]. В частности, исследования пламен водорода с добавками диоксида серы показывают, что присутствие диоксида серы оказывает тормозящее воздействие на развитие процесса горения [1-3]. Авторы этих работ объясняют наблюдаемый эффект тем, что атомы водорода, играющие важную роль в процессе горения, захватываются диоксидом серы, образуя малоактивные радикалы HSO_2 . В результате тормозится развитие процессов разветвления и продолжения цепей с участием атомов водорода. Химия серы в пламенах при высоких давлениях и температурах ($P=100$ атм, $T=1700\div 2350$ К) с использованием лазерно-флюоресцентной техники, с целью диагностики и получения количественных характе-

ристик, изучалась также в работе [4]. Важное значение придано 8 реакциям серосодержащих частиц со свободными радикалами. Более подробная модель элементарных реакций с участием SO_2 и промежуточно-образующимися серосодержащими частицами в совокупности с элементарными реакциями, определяющими сам основной процесс горения водорода, рассмотрена в работе [2]. Полученные авторами расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными, полученными в этой же работе. Следует отметить также, что предмет специальных исследований стало изучение хемилюминесцентного излучения серы и тушения этого излучения в пульсирующих пламенах водород-кислородных смесей с добавками SO_2 [5, 6] – явления, которое имеет место в пламенно-фотометрических детекторах [6].

Влияние добавок диоксида серы на окисление водорода при низких температурах и давлениях в области самовоспламенения водород-кислородных смесей и медленной реакции над вторым пределом самовоспламенения изучалось в работах [7-12]. Было установлено, что добавки SO_2 снижают верхний предел самовоспламенения. Вероятно, SO_2 выступает как эффективная третья частица в реакции $\text{H} + \text{O}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{SO}_2$, либо захватывает атомы водорода с образованием малоактивных частиц [7, 8].

В условиях медленной реакции – над вторым пределом самовоспламенения, когда в наибольших концентрациях накапливаются радикалы HO_2 , SO_2 окисляется этими радикалами в SO_3 . Иная картина наблюдается при понижении давления – при параметрах, когда водород-кислородные смеси самовоспламеняются, и ведущими активными центрами являются атомы водорода, кислорода и радикалы OH .

При давлениях и температурах внутри области самовоспламенения ($P \leq 100 \div 150 \text{ Torr}$, $T = 470 \div 510^\circ\text{C}$) в проточных условиях осуществления процесса окисления богатых водородом водород-кислородных смесей с добавками SO_2 наблюдаются “прерывистые” пламена (с непрерывными последовательными световыми вспышками) с образованием элементарной серы в качестве продукта превращения SO_2 [9-12]. Эти результаты должны представлять интерес как с точки зрения химии превращения SO_2 в сопряженном процессе под воздействием цепной реакции окисления водорода, так и установления природы характерных особенностей этих пламен.

В настоящей работе изучены параметрические характеристики “прерывистых” пламен водород-кислородных смесей, содержащих добавки SO_2 на основе световых излучений, регистрируемых с помощью светочувствительных устройств.

Методика эксперимента

Процесс изучался на вакуумной струевой установке. Пламя стабилизировалось в цилиндрическом кварцевом проточном реакторе объемом $V=1120 \text{ см}^3$ ($d=8 \text{ см}$, $l=23 \text{ см}$), обогреваемом терморегулируемой электропечью. Реагирующая смесь заранее набиралась в стеклянных баллонах, подключенных к общему стеклянному коллектору, откуда она поступала в реактор. Газовый поток регулировался стеклянными игольчатыми вентилями, установленными до входа в реактор и после выхода из него. За давлением в реакторе и системе в целом следили с помощью ртутных манометров. Температура в реакторе измерялась с помощью хромель-алюмелевой термопары. На выходе из реактора были установлены стеклянные ловушки, погруженные в жидкий азот для улавливания продуктов реакции. При необходимости можно было проводить опыты также в статических условиях. После глубокого вакуумирования реактора закрывался кран на выходе реактора, и реагирующая смесь подавалась в реактор резким открытием входного крана.

К торцу реактора был приставлен светочувствительный датчик – кремниевый фотоэлемент, чувствительный к видимой области спектра, подключенный к электронному преобразователю с усилителем и счетчиком. Система имеет выход к записывающему устройству, позволяющему регистрировать вспышки в режиме “прерывистых” пламен. Записывающим устройством служил быстродействующий потенциометр чешского производства “TZ 4601”, позволяющий фиксировать разрешенные во времени пики последовательно возникающих световых вспышек.

