

**КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ SO_2
В ЭЛЕМЕНТАРНУЮ СЕРУ В РЕЖИМЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО
РАЗРЕЖЕННОГО ПЛАМЕНИ ВОДОРОД-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ**

А. А. МАНТАШЯН, Э. М. МАКАРЯН и А. А. АРУТЮНЯН

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

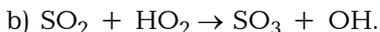
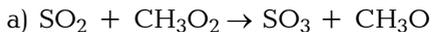
Поступило 5 IV 2016

Основываясь на термодинамических характеристиках и данных по константам скорости, рассмотрена совокупность возможных элементарных реакций с участием атомов Н, О и свободных радикалов ОН, которые могут иметь место в процессе химического превращения SO_2 под воздействием цепной реакции окисления водорода в режиме низкотемпературного разреженного пламени. Кинетический анализ процесса на основе этих реакций, выполненный численными методами, позволил выявить основные каналы химического превращения SO_2 в элементарную серу в этом сложном радикально-цепном сопряженном процессе. Выявлено также, что процесс химического превращения SO_2 оказывает ускоряющее влияние на динамику развития сопряженного процесса в целом и расширяет пределы самовоспламенения водород-кислородных смесей. На основе кинетического анализа сделан вывод о том, что превращение SO_2 в элементарную серу может иметь место и в отсутствие кислорода в результате цепной неразветвленной реакции взаимодействия диоксида серы с водородом, окисляя его связанным в SO_2 кислородом, если обеспечить стадию зарождения цепей по какой-либо другой реакции, протекающей без участия кислорода.

Рис. 5, табл. 3, библиографические ссылки 22.

Исследования сопряженных процессов химического превращения диоксида серы под воздействием цепных газофазных реакций показали, что определяющую роль в протекании процесса химического превращения SO_2 в том или ином направлении играет природа цепной реакции, в среде которой реализуется цепной процесс [1]. Так, при воздействии цепными реакциями медленного окисления метана и водорода, в которых ведущими активными центрами являются пероксидные радикалы CH_3O_2 и HO_2 , соответственно, диоксид серы, как установлено в [1],

окисляется с образованием SO_3 в результате следующих элементарных реакций:



Вместе с тем, в условиях протекания цепной реакции окисления водорода, однако при параметрах (Р и Т), соответствующих области самовоспламенения водород-кислородных смесей в режиме низкотемпературных разреженных пламен, SO_2 подвергается глубокому химическому превращению с образованием элементарной серы [1,2]. Столь разные направления химического превращения SO_2 определяются механизмом данной цепной реакции и обусловлены отличием природы активных центров, осуществляющих и ответственных за развитие цепной реакции в данном режиме. В режиме низкотемпературных разреженных пламен водород-кислородных смесей ведущими активными центрами являются атомы водорода и кислорода, а также гидроксильные радикалы OH . Пероксидные радикалы HO_2 в данном случае не играют значимую роль, т.к. их концентрации в этих условиях весьма низкие, и реакция (b) – окисление SO_2 в SO_3 , в данном случае практически не имеет места.

В настоящей работе осуществлен анализ кинетики превращения SO_2 в элементарную серу, учитывая все предполагаемые и возможные элементарные реакции, выбранные на основе их термодинамических характеристик и литературных данных по константам скоростей [3-21]. В результате составлена кинетическая модель сопряженного процесса превращения SO_2 под воздействием цепной реакции окисления водорода в режиме самовоспламенения водород-кислородных смесей, охватывающая возможные элементарные реакции, приводящие к образованию серы. Кинетический анализ проводился численным методом с помощью программы SENKIN: CHEMKIN-II [22].

Модель сопряженного процесса

Цепная реакция окисления водорода, которая генерирует атомы H , O и радикалы OH , представлена в модели сопряженного процесса минимальным числом основных элементарных реакций (1-8), определяющих процесс самовоспламенения водород-кислородных смесей (табл. 1). Здесь зарождение цепей представлено реакцией (1), а продолжение и разветвление их – реакциями (2) - (4). Обрыв цепей в объеме, согласно принятым представлениям, имеет место по тримолекулярной реакции (5). В модели не рассматривается реакция гетерогенного обрыва цепей ($\text{H} + \text{стенка} \rightarrow \text{гибель}$), т.к. с повышением давления в пределах области самовоспламенения гибель активных центров по этому каналу перестает играть значимую роль. Вместе с тем, в модели учтены реакции

дальнейшего превращения малоактивных радикалов HO_2 , образующихся в акте объемного обрыва цепей (5). В реакции (6) образуется пероксид водорода H_2O_2 , который далее по реакциям (7) и (8) распадается с образованием активных радикалов OH .

