

## ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124 + 542.943:547.214

### ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГОРЕНИЯ ВОДОРОД-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ SO<sub>2</sub>. “ПРЕРЫВИСТЫЕ ПЛАМЕНА”

А. А. МАНТАШЯН, Э. М. МАКАРЯН, А. М. АВЕТИСЯН,  
А. А. АРУТЮНЯН и Г. М. ГЕВОРГЯН

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

Поступило 2 VIII 2013

Изучены параметрические характеристики “прерывистых пламен” – явления, возникающего в низкотемпературных пламенах предварительно перемешанных водород-кислородных смесей, содержащих SO<sub>2</sub>. Явление наблюдается при осуществлении процесса при низких давлениях в области параметров, характеризующих область самовоспламенения в проточном цилиндрическом кварцевом реакторе, нагреваемом терморегулируемой электропечью.

Установлено, что при определённых скоростях потока реагирующей смеси процесс переходит в режим последовательных вспышек определенной частоты и интенсивности. Вместе с тем, при тех же температурах и давлениях смеси, не содержащие добавки SO<sub>2</sub>, реагируют в непрерывном пламенном режиме в широком диапазоне времен контакта.

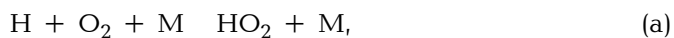
Установлена область параметров (давление, температура, времена контакта), при которых наблюдается явление “прерывистые пламена”.

Процесс изучался с помощью специально разработанной методики регистрации светоизлучений с компьютерной фиксацией последовательных световых вспышек.

Рис. 7, табл. 1, библиографических ссылок 23.

Влиянию диоксида серы на процессы горения посвящено много работ [1-13]. Установлено, например, что добавки диоксида серы снижают верхний предел самовоспламенения водород-кислородных смесей, сужая область самовоспламенения в целом [2]. Этот эффект авторы свя-

зывают с усилением тримолекулярной реакции пассивации активных центров:

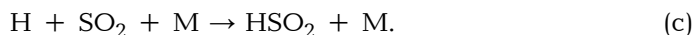


в которой молекулы  $\text{SO}_2$  выступают в роли более эффективной третьей частицы  $\text{M}$ .

Реакция (а), наряду с которой обсуждается также возможность присоединения атомов водорода к молекуле  $\text{SO}_2$  с образованием малоактивных частиц  $\text{HSO}_2$ , рассматривается и в других отмеченных ранее работах:



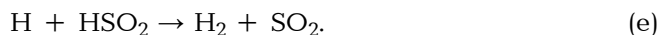
или



Частицы  $\text{HSO}_2$  могут затем прореагировать с другими активными центрами, приводя в конечном счете к гибели активных центров:

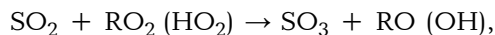


или



Таким образом, молекула  $\text{SO}_2$ , способствуя рекомбинации активных центров, сама остается химически устойчивой. В кинетическом аспекте данная модель, подробно обсуждаемая в работах [8, 10], может быть истолкована как ингибирование пламени молекулами  $\text{SO}_2$ , которые при этом не подвергаются химическим превращениям. Однако наряду с ингибирующим эффектом  $\text{SO}_2$  может оказывать также промотирующее воздействие. Установлено, что добавки  $\text{SO}_2$  ускоряют процесс окисления  $\text{CO}$  [9].

В исследованиях по окислению  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  свободными радикалами  $\text{RO}_2$  и  $\text{HO}_2$ , возникающими в цепных реакциях окисления метана и пропана [14÷16] и радикалами  $\text{HO}_2$  в цепной реакции медленного окисления водорода при давлениях над вторым пределом самовоспламенения [17], было замечено также ускоряющее воздействие добавок  $\text{SO}_2$  на протекание этих цепных реакций. Пероксидные радикалы в этих цепных реакциях взаимодействуют с  $\text{SO}_2$  по реакции:



переходят в более активные алкоксильные ( $\text{RO}$ ) и гидроксильные ( $\text{OH}$ ) радикалы, которые активизируют развитие цепей и цепного процесса в целом.

Совершенно другая ситуация возникает в условиях окисления водород-кислородных смесей при более низких давлениях — в области давлений и температур цепного самовоспламенения, когда ведущими активными центрами являются атомы  $\text{H}$  и  $\text{O}$ , а также радикалы  $\text{OH}$ , а не малоактивные радикалы  $\text{HO}_2$ . Добавки  $\text{SO}_2$  в этих условиях подвергают-

ся химическому превращению с образованием элементарной серы [18]. При высоких скоростях прохождения потока реагирующей смеси через реактор, т.е. при малых временах контакта, наблюдается новое явление – нарушается превращение в режиме непрерывного пламени и процесс переходит в режим последовательных вспышек – воспламенений с определенной частотой и интенсивностью [18, 19]. Это явление наблюдалось в работах [18, 19] и названо “прерывистые пламена”.

Настоящая работа посвящена изучению “прерывистых пламен” и его параметрических характеристик. С этой целью применялась специально разработанная методика компьютерной регистрации последовательных световых вспышек, фиксируемых фоточувствительным устройством. Компьютерная запись с бегущей шкалой времени позволяла получать данные по динамике и характеристикам последовательных вспышек при различных температурах, давлениях и различных составах реагирующей смеси. Наряду с этим изучалась также динамика развития процесса самовоспламенения в режиме “прерывистых пламен” путем разворачивания на компьютере отдельно взятого единичного сигнала по координатам интенсивность – время развития и затухания вспышки.

### Методика эксперимента

Эксперименты проводились на вакуумной проточной установке в двух разных по величине цилиндрических реакторах, выполненных из кварцевого стекла с объемами  $V_1 = 1120 \text{ см}^3$  ( $d_1 = 8 \text{ см}$ ,  $l_1 = 23 \text{ см}$ ) и  $V_2 = 1250 \text{ см}^3$  ( $d_2 = 9.4 \text{ см}$ ,  $l_2 = 18.4 \text{ см}$ ). Принципиальная схема установки приводится на рис. 1.