Изучались пламена водорода с добавками и без добавок SO_2 . Составы изученных смесей $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{CO}_2= 10:1:1.65$ и $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{CO}_2= 10:1:1.1:0.55$ при пониженных давлениях ($P \leq 100 \text{ Торр}$) в интервале температур в реакторе $470 \text{ ч } 510^\circ\text{C}$.

Обсуждение результатов

Смесь, не содержащая добавки SO_2 в проточном режиме при давлениях в несколько *Торр*, начинает превращаться в пламенном режиме со светло-голубым ярким цветом пламени. Интенсивность свечения возрастает с повышением давления. При повышенных давлениях ($P > 60 \div 80 \text{ Торр}$) наблюдается наиболее ярко-выраженное голубое свечение с преобладанием белой компоненты спектра.

“Прерывистые” пламена возникают в проточном режиме при тех же низких давлениях реагирующей смеси начиная с 9 Торр , при температурах в реакторе 470°C и выше. Парциальное давление кислорода в смеси при этом составляет $P_{\text{O}_2} \sim 0,7 \text{ Торр}$. В этих условиях должна самовоспламеняться смесь стехиометрического состава $2\text{H}_2+\text{O}_2$ при общем давлении $P_{2\text{H}_2+\text{O}_2} \sim 21 \text{ Торр}$. Сгорание такого незначительного количества реагирующей смеси не приводит к заметным температурным изменениям в терморегулируемом проточном реакторе как в случае пламен смесей без добавок, так и с добавками SO_2 . В результате начальная температура в реакторе практически поддерживается постоянной в пределах точности терморегулиро-

вания ($2\div 3^\circ\text{C}$). В установившемся проточном режиме регистрируются последовательные световые вспышки, частота и интенсивность излучения которых зависит от давления и температуры в реакторе, а также скорости газового потока (времени контакта реагирующей смеси – τ). Изменение цветовой гаммы свечения в зависимости от давления реагирующей смеси такое же, что и в случае пламени без добавок SO_2 .

На рис. 1 и 2 представлены световые излучения, характеризующие “прерывистые” пламена, зарегистрированные на самописце при разных условиях проведения эксперимента. Во всех случаях световые излучения характеризуются резким возрастанием свечения, описываясь остроконечными пиками, отражая взрывной характер вспышки. Данные получены при трех температурах (470, 490 и 510°C) и практически при постоянных и одних и тех же временах контакта $\tau_{\text{к}} \sim 0.75\div 0.8$ с. При каждой температуре записи световых вспышек производились при различных давлениях реагирующей смеси: начиная с $P = 80$ Torr и до минимального давления, когда уже не наблюдаются световые вспышки. С понижением давления при всех температурах наблюдается уменьшение интенсивностей вспышек и сокращается интервал времени между вспышками. Данные, полученные при 490°C , приводятся на рис.1. При $P \sim 20\div 24$ Torr световые вспышки практически уже исчезают. На рис. 2 приводятся записи вспышек при трех температурах и давлении 80 Torr реагирующей смеси. Как видно при сравнении данных для трех температур, полученных при одинаковых давлениях, интенсивности вспышек тем больше, чем выше температура в реакторе. Вместе с этим с повышением температуры увеличиваются также промежутки времени между вспышками.