Элементарные реакции с участием диоксида серы и серосодержащих частиц, для которых известны данные по константам скорости [9-21] и протеканием которых может определяться химическое превращение SO_2 в элементарную серу в сопряженном процессе, сведены в табл. 2. В табл. 3 приводятся реакции, которые по термодинамическим характеристикам (за исключением реакции 26) могли бы иметь место в процессе химического превращения SO_2 , однако для них не удалось найти данных по константам скоростей. В силу этих обстоятельств они не учтены при численном анализе процесса. Реакция (26) характеризуется меньшими значениями ΔH_{773} и ΔG_{773} , чем реакция (9), и поэтому должна протекать легче. Однако из-за отсутствия данных по константе скорости она не включена в модель (табл. 2), охватывающую возможные реакции процесса химического превращения SO_2 . В результате анализируемая кинетическая модель сопряженного процесса химического превращения SO_2 под воздействием цепной реакции окисления водорода включает только элементарные акты, представленные в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Реакции, ответственные за самовоспламенение водород-кислородной смеси

№	Реакции	ΔH_{773} , кал/моль	ΔG_{773} , кал/моль	$K = A T^n \exp(-E/RT)$			Литература
				A	n	E	
1	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$	1800	11900	$7.95 \cdot 10^{14}$	0.0	44950.0	[3]
2	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	-15100	-12300	$2.20 \cdot 10^{13}$	0.0	5140.0	[4]
3	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	16550	10900	$9.75 \cdot 10^{13}$	0.0	14850.0	[5]
4	$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	1450	230	$4.78 \cdot 10^4$	2.67	6290.0	[6]
5	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	-50900	-31370	$1.10 \cdot 10^{15}$	0.0	0.0	[7]
6	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	-38700	-34850	$2.00 \cdot 10^{12}$	0.0	0.0	[8]
7	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	52350	24650	$3.00 \cdot 10^{14}$	0.0	50700.0	[6]
8	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$	52350	24650	$1.21 \cdot 10^{17}$	0.0	47500.0	[6]

A: моль – см – с - K; E, кал/моль

Путем численного анализа блока реакций, сведенных в табл.1, была определена область самовоспламенения водород-кислородной смеси состава $2\text{H}_2 + \text{O}_2$. В расчетах при определении нижнего предела самовоспламенения блок реакций (1)-(8) (табл. 1) был дополнен реакцией $\text{H} + \text{стенка} \rightarrow \text{гибель}$ с константой скорости $K = 20 \text{ c}^{-1}$, характерной для гетерогенной гибели атомов и радикалов [3]. Полученные результаты по определению области самовоспламенения построены в виде полуострова (рис. 1). Они отражают корректность принятой модели цепного про-

цесса окисления водорода и позволяют ориентироваться при выборе условий (P и T) для осуществления численного анализа рассматриваемой модели сопряженного процесса.

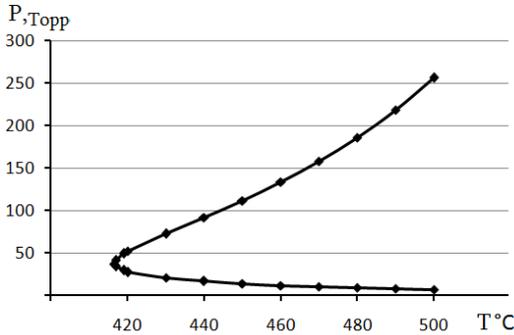


Рис. 1. Область самовоспламенения водород-кислородной смеси 2H₂:O₂, построенная по расчетным данным.

Результаты по численному анализу показали, что сопряженный процесс, представленный блоком реакций, приведенных в табл. 1 и 2, протекает при всех давлениях и температурах, характеризующих область самовоспламенения.