Смеси реагирующих газов готовились в стеклянных баллонах, присоединенных к общему коллектору, откуда и поступали в реактор. Скорость газового потока и давление в реакторе регулировались с помощью стеклянных вентилях, установленных на входе и выходе реактора. Давление газов в реакторе и отдельных узлах установки измерялось с помощью ртутных манометров. Реактор подогревался терморегулируемой электропечью. Внутренняя поверхность электропечи была изолирована тонким асбестовым покрытием с целью исключения попадания в реактор световых излучений от нагретой металлической поверхности печи. В боковую стенку печи второго реактора ( $V_2 = 1250 \text{ см}^3$ ) было вмонтировано смотровое окно из прозрачного кварцевого стекла для визуальных наблюдений по всей длине реактора, а также фото- и видеосъемок. В корпус печей обоих реакторов с торцевой части была вмонтирована трубка-окуляр со светочувствительным приемником для регистрации световых вспышек. Световые излучения “прерывистых пламен”, характеризуемые определенной интенсивностью  $I$  и частотой  $\nu$ , от приемника через блок-преобразователь сигналов поступали на компьютер.

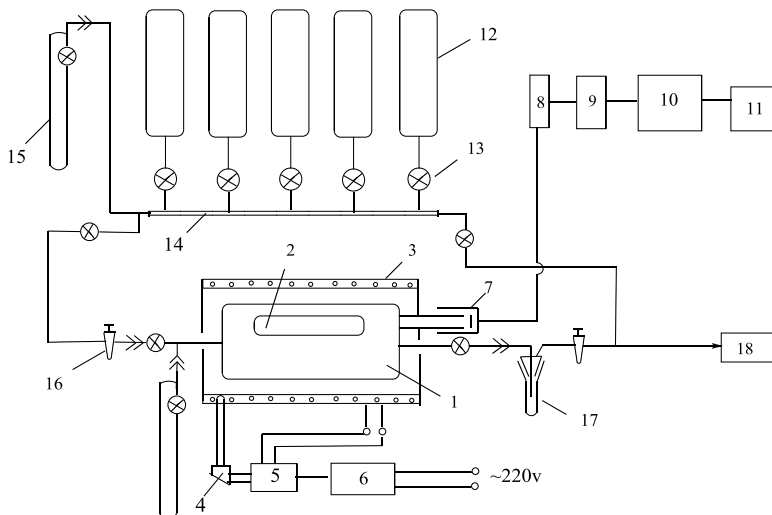


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной вакуумной установки: 1 – кварцевый проточный реактор, 2 – окно для наблюдения, 3 – электронагревательная печь, 4 – термопара, 5 – терморегулирующее устройство, 6 – регулятор напряжения, 7 – светочувствительный датчик (recorder), 8 – усилитель-преобразователь сигнала, 9 – цифровой регистратор, 10 – персональный компьютер, 11 – принтер, 12 – емкости для газов, 13 – вакуумные краны, 14 – коллектор, 15 – ртутный манометр, 16 – вакуумные вентили регулировки потока газов (gas flow), 17 – ловушка (trap), 18 – форвакуумный насос.

Запись сигналов на компьютере производилась в координатах интенсивность излучения – время. Координата по оси абсцисс – время, в компьютере фиксируется в виде бегущей строки текущего времени. Время от начала вспышки до ее затухания фиксировалось с точностью до тысячных долей секунды. Записанные таким образом сигналы с высоким разрешением по времени характеризуют динамику развития световых вспышек, отражая динамику развития химического превращения реагирующей смеси во взрывном режиме.

Опыты проводились со смесями, богатыми водородом и с различным содержанием сернистого газа. Порциальная доля водорода во всех смесях поддерживалась постоянной. Реагирующие смеси содержали также азот –  $N_2$ . При изменении содержания  $SO_2$  изменялось содержание азота так, чтобы сумма порциальных давлений этих двух компонентов оставалась постоянной. Эксперименты проводились как в проточных, так и в статических условиях. В опытах в статических условиях после вакуумирования вход в реактор закрывался с одной стороны, и в реактор напускалась реагирующая смесь определенного давления.

Изучались смеси составов:  $H_2:O_2:N_2=10:1:1.5$ ;  $H_2:O_2:SO_2:N_2=10:1:0.5:1$ ;  $H_2:O_2:SO_2:N_2=10:1:1:0.5$ . Процесс подробно изучался при трех температурах – 470, 490 и 510°C.

## Результаты и их обсуждение

Явление "прерывистые пламена", как уже отмечено выше, наблюдается в проточном режиме осуществления процесса превращения предварительно перемешанных водород-кислородных смесей определенного состава, содержащих добавки диоксида серы ( $\text{SO}_2$ ). Процесс осуществляется при параметрах ( $P$ ,  $T$ ), характеризующих область самовоспламенения. Основные результаты получены при 470, 490 и 510°C. Опыты, проведенные в статических условиях, показывают, что реагирующие смеси, содержащие и не содержащие  $\text{SO}_2$ , самовоспламеняются при примерно одинаковых давлениях  $P \sim 2-3 \text{ Torr}$ . Явление наблюдается в проточных условиях при высоких скоростях потока реагирующей смеси в реакторе, т.е. при малых временах контакта. "Прерывистые пламена" появляются при давлениях  $P = 10-25 \text{ Torr}$  (в зависимости от температуры) и исчезают при давлениях ниже верхнего предела самовоспламенения при  $P \sim 80 \text{ Torr}$  в реакторе  $V_1 = 1120 \text{ см}^3$  и  $P \sim 50 \text{ Torr}$  в реакторе  $V_2 = 1250 \text{ см}^3$ . В то же время смеси, не содержащие  $\text{SO}_2$ , реагируют в стабильном режиме низкотемпературного пламени в широком диапазоне времен контакта и при давлениях, характеризующих всю область самовоспламенения.

