ՏԱՅԱՍՏԱՆԻ ՏԱՆՐԱՊԵՏՈԻԹՅԱՆ ԳԻՏՈԻԹՅՈԻՆՆԵՐԻ ԱՉԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA

 Кијшиџшћрђиђицшћ ћшћџћи

 Химический журнал Армении
 73, №1, 2020
 Chemical Journal of Armenia

УДК 544.431.7

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ ВОДОРОД-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ДОБАВКИ SO₂, В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР

А. А. МАНТАШЯН, Э. М. МАКАРЯН, М. А. ЭВИНЯН и А. Г. АКОПЯН

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 20 IX 2019

Осуществлен численный кинетический анализ процесса горения водорода с добавками SO₂ газа в широком диапазоне температур 350-1500°С. Анализ осуществлен на основе модели процесса, охватывающей 30 основных возможных элементарных реакций, для которых существуют надежные данные по константе скорости. Анализировались смеси составов H₂:O₂:SO₂ = 1:5:1 и 4:1:1 при давлении 1 *атм*.

Установлено, что SO₂ оказывает разное воздействие на процесс горения в анализируемой области температур. Расчеты согласуются с ранее экспериментально установленными фактами по химическому превращению SO₂ в процессе горения. Выявлена важная роль тримолекулярных элементарных реакций в развитии процесса.

Рис. 2, табл. 3, библ. ссылок 38.

Диоксид серы – газ, который в наибольших количествах образуется в металлургических производствах и в процессах горения на тепловых станциях. Он с отходящими газами этих производств выбрасывается в атмосферу и создает большую экологическую проблему. В ряде работ [1-6] установлено, что SO₂ оказывает также замедляющее воздействие на процессы горения. Исследования, направленные на разработку процессов утилизации этого газа, интенсивно развиваются в различных научных центрах. При этом уделяется большое внимание каталитическому превращению SO₂ в элементарную серу по реакции $4H_2 + SO_2 \rightarrow$ S + $2H_2O$ [7-11].

В то же время в литературе имеются данные, что диоксид серы оказывает также ускоряющее воздействие на цепные реакции медленного горения (окисления) углеводородов [12-13] и медленного горения (окисления) водорода [14-15]. При этом сам диоксид серы окисляется в SO₃. В области самовоспламенения водород-кислородных смесей и, в частности, в их разреженных низкотемпературных пламенах добавки SO₂ ускоряют процесс химического превращения [14-15]. Интересно отметить, что при этом SO₂ в этих процессах подвергается химическому превращению с образованием элементарной серы. Кинетический анализ показывает, что образующиеся в этом процессе атомы серы реагируют с кислородом (S+O₂ \rightarrow SO + O:), оказывая дополнительное, наряду с основной реакцией разветвления цепей (H + O₂ \rightarrow OH + O:), ускоряющее воздействие на развитие сопряженного процесса химического превращения под воздействием цепной реакции окисления водорода.

Развитие исследований этих процессов показало также [16], что реакция $2H_2 + SO_2 \rightarrow S + 2H_2O$ является брутто-реакцией и может самостоятельно протекать по цепному механизму. По существу эта реакция является "цепной реакцией окисления водорода диоксидом серы" [16], т.е. цепной неразветвленной реакцией окисления водорода "связанным" кислородом. Кислород в данном случае не свободен – он "связан" с серой в молекуле SO_2 и поэтому ограничен в своих возможностях. В частности, он не может оказывать ускоряющее воздействие на развитие цепного процесса. Цепная реакция с ее участием в данном случае – неразветвленная реакция окисления водорода.

Изучение этой реакции представляет интерес как с позиций теории цепных реакций, так и поиска эффективных путей ее осуществления на практике. Как уже отметили, восстановление серы водородом из ее диоксида в настоящее время осуществляют каталитически. Этому процессу посвящено много работ [7-11] и патентов.

Говоря о влиянии SO₂ на процессы горения, следует обратить внимание на то обстоятельство, что отмеченные исследования, в которых наблюдалось как ингибирующее, так и ускоряющее воздействие SO₂ на процессы горения, проводились при разных температурах – как высоких, так и относительно низких [15].

В данной работе поставлена задача – осуществить численный кинетический анализ горения водорода с добавками SO₂ в широкой области температур, начиная от низких, при которых определяющую роль в процессе играет цепной механизм, ответственный за самовоспламенение водород-кислородных смесей, и до высоких, достигающих 1500°С, реально осуществляемых на практике в различных целях.