Таблица 2

Элементарные реакции химического превращения SO₂

№	Реакции	ΔH_{773} , кал/моль	ΔG_{773} , кал/моль	$K = AT^n \exp(-E/RT)$			Литература
				A	n	E	
9	H + SO ₂ → SO + OH	29280	20860	1.35·10 ²²	-2.30	30965.0	[9]
10	H + SO ₂ ⇌ HSO ₂	-43470	-25750	5.31·10 ⁸	1.59	2470.0	[9]
11	H + SO ₂ ⇌ HOSO	-43470	-25750	2.33·10 ⁸	1.63	7300.0	[9]
12	HSO ₂ + M ⇌ SO + OH + M	72330	46900	3.01·10 ²²	0.0	0.0	[10]
13	HOSO ⇌ OH + SO	72330	46900	1.66·10 ¹⁶	-0.32	67724.0	[11]
14	SO + SO ⇌ S + SO ₂	-6030	-1700	1.21·10 ¹¹	0.0	0.0	[12]
15	SO + O ⇌ S + O ₂	5570	7230	2.05·10 ¹³	0.0	14150.0	[13]
16	SO + O + M ⇌ SO ₂ + M	-133100	-105960	1.81·10 ¹⁷	0.0	0.0	[14]
17	S + O ₂ ⇌ SO + O	-5560	-7250	5.18·10 ⁴	2.4	-1907.0	[15]
18	SO + O ₂ ⇌ SO ₂ + O	-12300	-9400	9.63·10 ¹⁰	0.0	4531.0	[16]
19	S + SO ₂ ⇌ SO + SO	6030	1660	5.88·10 ¹²	0.0	9034.0	[17]
20	S + S + M ⇌ S ₂ + M	-104850	-82000	7.18·10 ¹⁴	0.0	-407.0	[18]
21	SO ₂ + O ⇌ SO + O ₂	12300	9400	5.00·10 ¹²	0.0	19460.0	[14]
22	H + HSO ₂ ⇌ H ₂ + SO ₂	-62200	-59350	1.57·10 ¹²	0.0	0.0	[19]
23	OH + HSO ₂ ⇌ H ₂ O + SO ₂	-77300	-71700	4.58·10 ¹²	0.0	0.0	[19]
24	SO ₂ + O + M ⇌ SO ₃ + M	-84460	-11270	1.80·10 ¹⁵	0.0	0.0	[20]
25	HO ₂ + SO ₂ ⇌ SO ₃ + OH	17000	-20800	5.36·10 ⁸	0.0	0.0	[21]

A: моль – см – с – K; E, кал/моль

Превращение SO₂ в элементарную серу в сопряженном процессе должно привести к тому, что определенная доля водорода в реагирую-

щей смеси будет окисляться связанным в SO_2 кислородом. Исходя из этого численный анализ процесса во всех случаях проводился для богатых водородом смесей. На рис. 2а и 2b приводятся результаты по превращению смесей как содержащих, так и не содержащих SO_2 , полученные в одних и тех же условиях. Расчеты проводились для смесей состава $4\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2$ и $4\text{H}_2 : 2\text{O}_2$ при $T = 500^\circ\text{C}$ и $P = 50 \text{ Torr}$. На рис. 2а представлены кинетические кривые превращения реагирующей водород-кислородной смеси, не содержащей добавок SO_2 . Как видим, процесс протекает во взрывном режиме с продолжительностью $\tau = 3.5 \cdot 10^{-3} \text{ с}$. Смесь, содержащая диоксид серы в равных с кислородом количествах $4\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2$, при тех же условиях ($P = 50 \text{ Torr}$, $T = 500^\circ\text{C}$) превращается за существенно меньшие времена $\tau = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ с}$ (рис. 2 б). Добавки SO_2 оказывают ускоряющее воздействие на сопряженный процесс. Интересным при этом является и то, что, как видно из кинетики превращения реагирующей смеси (рис. 2б), расход SO_2 опережает расход кислорода. Образующиеся по ходу сопряженного процесса атомы водорода, очевидно, быстро присоединяются к SO_2 , образуя HSO_2 по реакции (10) (табл. 2). Эта реакция характеризуется более выгодными термодинамическими параметрами, чем реакция (3) атомов водорода с кислородом — реакция разветвления цепей (табл.1), и протекает с бóльшей константой скорости. Частицы HSO_2 далее превращаются в SO по реакции (12). Затем SO по реакции (14) приводит к образованию атомарной серы. При этом кинетическая кривая SO проходит через максимум. Кинетика накопления атомарной серы также характеризуется кривой, проходящей через максимум, т.к. в модели предусмотрены реакции димеризации атомов серы (20) и взаимодействия с кислородом (17). Частицы HOSO , образование и расход которых в модели представлены реакциями (11) и (13), в отличие от частиц HSO_2 трудно распадаются и поэтому накапливаются по ходу протекания сопряженного процесса.

Более высокая скорость протекания сопряженного процесса по сравнению со скоростью превращения водород-кислородной смеси, не содержащей SO_2 , очевидно, связана с реакцией атомов серы с кислородом по реакции (17), в которой имеет место размножение свободной валентности в результате образования атома кислорода (бирадикала). Если из модели исключить эту реакцию, то процесс, как показывает расчет, протекает с существенно пониженной скоростью.