Визуальные наблюдения явления "прерывистые пламена" осуществлялись через окно, вмонтированное в боковую стенку печи по всей длине второго реактора ( $V_2 = 1250 \text{ см}^3$ ). Компьютерная запись сигналов светоизлучений, фиксируемая светоприемником, установленным с торцевой части реактора, позволяла регистрировать последовательные вспышки. При необходимости можно было рассматривать отдельные пики в развернутом по координатам виде. В результате можно было определять полное время развития процесса вспышки от начала до конца по разности времен появления пика светоизлучения и достижения максимума. Визуальные наблюдения, проведенные через боковое смотровое окно во втором реакторе ( $V_2 = 1250 \text{ см}^3$ ), показали, что смеси, не содержащие  $\text{SO}_2$ , при напуске в реактор в проточных условиях реагируют в пламенном режиме, характеризуемом светло-голубым свечением. Процесс начинается при давлениях  $2-3 \text{ Torr}$ , и по мере повышения давления в реакторе увеличивается яркость свечения. Смеси же с добавками  $\text{SO}_2$  до давлений  $10 \text{ Torr}$  при 470°C и при давлениях 15 и 20 Torr при 490 и 510°C, соответственно, реагируют со слабым красноватым свечением, которое хорошо видно в затемненном помещении. "Прерывистые пламена" начинаются выше этих давлений. По мере дальнейшего повышения давления увеличивается интенсивность световых вспышек, и цвет пламени приобретает голубоватый оттенок. Каждая световая вспышка охватывает весь объем реактора, и трудно определить, в какой

части реактора начинается процесс — в начале или в конце, или весь объем вспыхивает одновременно. Наивысшие давления, при которых исчезают “прерывистые пламена”, в данном реакторе ниже, чем в реакторе с меньшим объемом, и достигают значений  $40\div 50$  Torr, в то время как в первом реакторе они достигают значений 80 Torr и более. При дальнейшем повышении давления процесс превращения протекает в режиме, характеризуемом красноватым свечением, как и при низких давлениях, но более интенсивным. Вся картина изменения свечений в реакторе хорошо прослеживается также и в видеосъемках, сделанных при различных температурах.

На рис. 2 приводится компьютерная запись световых вспышек, характеризующих “прерывистые пламена”, полученные при различных давлениях реагирующей смеси и при температуре в реакторе  $470^\circ\text{C}$ . Данные получены в реакторе с большим диаметром и объемом —  $V_2$ . Как видно из приведенных данных, с повышением давления увеличивается интенсивность вспышки  $I$  (высота пика) и уменьшается частота вспышек, т. е. увеличивается время между вспышками. Эти характеристики поддерживаются постоянными во времени при постоянных параметрах процесса: давлении, температуре, скорости струи (время контакта —  $\tau_k$ ). Так, при  $P=25$  Torr частота вспышек составляет  $\nu=3.6$   $\text{c}^{-1}$  вспышек в секунду. Время между вспышками при 25 Torr составляет  $\Delta t=0.28$  с. Наибольшая частота вспышек —  $\nu$ , наблюдается при низких давлениях. Кривые изменения частоты и интенсивности вспышек в зависимости от давления представлены на том же рис. 2 в левом углу.

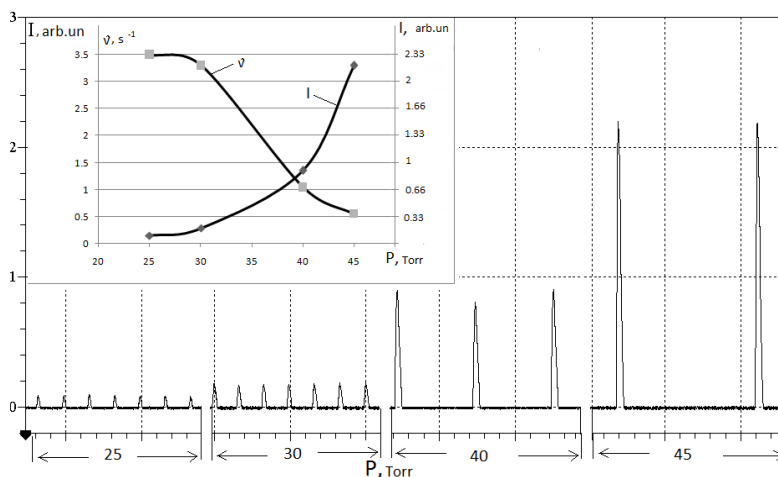


Рис. 2. Компьютерная фиксация световых вспышек — “прерывистые пламена”, при различных давлениях:  $P=25, 30, 40$  и  $50$  Torr,  $T=470^\circ\text{C}$ . В левом углу приводятся графики изменения частоты  $\nu$  и интенсивности  $I$  вспышек при этих давлениях. Частоты вспышек  $\nu$  измерены по данным изменения абсолютного времени по ходу процесса, которое фиксируется по ходу последовательных вспышек. Результаты получены в реакторе  $V_2=1250$   $\text{cm}^3$ ,  $T=470^\circ\text{C}$ . Состав реагирующей смеси  $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2=10:1:1:0.5$ .

Аналогичная зависимость частот и интенсивностей от давления наблюдается и в реакторе с меньшим диаметром и объемом  $V_1$ , однако в более широком диапазоне давлений.

Частота вспышек при постоянном давлении зависит от времени контакта –  $\tau$ , т.е. от скорости потока в реакторе. С уменьшением скорости струи, т.е. с увеличением времени контакта, увеличивается время между вспышками – уменьшается частота вспышек. На рис. 3 представлена компьютерная запись вспышек, полученная при  $T=470^\circ\text{C}$  и  $P=40 \text{ Torr}$  для двух времён контакта:  $\tau=3.2$  и  $0.8 \text{ c}$ . Состав реагирующей смеси  $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2 = 10:1:0.5:1$ . Время между двумя последовательными вспышками при  $\tau=0.8 \text{ c}$  составляет  $\Delta\tau = 1.4 \text{ c}$  и  $\Delta\tau = 2.44 \text{ c}$  для  $\tau_k=3.2 \text{ c}$ .

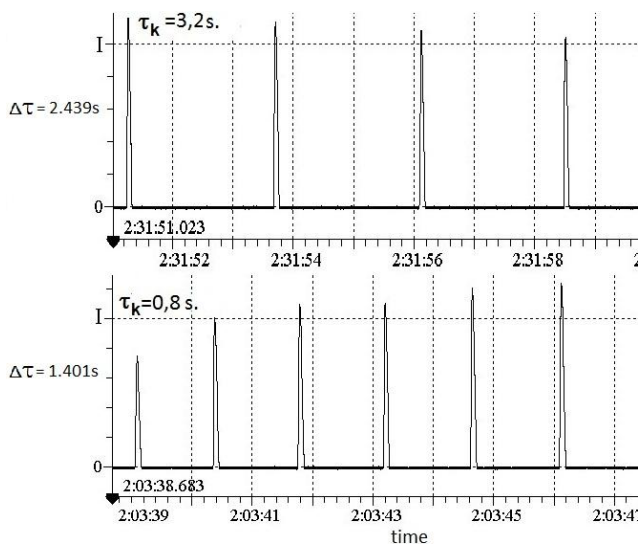


Рис. 3. Зависимость частоты вспышек «прерывистых пламен» от времени контакта. Состав реагирующей смеси  $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2=10:1:1:0.5$ ,  $T=470^\circ\text{C}$ .