Методика кинетического анализа

Кинетический анализ проводился с использованием вычислительной программы SENKIN:CHEMKIN-II [17]. Изучались водород-кислородные смеси, богатые кислородом, которые по составу близки к условиям горения водород-воздушных смесей, в том числе горения водорода в открытом воздушном пространстве (на воздухе).

Для решения поставленной задачи рассмотрена модель процесса, состоящая из 30 элементарных реакций (табл. 1), которые, на наш взгляд, могут играть существенную роль в химическом превращении в процессе горения топлива, в данном случае, водорода, и для которых в литературе есть надежные данные по константе скорости данного элементарного акта. Результаты расчетов сведены в таблицы, которые интерпретируются по тексту статьи.

В модели – реакционной схеме химического превращения процесса горения водород-кислородных смесей, блок первых 8 элементарных реакций, по существу, отражает механизм цепной реакции окисления водорода, обеспечивающий образование атомов водорода и кислорода, а также радикалов ОН. С участием этих активных центров развивается цепная реакция окисления водорода и весь процесс горения с добавками SO_2 , в котором диоксид серы подвергается химическому превращению. Подвергаясь химическому превращению, SO_2 , в свою очередь, оказывает на развитие процесса горения то или иное воздействие. Совокупность элементарных реакций от (9) по (21), которые органично включаются в общий процесс сопряженного превращения диоксида серы, описывает химическое превращение SO_2 в анализируемом сопряженном процессе.

Третий блок элементарных реакций, начиная с (22) по (25) включительно, – это элементарные реакции, которые наряду с реакцией (5) могут оказать тормозящее воздействие на развитие сопряженного процесса химического превращения SO₂ под воздействием цепной реакции окисления водорода и, тем самым, на процесс горения в целом. Реакция (26), с одной стороны, может быть рассмотрена как реакция положительного взаимодействия цепей, в результате чего менее активный радикал HO₂ переходит в более активную частицу OH. С другой стороны, в этой реакции диоксид серы SO₂ переходит в SO₃, который в рассматриваемой модели способствует лишь обрыву цепей в результате реакции с активной частицей SO – реакция (30). Реакции (27)–(30), представленные в табл. 1, являются реакциями обрыва цепей, в том числе, на поверхности реакционной среды.

N⁰	Реакции	$K = AT^{n} exp(-E/RT)$			Литература
		А	n	Е	
1	H ₂ +O ₂ →2OH	$7.95 \cdot 10^{14}$	0.0	44950.0	18
2	$OH+H_2 \rightarrow H_2O+H$	$2.20 \cdot 10^{13}$	0.0	5140.0	19
3	H+O ₂ →OH+O	$9.75 \cdot 10^{13}$	0.0	14850.0	20
4	$O+H_2 \rightarrow OH+H$	$4.78 \cdot 10^4$	2.67	6290.0	21
5	$H+O_2+M\rightarrow HO_2+M$	$1.10 \cdot 10^{15}$	0.0	0.0	22
6	$HO_2+HO_2\rightarrow H_2O_2+O_2$	$2.00 \cdot 10^{12}$	0.0	0.0	23
7	H ₂ O ₂ →OH+OH	$3.00 \cdot 10^{14}$	0.0	50700.0	21
8	$H_2O_2+M\rightarrow OH+OH+M$	$1.21 \cdot 10^{17}$	0.0	47500.0	21
9	H+SO ₂ →SO+OH	$1.35 \cdot 10^{22}$	-2.30	30965.0	24
10	$H+SO_2 \rightarrow HSO_2$	5.31·10 ⁸	1.59	2470.0	24
11	H+SO ₂ →HOSO	$2.33 \cdot 10^8$	1.63	7300.0	24
12	$HSO_2+M \rightarrow SO+OH+M$	$3.01 \cdot 10^{22}$	0.0	0.0	25
13	HOSO→OH+SO	$1.66 \cdot 10^{16}$	-0,32	67724.0	26
14	$SO+SO \rightarrow S+SO_2$	$1.21 \cdot 10^{11}$	0.0	0.0	27
15	$SO+O \rightarrow S+O_2$	$2.05 \cdot 10^{13}$	0.0	14150.0	28
16	$SO+O+M \rightarrow SO_2+M$	$1.81 \cdot 10^{17}$	0.0	0.0	29
17	$S+O_2 \rightarrow SO+O$	$5.18 \cdot 10^4$	2.4	-1907.0	30
18	$SO+O_2 \rightarrow SO_2+O$	$9.63 \cdot 10^{10}$	0.0	4531.0	31
19	$S+SO_2 \rightarrow SO+SO$	$5.88 \cdot 10^{12}$	0.0	9034.0	32
20	$S+S+M \rightarrow S_2+M$	$7.18 \cdot 10^{14}$	0.0	-407.0	33
21	$SO_2+O\rightarrow SO+O_2$	$5.00 \cdot 10^{12}$	0.0	19460.0	29
22	$H+HSO_2 \rightarrow H_2+SO_2$	$1.57 \cdot 10^{12}$	0.0	0.0	34
23	$OH+HSO_2 \rightarrow H_2O+SO_2$	$4.58 \cdot 10^{12}$	0.0	0.0	34
24	$SO_2+O+M \rightarrow SO_3+M$	$1.80 \cdot 10^{15}$	0.0	0.0	35
25	$SO_2+O\rightarrow SO_3$	3.68·10 ¹¹	0.0	1700	36
26	HO ₂ +SO ₂ →SO ₃ +OH	$5.36 \cdot 10^8$	0.0	0.0	37
27	H→0.5 H ₂	$7.94 \cdot 10^4$	0.0	0.0	
28	$OH \rightarrow 0.5 H_2 + 0.5 O_2$	$7.94 \cdot 10^4$	0.0	0.0	
29	O→0.5 O ₂	$7.94 \cdot 10^4$	0.0	0.0	
30	$SO_3 + SO \rightarrow 2SO_2$	$1.20 \cdot 10^7$	0.0	0.0	38