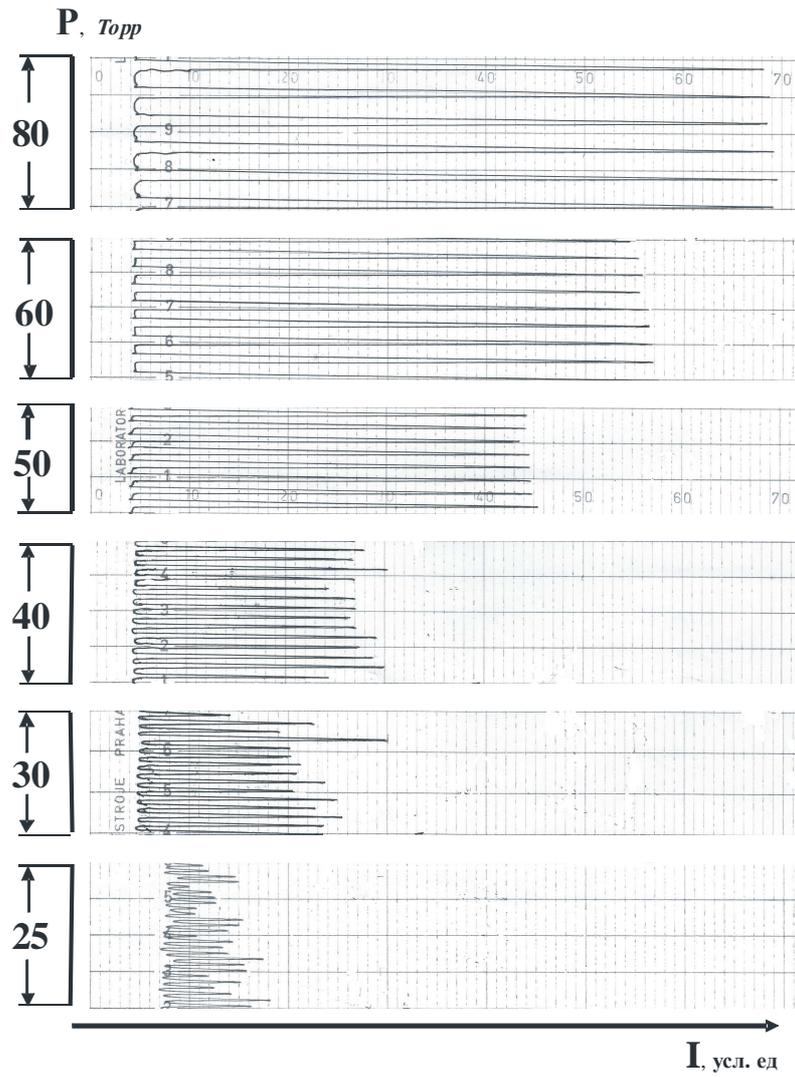


Рис. 1. Диаграмма светонизлучений в режиме “прерывистых” пламен. Изменение интенсивности при последовательном изменении давления реагирующей смеси по ходу эксперимента, $T=490^{\circ}\text{C}$. Состав реагирующей смеси $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{CO}_2=10:1:1.1:0.55$. Временной масштаб: каждое деление на диаграмме 2 с.