Таблица

**Предельное время контакта –  $\tau_k$  исчезновения «прерывистых пламен» при различных температурах и давлениях.  
Реагирующая смесь -  $\text{H}_2: \text{O}_2: \text{SO}_2: \text{N}_2 = 10:1:1:0.5$**

$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ Torr}$	$\tau_k, \text{ c}$
470	80	4.5
490	80	4
	70	3.7
	60	3.4
510	80	0.75

Данные по времени контакта –  $\tau_{\text{max}}$ , при котором и выше которых «прерывистые пламена» затухают для различных температур 470, 490 и  $510^\circ\text{C}$  и давлений, приводятся в таблице. Они получены в реакторе с

меньшим объемом, в котором “прерывистые пламена” реализуются в более широком диапазоне давлений. Как видно из данных таблицы, с повышением температуры уменьшается предельное время контакта, выше которого “прерывистые пламена” затухают. Данные, полученные при различных давлениях 80, 70 и 60 Torr, показывают, что с понижением давления уменьшается предельное время контакта: чем ниже давление, тем уже область времен контакта, при которых реализуется режим затухающих пламен.

Частота и интенсивность вспышек зависят также от температуры. При постоянном времени контакта и постоянном давлении в реакторе с повышением температуры возрастает частота и уменьшается интенсивность вспышек. Экспериментальные результаты, полученные при 470, 490 и 510°C, представлены на рис. 4 и 5.

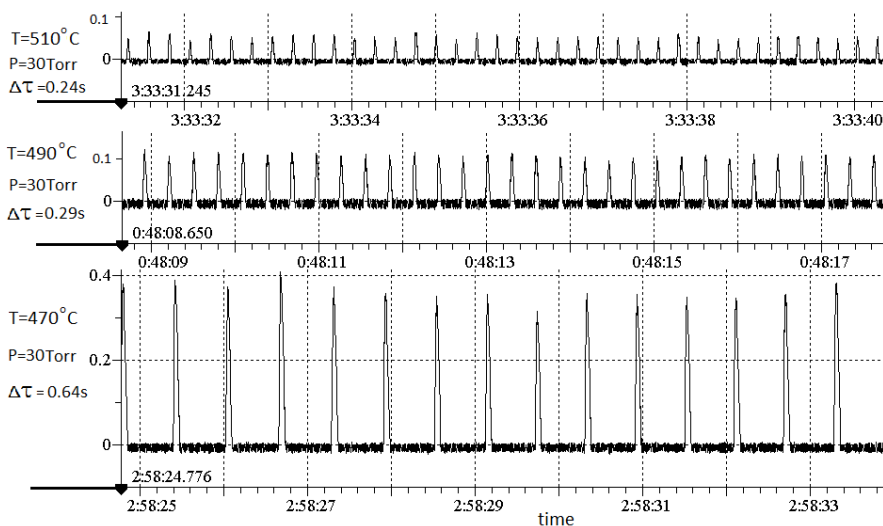


Рис. 4. Последовательные световые вспышки в режиме “прерывистых пламен” при различных температурах –470, 490, 510°C, P=30 Torr. Состав реагирующей смеси:  $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2=10:1:1:0.5$ . По горизонтальной оси указано время по бегущей шкале абсолютного времени: час, минуты, секунды. Реагирующая смесь состава –  $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2=10:1:1:0.5$ , P=30 Torr. Интервал времени между вспышками при T=470°C –  $\Delta t=0.64$  c; T=490°C –  $\Delta t=0.29$  c; T=510°C –  $\Delta t=0.24$  c.



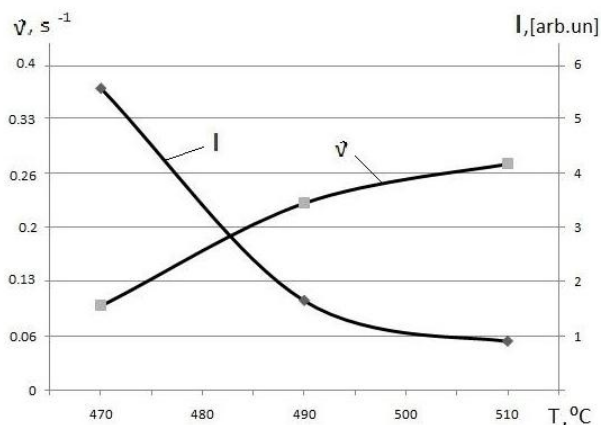


Рис. 5. Зависимость частоты и интенсивности светоизлучений от температуры.  $T=470, 490$  и  $510^{\circ}\text{C}$ ,  $P=30 \text{ Torr}$ . Состав реагирующей смеси  $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2=10:1:1:0.5$ .

Информативными являются сами пики световых вспышек, полученные в различных условиях для различных составов реагирующей смеси. Как уже отмечалось, фиксируемые компьютером отдельные пики световых вспышек можно представить в развернутом по координатам виде. Это позволяет иметь наглядную картину развития процесса светоизлучения во времени, а следовательно, и динамику развития химического процесса — процесса взрыва (вспышки). Данные, полученные для различных составов реагирующей смеси при различных условиях проведения эксперимента, в том числе и в статических условиях, позволяют судить о влиянии добавок  $\text{SO}_2$  на динамику развития световых вспышек, а следовательно, и физико-химического процесса воспламенения в целом. На рис. 6 и 7 в развернутом виде представлены пики вспышек, полученные в экспериментах, проведенных при  $470^{\circ}\text{C}$  в статических условиях (рис. 6) и в режиме "прерывистых пламен" для смесей с различным содержанием  $\text{SO}_2$  (рис. 7). Опыты в статических условиях показывают, что при напуске в реактор реагирующей смеси самовоспламенение наблюдается при давлениях в несколько *Torr* ( $2\div 3 \text{ Torr}$ ) как для смесей, содержащих, так и не содержащих  $\text{SO}_2$  (рис. 6а и 6б). По оси абсцисс указано время процесса светоизлучения, а по оси ординат — интенсивность световой вспышки  $I$  в условных единицах, которая зависит от давления реагирующей смеси, при котором производилась запись вспышки. Интервал времени от начала вспышек  $\tau_1$  до достижения максимума свечения  $\tau_2$ , очевидно, характеризует время развития процесса воспламенения:  $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$ . Ошибка в определении этого времени зависит от точности определения времени начала и времени достижения максимума на кривой изменения светоизлучения во времени.