Набор основных элементарных реакций, характеризующих горение водорода с добавками диоксида серы

* $K = AT^{n}exp(-E/RT)$

*А, моль см с К; Е, кал/моль

Ускоряющее воздействие на развитие процесса в рассматриваемом блоке, наряду с основной реакцией разветвления цепей (3), обеспечивают также элементарные реакции (17) и (18).

Безусловно, набор элементарных реакций в рассматриваемом блоке можно расширить. Однако в то же время совокупность приведенных в табл. 1 реакций, как можно заключить из приведенного выше рассмотрения модели, достаточно полно может отражать суть анализируемого процесса. При относительно пониженных температурах особо заметное ускоряющее воздействие на развитие процесса может оказать реакция (3).

Результаты кинетического анализа и их обсуждение

Изучались смеси H₂:O₂:SO₂ двух составов – 2:5:1 и 4:1:1. Первая смесь, богатая кислородом, имитирует условия горения водорода на открытом воздухе. Расчеты осуществлялись в интервале температур, начиная от 350°C до 1500°C через каждые 50 или 100°C. Результаты расчетов, полученные при P = 1 атм, сведены в табл. 2 и 3 для смесей составов $H_2:O_2:SO_2 = 2:5:1$ и 4:1:1, соответственно. Расчетным путем определялось время – т, расхода 50% водорода. Среднюю скорость расхода водорода к этому моменту можно представить как отношение 50% израсходованного водорода – ΔH_2 ко времени – τ , расхода водорода: W_{cp} ~ ΔH₂/τ, т.е. скорость, как величину, пропорциональную 1/τ. Эта характеристика (1/т), как и само время т, позволяют судить о скорости горения рассматриваемых смесей при различных температурах. Величина $lg(1/\tau)$, как и сама величина $1/\tau$, будучи пропорциональной скорости расхода реагентов, в данном случае удобна при графическом построении зависимости скорости процесса от температуры (рис. 1 и 2). Исходя из этих соображений, в табл. 2 и 3 приводятся значения т и $lg(1/\tau)$ как параметры, характеризующие скорость процесса смесей, содержащих и не содержащих SO_2 при различных температурах.