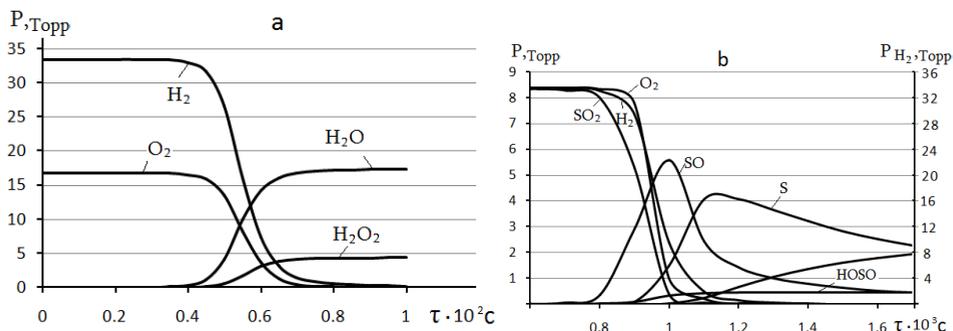


Рис. 2. Динамика превращения водород-кислородных смесей составов: а) $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=4:2:0$; б) $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=4:1:1$. $T=500^\circ\text{C}$; $P=50 \text{ Torr}$.

Реакция (9) образования SO и OH, представленная в модели с приведенной в табл. 2 константой скорости, как показывают результаты численного анализа, при этой температуре и тем более при более низких температурах не реализуется. Она может быть рассмотрена как брутто-реакция последовательно протекающих элементарных реакций (10) и (12), а также реакций (11) и (13). Как видно из приведенных в табл. 2 данных, сумма термодинамических параметров этих последовательно протекающих реакций совпадает с термодинамическими параметрами реакции (9). Однако превращение SO_2 в SO и OH в две стадии по каналам (11) и (13), как показывает численный анализ, практически не имеет место в силу высокой энергии активации распада частицы HOSO по мономолекулярной реакции (13). Вместе с тем, частица HSO_2 по бимолекулярному пути (согласно приведенной в табл. 2 константе скорости) распадается с достаточно высокой скоростью с образованием SO и OH. Этот канал образования SO в анализируемой модели является главным каналом, обеспечивающим полное превращение SO_2 в элементарную серу. Расчеты показывают, что если исключить из модели сопряженного процесса реакции (10) и (12), то химическое превращение SO_2 прекращается.

Интересными являются результаты, полученные при параметрах процесса (P и T) вне области самовоспламенения. На рис. 3а и 3б приводятся результаты, численного анализа при $T = 400^\circ\text{C}$ и $P = 50 \text{ Torr}$, т.е. при параметрах вне области самовоспламенения (согласно данным, представленным на рис. 1). В этих условиях превращение водород-кислородной смеси, не содержащей SO_2 , сильно растянуто во времени (рис. 3а), и время завершения процесса превышает 190 с. В этом случае, согласно теории цепных реакций, процесс протекает в области медленной реакции. В то же время смесь, содержащая SO_2 , при этих же условиях превращается во взрывном режиме за тысячные доли секунды (рис. 3б). Таким образом, в результате протекания реакции (17) имеет место расширение области самовоспламенения, и процесс превращения протекает даже за меньшие времена, чем время превращения водород-

кислородной смеси без добавок SO_2 в области самовоспламенения. Это наглядно видно при сравнении данных рис. 3 а и 3б.

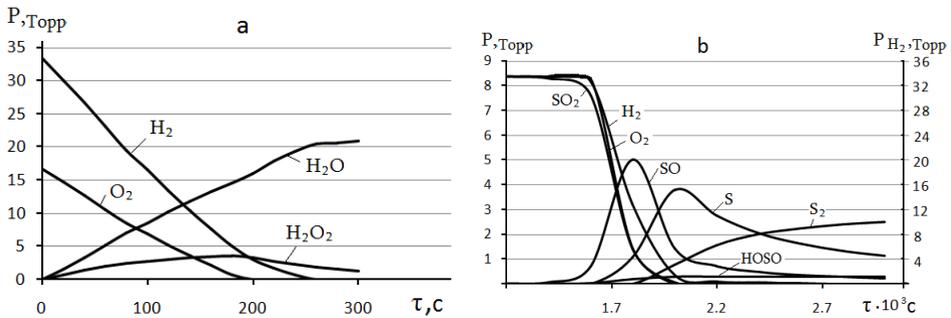


Рис. 3. Динамика превращения водород-кислородных смесей составов вне области самовоспламенения: а) $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=4:2:0$; б) $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=4:1:1$. $T=400^\circ\text{C}$; $P=50 \text{ Torr}$.