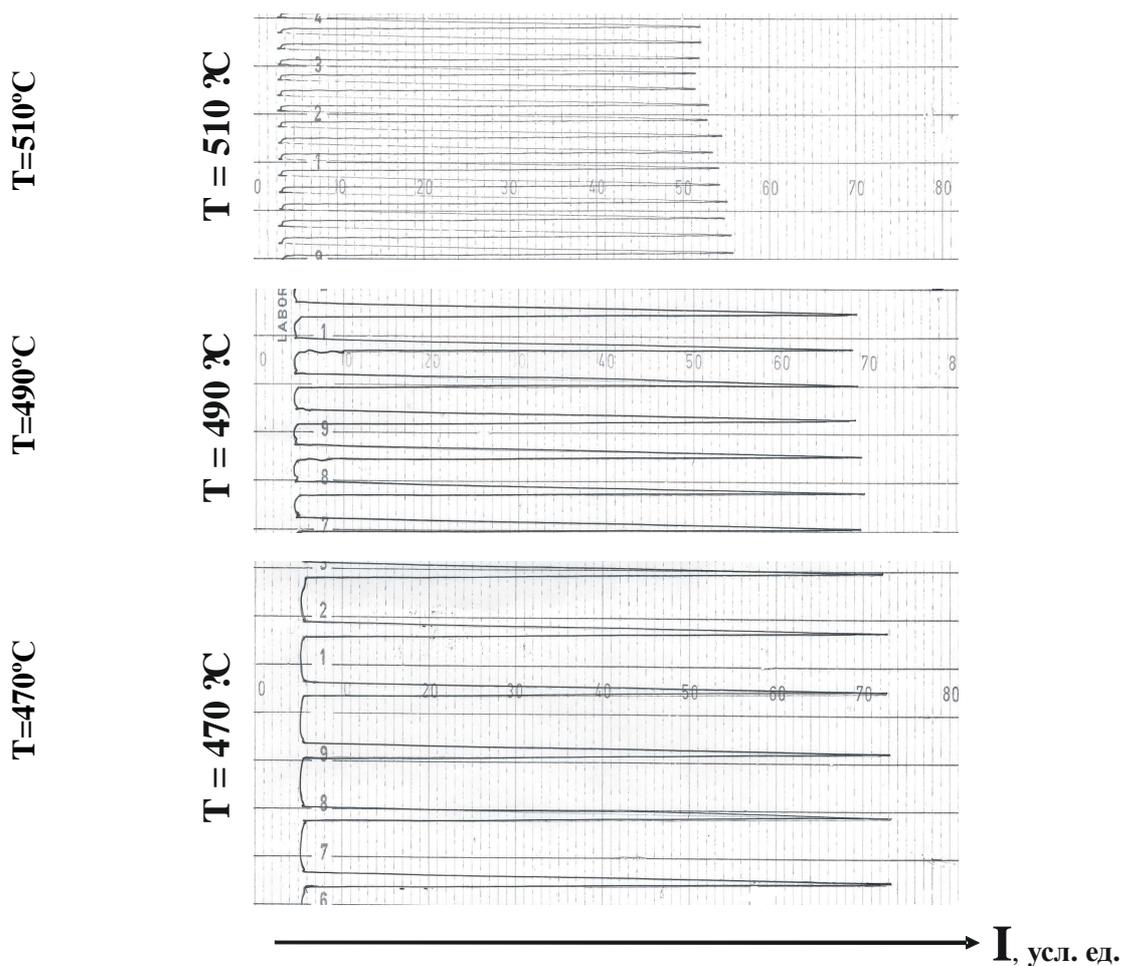


Рис. 2 Диаграмма светоизлучений в режиме “прерывистых” пламен при трех температурах: 470, 490 и 510°C и при $P=80 \text{ Torr}$. Состав реагирующей смеси $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{CO}_2=10:1:1.1:0.55$. Временной масштаб: каждое деление на диаграмме 2 с.

На рис. 3-5 приводятся изменения интенсивности световых излучений и частоты последовательных вспышек при трех температурах в зависимости от давления реагирующей смеси. Во всех опытах время контакта поддерживалось постоянным $\tau_{\text{к}} \sim 0.75 \div 0.8 \text{ с}$. При всех температурах с повышением давления интенсивность световых излучений (вспышек) возрастает, стремясь к предельным значениям при $P > 60 \div 80 \text{ Torr}$. С повышением давления синхронно уменьшается частота вспышек. Следует отметить также, что эти характеристики при всех температурах с повышением давления меняются не по линейному закону, что может свидетельствовать о сложных химических процессах с участием серосодержащих частиц. С повышением температуры возрастает также давление реагирующей смеси, при котором появляются прерывистые пламена. Так, если при 470°C они появляются при $P \leq 20 \text{ Torr}$, то при 510°C этот режим проявляется уже при $P > 40 \text{ Torr}$. Наряду с этим с повышением температуры в

целом возрастает число вспышек в единицу времени. Если при 470°С максимальное число вспышек за 10 с составляет примерно 25, то при 510°С – 40÷45. Вместе с тем интенсивности вспышек при наиболее высоких давлениях ($P \sim 80 \text{ Torr}$) мало меняются и остаются практически одинаковыми при всех температурах. Однако при более низких давлениях с повышением температуры наблюдается более существенное отличие интенсивностей излучения. Так, например, при $P=60 \text{ Torr}$ с увеличением температуры от 470 до 510°С интенсивность излучения вспышек уменьшается примерно в 5 раз (рис. 6). В то же время частота вспышек возрастает с повышением температуры и понижением давления газового потока (рис. 7).

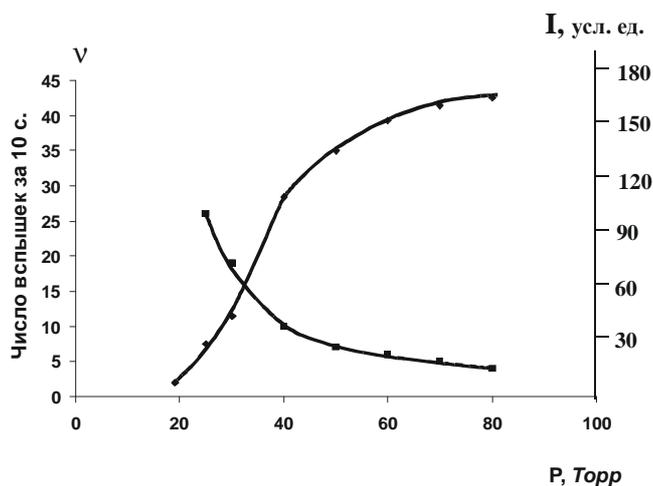


Рис. 3. Зависимость интенсивности (I) и частоты (ν) светоизлучений от давления. $T=470^\circ\text{C}$, состав реагирующей смеси $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{CO}_2=10:1:1.1:0.55$.