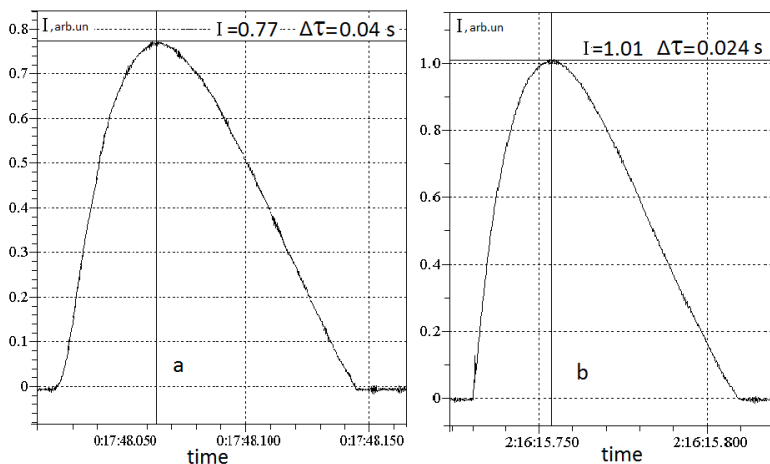


Рис. 6. Пики единичных сигналов светоизлучения самовоспламенений, полученные в статических условиях для не содержащей (а) и содержащей  $\text{SO}_2$ (б) смесей. Состав реагирующих смесей  $\text{H}_2:\text{O}_2: \text{N}_2=10:1:1.5$ ;  $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2=10:1:1:0.5$ .  $T=470^\circ\text{C}$ .

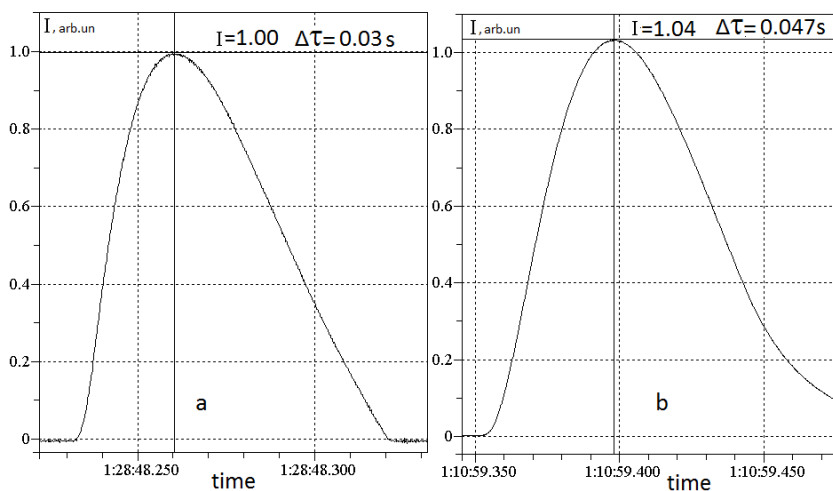


Рис. 7. Единичные пики в режиме "прерывистых пламен" для смесей составов: (а) –  $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2=10:1:1:0.5$  и (в) –  $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2=10:1:0.5:1$ .  $T=470^\circ\text{C}$ ,  $P=40 \text{ Torr}$ . Время развития процесса  $\Delta t$  в секундах, интенсивности вспышек  $I$  в относительных единицах.

Время развития процесса самовоспламенения для смесей, не содержащих и содержащих  $\text{SO}_2$  (рис. 6), полученных в статических условиях, составляют соответственно  $\Delta t_1=0.04$  и  $\Delta t_2=0.03 \text{ c}$  (рис. 6а и 6б). Такие же времена характеризуют вспышки в режиме "прерывистых пламен" –  $\Delta t_3 = 0.03$  и  $\Delta t_4 = 0.047 \text{ c}$  и при той же температуре (рис. 7а и 7б).

Таким образом, экспериментальные данные по динамике развития процесса воспламенения реагирующей смеси с добавками и без добавок  $\text{SO}_2$ , полученные как в режиме "прерывистых пламен", так и в статических условиях, свидетельствуют об отсутствии заметного ингибирующего влияния  $\text{SO}_2$  на процесс. Добавки  $\text{SO}_2$  не оказывают заметно-

го влияния на время развития цепного процесса воспламенения водород-кислородных смесей.

Действительно, это время, согласно уравнению Н.Н. Семенова  $W = N \cdot \exp(\phi t)$  [20], определяется фактором разветвления  $\phi$ . Изменение скорости в "е" раз пропорционально обратной величине фактора разветвления  $t = 1/\phi$ .

Величина фактора разветвления определяется разностью скоростей разветвления и обрыва цепей. Принципиальную упрощенную кинетическую модель цепного разветвленного процесса самовоспламенения водород-кислородных смесей, которая отражает основные характеристики цепного процесса самовоспламенения, можно представить как совокупность следующих элементарных реакций. Зарождение цепей той или иной реакции протекает со скоростью  $W_0$ :

1.  $H + O_2 \rightarrow OH + O$
2.  $O + H_2 \rightarrow OH + H$
3.  $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$
4.  $H + \text{стенка} \rightarrow \text{гибель}$

Зарождение цепей по той или иной реакции протекает со скоростью  $W_0$ .

Согласно этой модели, фактор разветвления  $\phi$  должен определяться разностью скоростей реакций (1) и (4), т.е:

$$\phi = K_1(O_2) - K_4,$$

где  $K_1$  и  $K_4$  — константы скоростей реакций (1) и (4), соответственно.

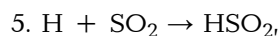
При низких давлениях обрыв цепей в основном будет определяться реакцией (4) — гибелью активных центров на поверхности реактора. Тримолекулярная реакция обрыва цепей в объеме  $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$  будет играть существенную роль лишь при давлениях, близких ко второму (верхнему) пределу самовоспламенения, т. е. при более высоких давлениях.