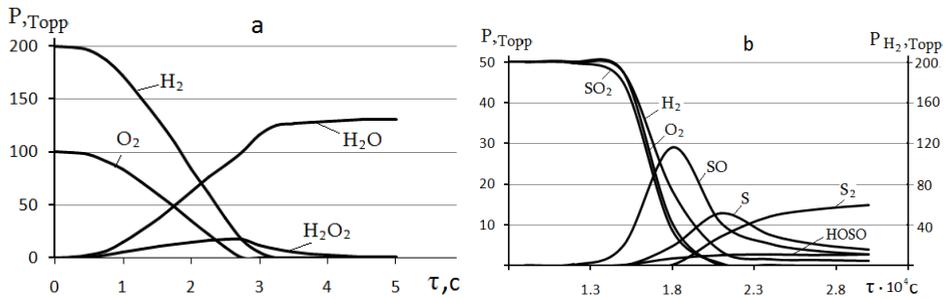


Рис. 4. Динамика превращения водород-кислородных смесей составов над вторым пределом самовоспламенения: а) $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=4:2:0$; б) $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=4:1:1$. $T=500^\circ\text{C}$; $P=300 \text{ Torr}$.

Расширение области самовоспламенения, когда водород-кислородные смеси содержат SO_2 , наблюдается во всем изученном температурном интервале. На рис. 4а и 4б представлены данные, полученные при 500°C и давлении 300 Torr , превышающей предельное давление 256 Torr при этой же температуре для смесей, не содержащих SO_2 . Как и в предыдущих случаях, медленная реакция над верхним пределом в присутствии добавок SO_2 резко ускоряется и протекает во взрывном режиме. Совокупность результатов, представленных на рис. 2-4, находится в полном согласии с теоретическими представлениями о динамике превращения водород-кислородных смесей в области самовоспламенения и за ее пределами. Вместе с тем, они выявляют новые факты: ускорение медленной реакции вне пределов самовоспламенения в присутствии добавок SO_2 , а также ускорение цепной разветвленной реакции внутри области самовоспламенения водород-кислородных смесей. Отсюда следует заключить, что скорость горения в режиме низкотемпературных разреженных пламен водород-кислородных смесей в присутствии добавок SO_2 во всех случаях должна увеличиваться.

Таким образом, данные, полученные по численному анализу сопряженного процесса превращения водород-кислородных смесей, содержащих добавки SO_2 , говорят о том, что добавки SO_2 при пониженных давлениях и температурах не ингибируют, а промотируют горение водород-кислородных смесей. Более того, переводят медленную реакцию во взрывной режим.

Расчеты показывают, что реакция (3) (разветвления цепей) не играет определяющую роль в реагирующих смесях, содержащих SO_2 , т.к. атомы водорода с бóльшей скоростью уводятся молекулами SO_2 по реакциям (10) и (11). В результате реакция разветвления цепей с участием атомов водорода (3) по скорости уступает реакциям (10) и (11). В этих условиях реакция (17) образования бирадикала — атомов кислорода, играет главенствующую роль, обеспечивая ускоряющийся взрывной режим протекания сопряженного процесса.

Интересными являются также результаты расчетов по влиянию соотношения SO_2 и O_2 на динамику развития процесса при постоянном их суммарном содержании в реагирующей смеси. Как показывают расчеты, снижение содержания кислорода в реагирующей смеси за счет увеличения концентрации SO_2 существенно не снижает интенсивность протекания процесса. Изменение концентрации кислорода, ее увеличение за счет уменьшения содержания SO_2 в реагирующей смеси при постоянном суммарном их содержании в реагирующей смеси в определенной мере влияет лишь на время развития процесса, увеличивая его. Процесс становится более растянутым во времени. Графически результаты расчетов по влиянию содержания SO_2 и O_2 на период индукции и время развития процесса представлены на рис. 5.

При малых содержаниях O_2 в реагирующей смеси возрастает период индукции процесса по сравнению с богатыми кислородом смесями. Такой результат, очевидно, связан с изменением скорости зарождения цепей по реакции (1) (табл. 1) из-за изменения концентрации кислорода в реагирующей смеси в результате изменения соотношения O_2/SO_2 . Здесь при малых содержаниях SO_2 в реагирующей смеси существенно возрастает время развития процесса воспламенения реагирующей смеси: разность времен начала и конца расхода кислорода $\Delta\tau_{\text{O}_2} = 2.7 \cdot 10^{-3} \text{ с}$. При этом для смесей с высоким содержанием SO_2 ($\text{SO}_2 : \text{O}_2 = 1.9 : 0.1$), хотя время начала процесса возрастает, время расхода O_2 сильно сокращается ($\Delta\tau_{\text{O}_2} = 3.0 \cdot 10^{-4} \text{ с}$). Ускоряющее воздействие SO_2 на скорость горения очевидно. Следует отметить, что аналогичные результаты получены и для смеси, богатой водородом: $10\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2$.