Ингибирующее воздействие SO₂ для обеих смесей отлично видно начиная от 900°С и выше (табл. 2 и 3). При этих температурах в присутствии SO₂ τ расхода 50% водорода как для смеси, богатой кислородом (табл. 2), так и другой, богатой водородом (табл. 3), всегда больше, чем в случае смесей, не содержащих добавку SO₂. Например, при 900°С для смеси 2:5:1 без добавок SO₂ $\tau = 9.6 \cdot 10^{-6} c$, а для смеси, содержащей SO_2 , $\tau = 1.39 \cdot 10^{-5} c$ (табл. 2, строка 8). Эта разность существенно увеличивается, если из модели горения водород-кислородных смесей с добавками SO₂ изъяты реакции (17) и (18). При всех температурах, начиная от 350°C и выше, такое отличие во времени т расхода 50% водорода остается как для той, так и другой смеси (табл. 2 и 3). Реакция (17), как и реакция (3), является реакцией разветвления цепей. Однако, если реакция (3) имеет место с самого начала процесса, то реакция (17) начинает работать по мере развития процесса, начиная с того момента, когда в сопряженном процессе в результате химического превращения SO₂ появляются атомы серы. Такое разветвление усиливается по мере развития процесса во времени, усиливаясь по мере возрастания не только концентрации атомов серы, но и температуры. Реакция (18) должна оказывать такое же воздействие на развитие сопряженного процесса по мере превращения водород-кислородных смесей, что и реакция (17).



Рис. 1. Изменение интенсивности превращения водород-кислородной смеси состава $H_2:O_2:SO_2 = 2:5:1$ с повышением температуры процесса; P = 1 *атм*: 1 – реагирующей смеси, не содержащей SO_2 ; состав реагирующей смеси $H_2:O_2:SO_2 = 2:6:0; 2$ – реагирующей смеси, содержащей SO_2 ; состав реагирующей смеси $H_2:O_2:SO_2 = 2:5:1; 3$ – реагирующей смеси $H_2:O_2:SO_2 = 2:5:1; 3$ – реагирующей смеси, содержащей SO_2 ; состав реагирующей смеси, содержащей SO_2 ; состав реагирующей смеси, содержащей SO_2 ; состав реагирующей смеси $H_2:O_2:SO_2 = 2:5:1; 3$ – реагирующей смеси, содержащей SO_2 ; состав реагирующей смеси $H_2:O_2:SO_2 = 2:5:1; 3$ – реагирующей смеси, содержащей SO_2 ; состав реагирующей смеси $H_2:O_2:SO_2 = 2:5:1; 3$ – реагиру

Рис. 2. Изменение интенсивности превращения водород-кислородной смеси состава $H_2:O_2:SO_2 = 4:1:1$ с повышением температуры процесса; P = 1 *атм*: 1 – реагирующей смеси, не содержащей SO_2 ; состав реагирующей смеси $H_2:O_2:SO_2 = 4:2:0;$ 2 – реагирующей смеси, содержащей SO_2 ; состав реагирующей смеси, содержащей SO_2 ; состав реагирующей смеси $H_2:O_2:SO_2 = 4:1:1;$ 3 – реагирующей смеси, содержащей SO_2 ; состав реагирующей смеси $H_2:O_2:SO_2 = 4:1:1$, когда из модели процесса исключены элементарные реакции (17) и (18).

На рис. 1 и 2 графически представлены изменения времени расхода 50% водорода – τ , с повышением температуры для различных случаев: кр. 1 для реагирующей смеси без добавок SO₂, кр. 2 – с добавками SO₂ и кр. 3 – с добавками SO₂ при исключении из модели реакций (17) и (18). На этих рисунках на оси ординат отложена величина lg(1/ τ) при различных температурах в интервале 350-1500°С.