Кинетический анализ модели процесса самовоспламенения, включающей реакции (1)–(4), в квазистационарном приближении решения дифференциальных уравнений по активным центрам  $O$  и  $OH$  для ведущего активного центра — атома водорода, приводит к уравнению:

$$\frac{d(H)}{dt} = W_0 + 2K_1(H)(O_2) - K_4(H) \quad (a),$$

где  $W_0$  — скорость зарождения активных центров по той или иной реакции.

Если допустить, что наряду с реакцией (4) обрыв цепей может протекать и в объеме по реакции гибели атомов водорода в результате столкновения с  $SO_2$ :



предполагая, что  $\text{HSO}_2$  — малоактивная частица, которая не участвует в развитии процесса, то кинетическая модель, дополненная реакцией (5), приводит к уравнению:

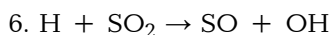
$$\frac{d(H)}{dt} = W_0 + 2K_1(H)(O_2) - K_4(H) - K_5(H)(SO_2). \quad (6)$$

Теперь фактор разветвления  $\phi$  будет включать также гомогенную составляющую обрыва цепей в объеме:

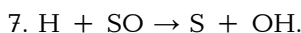
$$\phi = 2K_1(O_2) - K_4 - K_5(SO_2).$$

При условии, если  $K_5(SO_2) > K_4$ , время развития процесса  $\Delta t$  будет зависеть от концентрации  $SO_2$  в реагирующей смеси. Измеренные значения  $\Delta t$  для смесей с разным содержанием  $SO_2$  не подтверждают этот вывод. Время развития процесса для смеси состава  $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2 = 10:1:1:0.5$  с бóльшим содержанием  $SO_2$  —  $\Delta t_1 = 0.02 \div 0.03$  с, не больше, чем для смеси с вдвое меньшим содержанием  $SO_2$  —  $\Delta t_2 = 0.04 \div 0.05$  с. Между тем, вследствие уменьшения содержания  $SO_2$  в реагирующей смеси ингибирующий эффект должен был уменьшиться, а не наоборот. Отличие в величинах  $\Delta t_1$  и  $\Delta t_2$  находится в пределах возможных разбросов вследствие определенной невоспроизводимости экспериментально измеренных величин.

Исходя из экспериментально установленного факта, что в процессе превращения реагирующих смесей различного состава диоксид серы во всех случаях превращается в элементарную серу, следует предположить что молекулы  $SO_2$  реагируют с атомами водорода, приводя к началу восстановительного процесса, например, по реакциям:



и далее



Реакция (6) рассматривается и другими авторами. В работе [9] предполагается, что она способствует ускоряющему воздействию добавок  $SO_2$  на процесс окисления  $\text{CO}$ . Образующийся по реакции (6)  $\text{SO}$ , согласно [9], далее реагирует с кислородом, окисляясь в  $SO_2$ , а образовавшийся при этом атом кислорода — бирадикал, обеспечивает разветвление цепей.

Экспериментально определенных данных по энергии активации для реакции (6) в литературе нет. Однако в работе [22] приводится теоретически рассчитанная константа скорости реакции (6):

$$K_6 = 1.12 \cdot 10^{-2} (T^{-2.22}) \exp(-15467/T) \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

с энергией активации  $E_6 = 30.934$  ккал/моль, которая по величине близка к эндотермике реакции. Судя по этим данным, реакция (6) должна сильно уступать реакции (1). Тем не менее, она, вероятно, должна быть от-

ответственна за образование серы, которое наблюдается в нашем эксперименте. Вслед за ней, очевидно, может протекать и реакция (7). Она менее эндотермична, чем реакция (6), и характеризуется тепловым эффектом  $\Delta H_{298} = 22.43 \text{ ккал/моль}$  [21].

Включение реакций (6) и (7) в общую модель окисления водорода не приводит к изменению кинетического уравнения (а), т.к. они являются реакциями продолжения цепи наряду с реакциями (2) и (3). Атом водорода в этих реакциях приводит к образованию столь же активного центра — гидроксильного радикала, обеспечивающего продолжение цепи. Таким образом, несмотря на то, что в реакциях (6) и (7) расходуются атомы водорода, тем не менее, процесс в целом не замедляется. Время развития процесса цепного самовоспламенения по-прежнему определяется только разностью скоростей разветвления и обрыва цепей.

Следует обратить внимание на то, что восстановление серы из ее диоксида по реакциям (6) и (7) должно быть сопряжено с дополнительным расходом исходных реагентов — как водорода, так и кислорода. Образующиеся в этих реакциях гидроксильные радикалы приведут к образованию атомов водорода, и в результате повторится цикл реакций (1)-(4). Вследствие этого сопряженный процесс восстановления серы из диоксида должен быть связан с дополнительным расходом реагентов основной реакции, в частности, кислорода. Критическая концентрация кислорода, необходимая для самовоспламенения, как известно, определяется условием равенства скоростей разветвления и обрыва цепей:  $W_1 = W_4$  или  $K_1(H)(O_2) = K_4(H)$ , откуда

$$[O_2]_{\text{крит}} = K_4/K_1 \text{ (в)}$$

По ходу поступления реагирующей смеси в реактор достигается эта критическая концентрация кислорода, и наступает самовоспламенение. При медленном, растянутом во времени, поступлении реагирующей смеси в реактор в результате расхода кислорода вследствие протекания реакций (6) и (7) критическая концентрация кислорода, очевидно, может быть достигнута при более высоких давлениях реагирующей смеси в реакторе. При этом произойдет самовоспламенение, и кислород в реагирующей смеси будет полностью израсходован. С дальнейшим повышением давления, когда вновь будет достигнута критическая концентрация по кислороду, снова произойдет воспламенение.

Специальные опыты, проведенные в статических условиях, также свидетельствуют в пользу этих предположений. Так, при быстром напуске реагирующих смесей, содержащих и не содержащих  $SO_2$ , самовоспламенения наступают при практически одних и тех же низких значениях предельных давлений. Однако при медленном напуске смеси, содержащие  $SO_2$ , могут не воспламениться даже при значительно высо-

ких давлениях, достигающих значений  $P \sim 80 \text{ Torr}$  и более. Вместе с тем, если по ходу медленного напуска смеси в реактор резко повернуть кран подачи смеси и тем самым обеспечить импульсное и быстрое поступление смеси в реактор, то наблюдается самовоспламенение. Система снабжается новой порцией кислорода, быстро восстанавливая критическую концентрацию. Закрывая и резко открывая кран подачи реагирующей смеси в реактор, можно несколько раз осуществить самовоспламенение подряд по ходу повышения давления в реакторе.