Весьма интересным результатом проведенных расчетов по изменению соотношения O_2/SO_2 в реагирующей смеси является и то, что процесс химического превращения SO_2 имеет место и при очень малых со-

держаниях кислорода, что наглядно демонстрируют данные, представленные на рис. 5.

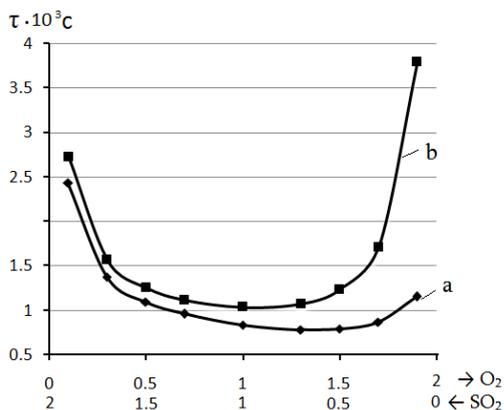


Рис. 5. Влияние содержания SO_2 и O_2 в реагирующей смеси $4\text{H}_2:2(\text{O}_2+\text{SO}_2)$ на время начала (a) и окончания (b) процесса.

Как показывает кинетический анализ рассматриваемой модели сопряжённого процесса, во всех случаях даже при самых малых содержаниях кислорода в реагирующей смеси SO_2 расходуется полностью, превращаясь в серу. Водород в реагирующей смеси окисляется связанным в SO_2 кислородом. Ускоряющее влияние реакции (17) взаимодействия атомов серы с кислородом (табл. 2) оказывается достаточно эффективным даже при столь низких концентрациях кислорода в силу того, что константа скорости этой реакции большая. Расчеты показывают, что и при значительном уменьшении содержания SO_2 ($\text{O}_2 : \text{SO}_2 = 1.9 : 0.1$) процесс продолжает протекать достаточно интенсивно. В рассматриваемой модели кислород расходуется только в элементарных актах (1), (3) (табл. 1) и (17) (табл. 2). Как мы видели, элементарная реакция (табл. 1) разветвления цепей (3) не играет определяющей роли, если в сопряжённом процессе имеет место реакция (17) (табл. 2). При этом, согласно рассматриваемой модели, реакция (17) только ускоряет развитие процесса, а превращение SO_2 в серу определяется другими элементарными реакциями. Отсюда следует вывод о том, что процесс может развиваться и в отсутствие кислорода. Однако кислород в рассматриваемой модели участвует в зарождении цепей, и поэтому без кислорода процесс не может начинаться. Тогда следует полагать, что если зарождение цепей в модели реализовать другим путем, т.е. без участия кислорода, скажем фотохимически или добавками вещества, медленно распадающегося с образованием атомов или радикалов, которые могут обеспечить зарождение цепей с той же скоростью, что и реакция (1), то процесс должен протекать и в этом случае. Исходя из этого в блоке реакций (табл. 1) акт зарождения цепей — реакция (1), при численном анализе формально была заменена символической реакцией $\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow$

$H + H + N_2$ зарождения цепей, приписав ей такую же константу скорости, с какой протекает реакция (1). Наряду с этим из модели процесса химического превращения SO_2 (табл. 2) были исключены все реакции с участием молекулярного и атомарного кислорода. Численный анализ модели с символической реакцией зарождения цепей и без реакций с участием молекулярного и атомарного кислорода приводит к весьма интересному результату: процесс действительно может протекать и без участия кислорода.

Таблица 3

**Возможные элементарные реакции превращения SO_2 ,
для которых отсутствуют данные по константам скорости**

№	Реакции	ΔH_{773} , кал/моль	ΔG_{773} , кал/моль	$K = A T^n \exp(-E/RT)$			Литература
				A	n	E	
26	$H + SO \rightarrow S + OH$	24300	19600	—	—	—	—
27	$HSO_2 + HOSO \rightarrow SO + SO_2 + H_2O$	-4970	-25230	—	—	—	—
28	$HOSO + H \rightarrow H_2O + S$ O	-48430	-50600	—	—	—	—
29	$S_2 + O_2 \rightarrow SO + SO$	-28460	-30100	—	—	—	—
30	$S_2 + O_2 \rightarrow SO_2 + S$	-34500	-31800	—	—	—	—
31	$O + HSO_2 \rightarrow OH + SO_2$	-60700	-59100	—	—	—	—
32	$HO_2 + SO \rightarrow SO_2 + OH$	-65600	-65800	—	—	—	—