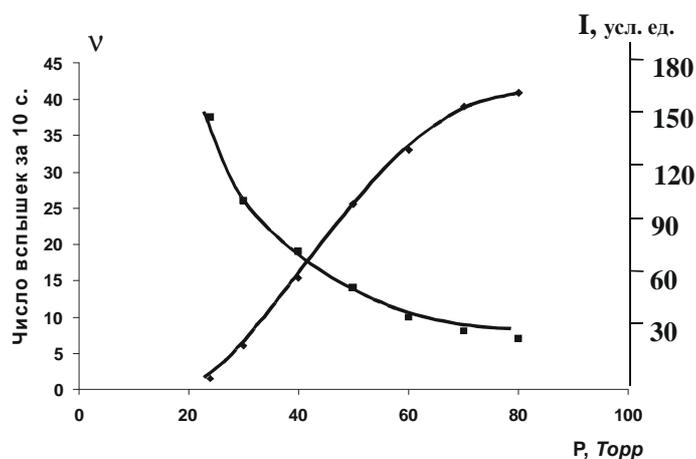


Рис. 4. Зависимость интенсивности (I) и частоты (ν) светоизлучений от давления. $T = 490^\circ\text{C}$, состав реагирующей смеси $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{CO}_2=10:1:1.1:0.55$.

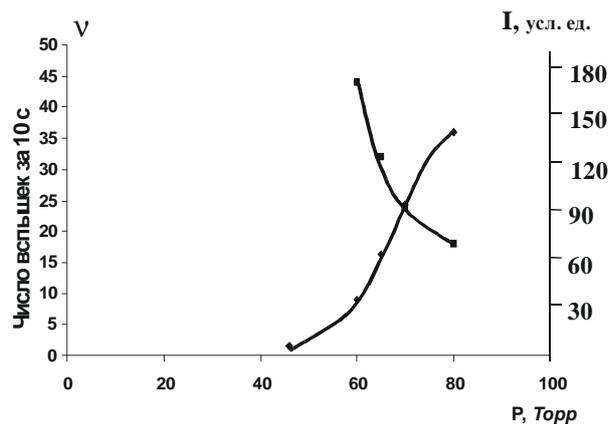


Рис. 5. Зависимость интенсивности (I) и частоты (ν) светоизлучений от давления. $T = 510$ °C, состав реагирующей смеси $H_2:O_2:SO_2:CO_2=10:1:1.1:0.55$.

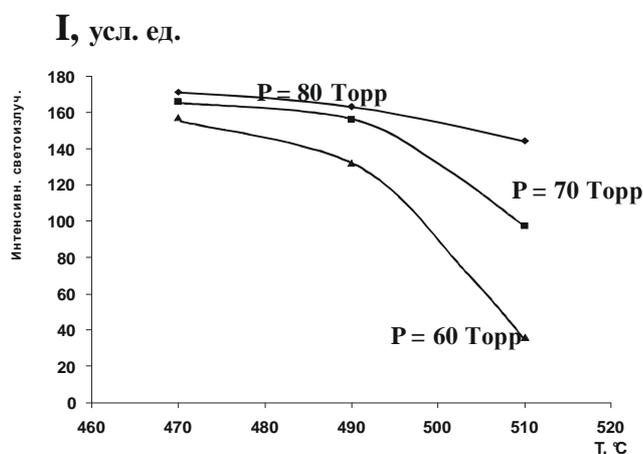


Рис. 6. Зависимость интенсивности (I) светоизлучения от температуры при различных давлениях реагирующей смеси: $H_2:O_2:SO_2:CO_2=10:1:1.1:0.55$.