Наблюдаемые факты могут быть интерпретированы как результат протекания реакций, сопутствующих основной реакции окисления водорода, которые расходуют кислород в процессе наполнения реактора реагирующей смесью и тем самым препятствуют достижению критической концентрации самовоспламенения.

Очевидно, в этом промежутке давлений, до появления "прерывистых пламен", сопряженные реакции расходуют кислород, препятствуя самовоспламенению. Однако по мере повышения давления поступающей в реактор смеси содержание в ней кислорода становится все больше и больше, поэтому при достижении некоего "предельного" давления поступление кислорода в реактор превосходит его расход и наступает самовоспламенение. В результате этого кислород расходуется полностью, а по мере поступления свежей порции реагирующей смеси в реактор вновь достигается необходимая критическая концентрация кислорода.

Закономерности, которые наблюдаются при различных параметрах: давлениях, температурах и временах контакта, свидетельствуют в пользу выдвинутых предположений о природе явления "прерывистые пламена".

В целом, сделанные предположения сводятся к тому, что в сопряженном процессе превращения водород-кислородных смесей в области давлений и температур, характеризующих область цепного самовоспламенения, активный центр, ответственный за разветвления цепей, параллельно реагирует с  $\text{SO}_2$ , начиная новую реакцию продолжения цепей. Последняя приводит к дополнительному расходу исходных реагентов и, в частности, кислорода, тем самым в определенных условиях уменьшая его концентрацию ниже критической, необходимой для поддержания развития цепного разветвленного процесса превращения реагирующей смеси в пламенном режиме. В силу этих обстоятельств, чтобы обеспечить стабильный пламенный режим, скорость подачи смеси в реактор должна превосходить скорость реакций, удаляющих кислород. Иначе говоря, время поступления смеси в реактор, определяемое временем контакта —  $\tau_k$ , должно быть меньше времени протекания сопряженной реакции, приводящей к дополнительному расходу кислорода.

Чем выше давление в реакторе, тем больше растянут во времени процесс пополнения реактора смесью, обеспечивающей критическую концентрацию кислорода. После вспышки оставшееся количество непрореагировавшего водорода, а также имеющийся в смеси азот должны вытесниться, и взамен реактор должен заполниться свежей смесью. Этот процесс, конечно, не разделен четко во времени. По мере поступления "свежая" смесь перемешивается с оставшейся после выгорания смесью, и со временем образуется смесь с составом, которая может самовоспламениться. Сопряженная реакция мешает восстановлению смеси с нужной концентрацией кислорода, и процесс растягивается во времени. В результате частота вспышек —  $\nu$ , уменьшается, а интенсивность вспышек —  $I$ , увеличивается, т.к. чем выше давление, тем большее количество смеси воспламеняется.

Время между вспышками должно возрастать с повышением времени контакта  $\tau_k$ . Чем медленнее поступает смесь в реактор, тем больше расходуется кислород вследствие протекания сопряженной реакции и, следовательно, увеличивается время достижения критической концентрации кислорода. Данные, полученные при  $T = 470^\circ\text{C}$ , свидетельствуют об этом (рис. 3). С изменением времени контакта от 0.8 до 3.2 с время между двумя вспышками увеличивается практически в 1.5-2 раза.

С повышением температуры, в соответствии с выражением (в), уменьшается критическая концентрация кислорода, необходимая для самовоспламенения. По этой причине необходимая концентрация в реакторе достигается за меньшее время, что и приводит к увеличению частоты вспышек —  $\nu$  (рис. 4 и 5). Интенсивности вспышек —  $I$ , уменьшаются в силу того, что уменьшается количество воспламеняемой смеси с понижением содержания кислорода в реакторе.

Таким образом, наблюдаемое явление "прерывистых пламен" можно интерпретировать в рамках общей теории цепных реакций, в частности, представлений о критических явлениях, наблюдаемых при низкотемпературном окислении водорода в области параметров, определяющих явление самовоспламенения.

К сожалению, для надежных количественных оценок мы не располагаем экспериментально обоснованными данными по элементарным реакциям превращения  $\text{SO}_2$  в элементарную серу с участием атомов водорода. Относительно реакций (6) и (7) в литературе нет достоверных экспериментальных данных, а приведенная выше константа скорости реакции (6) — расчетная и экспериментально не подтвержденная. За превращение  $\text{SO}_2$  в серу могут быть ответственны и другие элементарные реакции.

Однако во всех случаях восстановление серы из  $\text{SO}_2$  должно быть результатом реакций с участием атомов водорода. При этом они должны быть реакциями продолжения цепи, которые в конечном счете при-

ведут к дополнительному расходу исходных реагентов сопряженного процесса.

**Заключение.** Явление “прерывистые пламена” — еще одно проявление цепных реакций наряду с явлением “холодных пламен”, “отрицательного температурного коэффициента скорости реакции”, а также термокинетических “осцилляций”, сопровождающих вырожденно-разветвленные реакции окисления и медленного горения углеводородов.

“Прерывистые пламена” сопровождают цепную сплошь разветвленную реакцию, в частности, реакцию окисления водорода с добавками другого соединения —  $SO_2$ .

Природа перечисленных явлений, сопровождающих вырожденно-разветвленные цепные реакции, была установлена на основе прямых экспериментальных данных по кинетике накопления свободных радикалов в этих процессах [23]. Эти взаимосвязанные проявления окислительных процессов являются результатом конкуренции двух каналов превращения радикалов, возникающих непосредственно в процессе вырожденно-разветвления и играющих ведущую роль в сложном процессе разветвления.

“Прерывистые пламена”, если исходить из полученных в данной работе экспериментальных данных и интерпретации явления на их основе, должны быть связаны с протеканием элементарной реакции активного центра, ответственного за разветвление цепей с добавленным в реагирующую смесь диоксидом серы. Эта реакция в сопряженном процессе является реакцией продолжения цепи и приводит к дополнительному расходу реагентов, снижая критическую концентрацию кислорода, необходимую для самовоспламенения. Наблюдаемое явление “прерывистые пламена” является следствием этой конкуренции.