A: моль – см – с - K; E, кал/моль

Отличие в режиме протекания процесса (который в данном случае протекает без ускорений) заключается в том, что реализуется цепная неразветвленная реакция окисления водорода диоксидом серы. В данном режиме, т.е. в условиях окисления водорода связанным в SO_2 кислородом, когда нет разветвления цепей, процесс развивается медленнее, растянут во времени и протекает в режиме неразветвленной цепной реакции. Расчеты показывают, что теперь при такой же скорости зарождения цепей по символической реакции, что и скорость реакции (1) в рассматриваемой модели химического превращения SO_2 (табл. 1 и 2), скорость процесса замедляется и время его протекания составляет ~250 с.

В заключение следует отметить, что проведенный численный анализ модели возможных элементарных реакций, которые могут иметь место в процессе химического превращения SO_2 в среде цепной реакции окисления водорода в режиме самовоспламенения или низкотемпературного разреженного пламени, позволил выявить определённую последовательность протекания основных элементарных реакций, ответственных за образование серы. Это превращение может быть представлено следующей последовательностью основных элементарных стадий:



Установлено, что образующиеся по ходу превращения атомы серы реагируют с кислородом, оказывая ускоряющее воздействие на развитие процесса.

Численный анализ показал также, что при обеспечении зарождения цепей по какой-либо реакции, без участия кислорода, смеси SO_2 с молекулярным водородом могут также реагировать с образованием элементарной серы. В результате можно сделать вывод о том, что в определенных условиях может протекать цепная реакция окисления водорода связанным в молекуле SO_2 кислородом. Такой вывод, сделанный на основе кинетического анализа, требует постановки направленных экспериментов и при его подтверждении может стать предметом специальных исследований.

ՅԱԾԻ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԶՐԱԾԻՆ-ԹԹՎԱԾԻՆ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐԻ ՆՈՍՐԱՅՎԱԾ ԲՈՅԵՐՈՒՄ SO_2 -Ի ՏԱՐՐԱԿԱՆ ԾԾՄԲԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱՐԿՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ա. Ն. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ, Է. Մ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ և Ն. Ա. ՆԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Քննարկվել են H , O ատոմների և ազատ OH ռադիկալների բոլոր հնարավոր ռեակցիաները, որոնք կարող են տեղի ունենալ SO_2 գազի քիմիական փոխարկման ժամանակ ջրածին-թթվածին խառնուրդների ցածր ջերմաստիճանային նոսրացված բոցերում ջրածնի օքսիդացման շղթայական ռեակցիայի ազդեցությամբ: Հենվելով նրանց թերմոդինամիկ բնութագրերի և արագությունների հաստատունների տվյալների վրա, թվային եղանակով իրականացվել են կինետիկական վերլուծումներ և բացահայտվել են այս ռադիկալաշղթայական զուգորդված պրոցեսում SO_2 -ի տարրական ծծմբի փոխարկման հիմնական ուղիները: Ի հայտ է բերվել նաև SO_2 գազի քիմիական փոխարկման պրոցեսի արագացնող ազդեցությունը զուգորդված պրոցեսի վրա, ինչպես նաև ջրածին-թթվածին խառնուրդի ինքնաբոցավառման տիրույթի սահմանների լայնացման վրա:

Թվային վերլուծությունները հանգեցնում են այն եզրակացությունը, որ SO_2 -ը կարող է փոխարկվել տարրական ծծմբի, փոխազդելով ջրածնի հետ անգամ թթվածնի բացակայության պայմաններում: Այս դեպքում ոչ ճյուղավորված շղթայական պրոցեսում ռեակցիայի հարուցման փուլը պետք է փոխարինել թթվածին չզարուհակող մի այլ ռեակցիայով:

KINETICS OF CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF SO₂ TO ELEMENTAL SULFUR IN LOW TEMPERATURE RAREFIED FLAME MODE OF HYDROGEN-OXYGEN MIXTURES