Таблица 2

N⁰		H ₂ :O ₂ :SO ₂ = 2:6:0 SO ₂ заменён на O ₂		$H_2:O_2:SO_2 = 2:5:1 c$ SO_2		$H_2:O_2:SO_2 = 2:5:1$	
	Т, <i>°</i> С					с SO ₂ без реакций	
						(17) и (18)	
		τ,c	$lg(1/\tau)$	τ,c	$lg(1/\tau)$	τ,c	$lg(1/\tau)$
1	350	$5.31 \cdot 10^{+4}$	-4.725	1.22•10 ⁻¹	+0.914	$2.16 \cdot 10^{+4}$	-4.334
2	400	$3.53 \cdot 10^{+3}$	-3.548	9.17•10 ⁻⁴	+3.038	$1.33 \cdot 10^{+3}$	-3.124
3	500	$1.19 \cdot 10^{+1}$	-1.076	$1.44 \cdot 10^{-4}$	+3.842	$1.58 \cdot 10^{+1}$	-1.199
4	550	$3.58 \cdot 10^{-1}$	+0.446	8.95•10 ⁻⁵	+4.048	$2.62 \cdot 10^{0}$	-0.418
5	600	$3.06 \cdot 10^{-4}$	+3.514	6.16•10 ⁻⁵	+4.210	5.09•10 ⁻¹	+0.293
6	700	4.32•10 ⁻⁵	+4.364	3.41•10 ⁻⁵	+4.467	3.05•10 ⁻²	+1.516
7	800	$2.11 \cdot 10^{-5}$	+4.675	$2.11 \cdot 10^{-5}$	+4.678	$2.16 \cdot 10^{-3}$	+2.666
8	900	9.60•10 ⁻⁶	+5.018	1.39•10 ⁻⁵	+4.857	1.06•10 ⁻⁴	+3.975
9	1000	5.83•10 ⁻⁶	+5.234	9.55•10 ⁻⁶	+5.020	2.39•10 ⁻⁵	+4.622
10	1100	$3.84 \cdot 10^{-6}$	+5.416	6.69•10 ⁻⁶	+5.175	1.13•10 ⁻⁵	+4.947
11	1200	$2.69 \cdot 10^{-6}$	+5.570	$4.74 \cdot 10^{-6}$	+5.324	6.44•10 ⁻⁶	+5.191
12	1500	1.16•10 ⁻⁶	+5.936	$1.78 \cdot 10^{-6}$	+5.750	1.92•10 ⁻⁶	+5.717

Время расхода 50% исходного водорода в процессе горения для реагирующей смеси состава H₂:O₂:SO₂=2:5:1 при P=1 *амм*

* (1/т) – величина, пропорциональная средней скорости процесса.

Таблица 3

N⁰		H ₂ :O ₂ :SO ₂ = 4:2:0 SO ₂ заменён на O ₂		$H_2:O_2:SO_2 = 4:1:1$ c SO ₂		$H_2:O_2:SO_2 = 4:1:1$	
	Т, ℃					с SO ₂ без реакций	
						(17) и (18)	
		τ, c	$lg(1/\tau)$	τ,c	$lg(1/\tau)$	τ,c	$lg(1/\tau)$
1	350	$4.37 \cdot 10^5$	-5.640	$7.00 \cdot 10^{-4}$	+3.155	$1.78 \bullet 10^{+5}$	-5.750
2	400	$3.16 \cdot 10^4$	-4.500	$3.30 \cdot 10^{-4}$	+3.481	$1.17 \cdot 10^{+4}$	-4.068
3	500	$3.52 \cdot 10^2$	-2.547	1.15•10 ⁻⁴	+3.939	$1.30 \cdot 10^{+2}$	-2.114
4	550	$3.41 \cdot 10^{1}$	-1.533	8.19•10 ⁻⁵	+4.086	$1.84 \bullet 10^{+1}$	-1.269
5	600	$2.42 \cdot 10^{-2}$	+1.616	6.17•10 ⁻⁵	+4.210	$2.56 \cdot 10^{+0}$	-0.408
6	650	$1.63 \cdot 10^{-4}$	+3.789	4.84•10 ⁻⁵	+4.315	3.68•10 ⁻¹	0.434
7	700	7.03•10 ⁻⁵	+4.153	3.90•10 ⁻⁵	+4.409	9.35•10 ⁻²	+1.029
8	800	$2.61 \cdot 10^{-5}$	+4.583	$2.70 \cdot 10^{-5}$	+4.569	9.10•10 ⁻³	+2.041
9	900	1.32•10 ⁻⁵	+4.879	1.95•10 ⁻⁵	+4.710	1.20•10 ⁻³	+2.921
10	1000	7.67•10 ⁻⁶	+5.115	$1.44 \cdot 10^{-5}$	+4.842	$2.07 \cdot 10^{-4}$	+3.684
11	1100	$4.90 \cdot 10^{-6}$	+5.310	1.06•10 ⁻⁵	+4.975	5.03•10 ⁻⁵	+4.298
12	1200	3.33•10 ⁻⁶	+5.478	7.65•10 ⁻⁶	+5.116	1.75•10 ⁻⁵	+4.757
13	1500	1.38•10-6	+5.860	$2.67 \cdot 10^{-6}$	+5.573	3.18•10 ⁻⁶	+5.498

Время расхода 50% исходного водорода в процессе горения для реагирующей смеси состава H₂:O₂:SO₂ = 4:1:1 при P = 1 *амм*

*(1/ т) – величина, пропорциональная средней скорости процесса.