На наблюдаемые параметрические характеристики оказывает существенное влияние также изменение скорости газового потока, т.е. время пребывания реагирующей смеси в реакторе (время контакта – τ_k). Повышение времени контакта от $0.75 \div 0.8$ до $3,5$ с приводит к изменению характеристик процесса, в частности, к увеличению интервала времени между вспышками. Можно отметить, что с дальнейшим увеличением времени контакта, т.е. с понижением скорости газового потока, “прерывистые” пламена исчезают. Исследование феноменологии “прерывистых” пламен от различных параметров, в том числе от скорости газового потока (от времени контакта), должно стать предметом более подробных исследований.

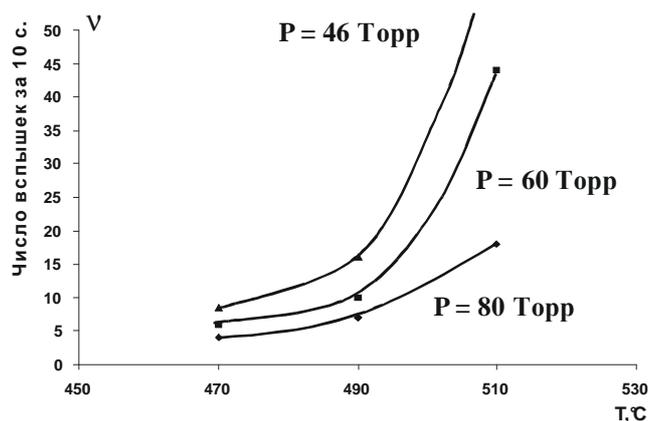


Рис. 7. Зависимость частоты (ν) вспышек от температуры при различных давлениях реагирующей смеси; $H_2:O_2:SO_2:CO_2 = 10:1.1:1:0.55$.

Для установления причин, приводящих к “прерывистым” пламенам и интерпретации взаимосвязи наблюдаемых параметрических характеристик, проводились эксперименты также в статических условиях. Опыты проводились при трех температурах (470, 490 и 510°C) с тем же составом реагирующей смеси. Был установлен интересный факт. Если реагирующую смесь, содержащую SO_2 , напускать в реактор относительно медленно, не резким открытием входного крана в реактор, то самовоспламенение не имеет место в широком интервале изменения давления в реакторе (до $P = 80$ (100 *Torr*)). Однако, если по ходу медленной подачи реагирующей смеси в реактор резко увеличить подачу, открыв кран полностью, т.е. быстро подать в реактор необходимое для самовоспламенения количество реагирующей смеси, то вновь наблюдается вспышка. В режиме непрерывной подачи реагирующей смеси в реактор в режиме резких подач можно наблюдать определенную последовательность вспышек. Очевидно, в ходе вспышки имеет место полное выгорание кислорода, а оставшаяся газовая смесь является как бы инертной средой, не способной реагировать и, естественно, самовоспламенение наблюдается только при последующей быстрой подаче порции реагирующей смеси в количестве, обеспечивающем поступление в реактор предельного давления кислорода, необходимого для самовоспламенения. Наблюдаемые зависимости можно объяснить, предполагая, что при медленной подаче реагирующей смеси в реактор кислород расходуется в медленной реакции, и по ходу такой медленной подачи реагирующей смеси в реакторе не реализуются необходимые для самовоспламенения условия – критическое давление кислорода.

Действительно, добавки SO_2 , оказывая тормозящее воздействие на сплошь разветвленную цепную реакцию окисления водорода, могут привести ее в режим относительно медленного развития. Однако она остается достаточно быстрой в условиях медленной подачи реагирующей смеси в реактор, “съедает” кислород, и в реакторе концентрация кислорода не достигает критического значения, необходимого для самовоспламенения. При увеличении скорости подачи реагирующей смеси в реактор реализуются условия, когда концентрация кислорода может достигать критических значений, обеспечивающих самовоспламенение.

Полученные в данной работе результаты лишь качественно характеризуют феноменологические особенности наблюдаемых необычных – “прерывистых”, пламен. Они поднимают ряд вопросов, связанных с превращением SO_2 в среде цепной реакции окисления водорода в режиме “прерывистых” пламен и в медленной реакции. Характеристики по свечению, очевидно, должны быть в корреляции с химическим превращением SO_2 в сопряженном процессе.

Дальнейшие исследования позволят разработать количественные подходы для установления природы этих пламен, установления механизма этого сложного химического процесса и рационального управления им.