**SO<sub>2</sub> ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՋՐԱԾԻՆ-ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐԻ ՅԱԾՐ  
ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԱՅՐՄԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱՏՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ:  
«ԸՆԴՀԱՏՎՈՂ ԲՈՅԵՐ»:**

**Ա. Ն. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ, Է. Մ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ, Ա. Մ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ,  
Ն. Ա. ՆԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Ն. Մ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ**

*Ուսումնասիրվել են  $SO_2$  պարունակող, նախորոք խառնված ջրածին-թթվածնային խառնուրդների ցածր ջերմաստիճանային բոցերում առաջացող երևույթի՝ «ընդհատվող բոցերի» պարամետրական բնութագրերը: Երևույթը դիտվել է պրոցեսի իրականացման ցածր ճնշումների դեպքում, ինքնաբոցավառման տիրույթը բնութագրող պարամետրերի պայմաններում, ջերմակարգավորվող էլեկտրական վառարանով տաքացվող գլանաձև կվարցի շիթային սեակտորում:*

*Հաստատվել է, որ սեակտորի խառնուրդի հոսքի որոշակի արագության դեպքում պրոցեսը անցնում է որոշակի հաճախականության և ինտենսիվության հաջորդական բոցերի ուժեղման: Դրա հետ մեկտեղ, միևնույն ջերմաստիճանների և ճնշումների դեպքում,  $SO_2$ -ի հավելումներ չպարունակող խառնուրդները փոխարկվում են անընդհատ բոցային ուժեղմում կոնտակտի տեղումնայինների լայն տիրույթում:*



Հաստատվել է այն պարամետրերի տիրույթը (ճնշում, ջերմաստիճան, կոնտակտի տևողություն), որոնց դեպքում դիտվում է «ընդհատվող բոցեր» երևույթը:

Պրոցեսը ուսումնասիրվել է լուսարձակումները գրանցող Հատուկ մշակված մեթոդիկայի միջոցով՝ Հաջորդական բոցավառումների համակարգչային գրանցմամբ:

## PECULIARITIES OF LOW-TEMPERATURE COMBUSTION OF HYDROGEN-OXYGEN MIXTURES CONTAINING SO<sub>2</sub>."INTERMITTENT FLAME".

A. A. MANTASHYAN, E. M. MAKARYAN, A. M. AVETISYAN,  
H. A. HARUTYUNYAN and H. M. GEVORGYAN

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

The parametric characteristics of "intermittent flames"-phenomenon that arises in low-temperature flames of premixed hydrogen-oxygen mixtures containing SO<sub>2</sub> has been studied. The process was realized in a cylindrical quartz flow reactor heated by temperature-controlled electric furnace. At low pressures of gases in the range of parameters characterizing the self-ignition area, it was found that at a certain flow rate of reacting mixture the process occurs in the regime of successive ignition and light flashes of a certain frequency and intensity. However, at the same temperatures and same pressures, the mixtures not containing SO<sub>2</sub> additions react in a continuous flame mode over a wide range of contact time.

The space of parameters (pressure, temperature, contact time), in which the phenomenon of "intermittent flames" is observed, was established.

Process was studied using a specially developed technique for registration of light emission by computer fixing successive light flashes.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Fenimore C.P., Jones G.W. // Journal of Physical Chemistry, 1965, v. 69, №10, p. 3593.
- [2] Webster P., Walsh A.D. // Proc. Combustion Institute, 1965, v. 60, p. 463.
- [3] Halsted C.J., Jenkins D.R. // Trans. Faraday Soc., 1969, v. 65, №11, p. 3013.
- [4] Kallend A.S. // Combustion and Flame, 1969, №13, p. 324.
- [5] Durie R.A., Smith M.Y., Johnson G.M. // Combustion and Flame, 1971, v. 17, №2, p. 197.
- [6] Kallend A.S. // Combustion and Flame, 1972, v.19, №2, p. 227.
- [7] Smith O.J., Wong S.N., Tseregounis, Westbrook, S.K. // Combust. Sci. Technol., 1983, v. 30, p. 241.
- [8] Glarborg P., Kubel D. // International Journal of Chemical Kinetics, 1996, v. 28, p. 773.
- [9] Alzueta M. U., Bilbao R., Glarborg P. // Combustion and Flame, 2001, v.127, №4, p. 2234.
- [10] Dagaut P. // International Journal of Chemical Kinetics, 2003, v.35, p. 564.
- [11] Glarborg P. // Proc. Combustion Institute, 2007, v.31, p. 77.
- [12] Rasmusen G.L., Glarborg P., Marshall P. // Proc. Combustion Institute, 2007, v.31, p. 339.

- [13] *Gimenez-Lopez J., Martinez M., Millera A., Bilbao R., Alzueta M.U.* // Combustion and Flame, 2011, v.158, p. 48.
- [14] *Mantashyan A.A., Wang H., Avetisyan A.M., Makaryan E.M.* // Chem. Journal of Armenia, 2006, v.59, №4, p. 9.
- [15] *Мкрян Т.Г., Гукасян П.С., Манташян А.А.* // Химическая физика, 2002, т.21, №11, с. 33.
- [16] *Манташян А.А.* // Химическая физика, 2007, т. 26, №11, с. 26.
- [17] *Манташян А.А., Микаелян А.Ж.* // Хим. ж. Армении, 2006, т.59, №1, с. 3.
- [18] *Манташян А.А., Микаелян А.Ж.* // Хим. ж. Армении, 2006, т.59, №2, с. 8.
- [19] *Манташян А.А., Макарян Э.М., Аветисян А.М., Хачатрян С.Р., Арутюнян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2010, т.63, №1, с.27.
- [20] *Семенов Н.Н.* Избранные труды, т. 1, Цепные реакции, книга 1, М., Наука, 2004, с.72.
- [21] Молекулярные постоянные неорганических соединений / Справочник под ред. К.С. Краснова. Л., Химия, 1979.
- [22] *Huges K.J., Blitz M.A., Pilling M.J., Robertson S.H.* / Proc. 29<sup>th</sup> International Symposium on Combustion (The Combustion Institute: Pittsburgh), 2002, p. 2431.
- [23] *Mantashyan A.A.* / Twenty-fifth Symposium (International) on Combustion (The Combustion Institute), California, 1994, p. 927.