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

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

Based on thermodynamic characteristics and rate constants data, the possible elementary reactions of H, O atoms and OH free radicals, which may occur during chemical conversion of SO₂ under the effect of a chain reaction of hydrogen oxidation in a mode of low temperature rarefied flame have been discussed. Kinetic analysis of the process on the basis of these reactions, performed by numerical methods, revealed the main channels of SO₂ chemical transformation to elemental sulfur in this complex radical - chain conjugated process. It was also revealed that the process of chemical transformation of SO₂ had an accelerating effect on the dynamics of the conjugated process as a whole and extended the limits of self-ignition of hydrogen - oxygen mixtures. Based on the kinetic analysis it has been concluded that the conversion of SO₂ to elemental sulfur can also take place in the absence of oxygen. In this case, the process is carried out as a result of nonbranched chain reaction of sulfur dioxide with the hydrogen, oxidizing it by oxygen bound in SO₂ by ensuring wherein chain initiation step for any other reaction occurring without the involvement of oxygen.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Манташян А.А. // Журнал физической химии, 2015, т. 89, №1, с. 43. [Russian Journal of Physical Chemistry A, 2015, v. 89, №1, p. 38.]
- [2] Манташян А.А., Макарян Э.М., Аветисян А.М., Арутюнян А.А., Геворкян Г.М. // Физика горения и взрыва, 2014, т. 50, №1, с. 3. [Combustion, Explosion and Shock Waves, 2014, v. 50, №1, p. 1.]
- [3] Semenov N. N. // Acta Physicochim. U.R.S.S., 1945, v. 20, p. 291.
- [4] Baulch D.L., Drysdale D.D., Horne D.G. Symp. Int. Combust. Proc., 1973, v. 14, p. 107.
- [5] Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Frank P., Hayman G., Just Th., Kerr J.A., Murrells T., Pilling M.J., Troe J., Walker R.W., Warnatz J. // J. Phys. Chem. Ref. Data, 1994, v. 23, p. 847.
- [6] Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Esser C., Frank P., Just Th., Kerr J.A., Pilling M.J., Troe J., Walker R.W., Warnatz J. // J. Phys. Chem. Ref. Data, 1992, v. 21, p. 411.
- [7] Pirraglia A.N., Michael J.V., Sutherland J.W., Klemm R.B. // J.Phys. Chem., 1989, v. 93, p. 282.
- [8] Warnatz J. Rate coefficients in the C/H/O system. Combustion Chemistry, ed. W.C. Gardiner, Jr., pub. Springer-Verlag, NY, 1984, p. 197.
- [9] Blitz M.A., Hughes K.J., Pilling M.J., Robertson S.H. // J. Phys. Chem. A, 2006, v. 110, p. 2996.
- [10] Stickel R.E., Chin M., Daykin E.P., Hynes A.J., Wine P.H., Wallington T.J. // J. Phys. Chem., 1993, v. 97, p. 13653.
- [11] Gounri A., Rocha J.-D. R., Laakso D., Smith C.E., Marshall P. // J.Phys.Chem.A, 1999, v. 103, p. 11328.

- [12] Schofield K. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1973, v. 2, p. 25.
- [13] Lu C.W., Wu Y.J., Lee Y.R. Zhu R.S. // *J. Phys. Chem.*, 2003, v. 107, p. 11020.
- [14] Singleton D.L., Cvetanovich R.J. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988, v. 17, p. 1377.
- [15] Lu C.W., Wu Y.J., Lee Y.P., Zhu R.S., Lin M.C. // *J. Chem. Phys.*, 2004, v. 121, p. 8271.
- [16] Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Crowley J.N., Hampson R.F., Hynes R.G., Jenkin M.E., Rossi M.J., Troe J. // *Atmos. Chem. Phys.*, 2004, v. 4, p. 1461.
- [17] Murakami Y., Onishi S., Kobayashi T., Fujii N., Isshiki N., Tsuchiya K., Tezaki A., Matsui H. // *J. Phys. Chem. A*, 2003, v. 107, p. 10996.
- [18] Du S.Y., Francisco J.S., Shepler B.C., Peterson K.A. // *J. Chem. Phys.*, 2008, v. 128, 204306.
- [19] Durie R.A., Johnson G.M., Smith M.Y. // *Combust. Flame*, 1971, v. 17, №2, p. 197.
- [20] Yilmaz A., Hindiyarti L., Jensen A.D., Glarborg P., Marshall P. // *J. Phys. Chem. A*, 2006, v. 110, p. 6654.
- [21] Payne W.A., Stief L.J., Davis D.D. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, v. 95, p. 7614.
- [22] Lutz A.E., Kee R.J., Miller J.A. SENKIN: A FORTRAN program for predicting homogeneous gas phase chemical kinetics with sensitivity analysis. Sandia National Laboratory Report SAND-87-8248, Livermore, CA (USA), 1983. (available at <http://www.osti.gov/scitech/biblio/5371815>).