**ԾՕՄԲԻ ԵՐԿՕՔՍԻՐԻ ՀԱՎԵԼՈՒՄՆԵՐՈՎ ՋՐԱԾԻՆ- ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐԻ
“ԸՆԴՀԱՏՎՈՂ” ԲՈՑԵՐԸ:
ՊԱՐԱՄԵՏՐԱԿԱՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԸ ԸՍՏ ԼՈՒՍԱՐՁԱԿՈՒՄՆԵՐԻ**

**Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ, Է. Մ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ, Ա. Մ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ,
Ս. Ռ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել են ծծմբի երկօքսիդի հավելումներով ջրածին-թթվածնային “ընդհատվող” բոցերի պարամետրական բնութագրերը ըստ լուսարձակումների կախված ճնշումից, ջերմաստիճանից և ռեակտորով անցնող ռեագիրող խանուրդի հոսքի արագությունից: Ուսումնասիրվել են $H_2:O_2:CO_2=10:1:1.65$ և $H_2:O_2:SO_2:CO_2= 10:1:1,1:0,55$ խառնուրդները 470, 490 և 510 °C ջերմաստիճաններում ինչպես ստատիկ, այնպես էլ հոսքային պայմաններում: Բացահայտվել է, որ բոցերը բնութագրվում են իրար հաջորդող կտրուկ բռնկումներով: Բոցերի ինտենսիվությունը, հաճախականությունը և բոցերի միջև ընկած ժամանակը (բոցի հապաղումը) կախված են նշված պարամետրերից: Դիտվող պարամետրական կախվածությունները գրանցվել են սիլիկատային ֆոտոդեպոզիտ էլեմենտի լուսարձակումները լույսի տեսանելի մարզում գրանցող հատուկ մշակված մեթոդիկայի միջոցով:

“INTERMITTENT” FLAMES IN HYDROGEN-OXYGEN MIXTURES WITH SULFUR DIOXIDE ADDITIVES. PARAMETRIC CHARACTERISTICS ON THE BASE OF LIGHT EMISSION

A. A. MANTASHYAN, E. M. MAKARYAN, A. M. AVETISYAN,
S. R. KHACHATRYAN and A. A. ARUTYUNYAN

A. B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA
5/2 P. Sevak str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: avetan@sci.am

Parametric characteristics on the base of light emission for “intermittent” flames in hydrogen-oxygen mixtures with sulfur dioxide additives depending on pressure, temperature and reagents flow velocity through the reactor have been studied. To this end a new especially developed method for registration of visible light emission by silica photo-sensitive device was used. Experiments were carried out for $H_2:O_2:CO_2=10:1:1.65$ and $H_2:O_2:SO_2:CO_2=10:1:1.1:0.55$ mixtures at $T=470, 490$ and $510^\circ C$ under static and flow conditions. It was revealed that the sharp light flashes appear in the course of oxidation process. At this the intensity (I), frequency (ν) and delay time of flashes depend on above mentioned parameters.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Kallend A.S.* // Combustion and Flame, 1972, №19, p. 227.
- [2] *Michael M. Zachariah M.R., Smith O.J.* // Combustion and Flame, 1987, №69, p. 125.
- [3] *Fenimore C.P., Jones G.W.* // The Journal of Physical Chemistry, 1965, v.60, №10, p. 3593.
- [4] *Muller C.H., Schofield K., Steinberg M., Broida H.P.* // 17th International Combustion Symposium, The combustion Institute, Pittsburgh, 1979, p. 867.
- [5] *Cheskis S.* // Combustion and Flame, 1995, v.100, №4, p. 550.
- [6] *Kalontarov I., Jing H., Amirav A., Cheskis S.* // Journal of Chromatography A, 1995, v.696, №2, p. 245.
- [7] *Манташян А.А., Микаелян А.Ж.* // Хим. ж. Армении, 2005, т.58, №1-2, с. 18.
- [8] *Манташян А.А., Микаелян А.Ж.* // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №1, с. 3.
- [9] *Манташян А.А., Микаелян А.Ж.* // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №2, с. 8.
- [10] *Манташян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2007, т.60, №4, с. 578.
- [11] *Манташян А.А.* // Горение и плазмохимия, 2007, т.5, №1-2, с. 55.
- [12] *Манташян А.А.* // Химическая физика, 2007, т. 26, №59, с. 43.