Из данных табл. 2 и 3, а также рис. 1 и 2 отчетливо видно, что ускоряющее воздействие добавок SO₂ имеет место при температуре до 800°С включительно как для смесей $H_2:O_2:SO_2 = 2:5:1$, так и 4:1:1. В обоих случаях ингибирующее воздействие отчетливо видно при более повышенных температурах. При относительно низких температурах характер процесса определяется способностью водород-кислородных смесей самовоспламеняться. Здесь решающую роль играют реакции (3), (17) и (18) при наличии в реагирующей смеси добавок SO₂.

При повышенных температурах роль реакций (3) и (17) снижается, т.к. в этих условиях усиливается влияние других реакций – реакций с высокими энергиями активации.

Тормозящее воздействие на развитие процесса как с добавками, так и без добавок SO_2 , при всех температурах имеют тримолекулярные реакции гибели активных центров (5), (16) и (24).

Как известно, конкуренцией реакций (3) – разветвления цепей, и (5) – обрыва цепей в объеме определяется второй верхний предел самовоспламенения водород-кислородных смесей. При этом эффективность тримолекулярной реакции (5) определяется природой третьей частицы – М, в этой реакции, ее способностью отбирать выделяющуюся энергию образования радикала HO₂ при взаимодействии атома водорода с кислородом. Из трех частиц в самовоспламеняющейся смеси – молекул водорода и кислорода, а также молекул продукта реакции – молекул H₂O, наиболее эффективной третьей частицей М в реакции (5) является молекула воды. Ее активное участие в этой реакции усиливается по мере ее накопления в реагирующей смеси по ходу развития процесса самовоспламенения.

В проведенных расчетах (табл. 2 и 3) для частицы М применялась некоторая средняя величина эффективности. Для проверки влияния этого параметра на развитие процесса были выполнены дополнительные расчеты с максимальным значением сечения частицы М.

Как показали расчеты, при низких температурах (350-400°С) в результате торможения реакции окисления водорода в смесях, богатых кислородом (табл. 2) и водородом (табл. 3), время т превращения 50% водорода становится недостижимым. Иначе говоря, процесс оказывается заторможенным. Отсюда вывод: тримолекулярные реакции (5), (16) и (24) будут значительно усиливаться по мере возрастания степени превращения реагирующей смеси, т.е. по мере увеличения содержания воды (продукта превращения) в реагирующей системе. Таким образом, может сложиться ситуация, когда такое самозамедляющее воздействие может оказаться не менее существенным, чем тормозящее воздействие диоксида серы. Этот интересный вывод, следующий из данных оценочных расчетов, заслуживает внимания и может стать в дальнейшем предметом направленных исследований по выявлению факторов, отрицательно влияющих на процесс горения. Рассматриваемые в работах [1-5] реакции гибели активных центров (22) и (23) являются основной причиной тормозящего воздействия SO_2 на процесс горения. Исключения их из анализируемой модели не привели к результатам, которые должны были наблюдаться согласно этой версии. При этом процессы рассматриваемых составов $H_2:O_2:SO_2=2:5:1$ и 4:1:1 по анализируемой модели (табл. 1) не претерпевают каких-либо изменений. Оценки на основании данных по константам скорости этих реакций (табл. 1) и параметров процесса (состав, давление, температура) показывают, что радикалы ОН и атомы Н быстрее реагируют с исходным водородом и кислородом по реакциям (2) и (3), чем с промежуточно образующейся в процессе частицей HSO₂ по реакциям (22) и (23). Оценки показывают, что реакции (22) и (23) могут быть конкуренто-способными лишь при концентрациях частиц HSO₂, достигающих невероятно высоких величин – 10^{17} - 10^{18} *част./см*³.

Таким образом, тормозящее воздействие SO₂ на развитие процесса горения водорода может наблюдаться лишь при высоких температурах, а при пониженных температурах с добавками SO₂ в процессе горения реализуется сопряжённый процесс химического превращения SO₂ в SO₃. В частности, такое наблюдается при добавках SO₂ в процессы медленного горения метана и медленного горения водорода в области давлений и температур над вторым пределом самовоспламенения водородкислородных смесей. В этих случаях добавки SO₂ оказывают активизирующее воздействие на окислительный процесс, переводя пассивные пероксидные радикалы CH_3O_2 и HO_2 в активные радикалы CH_3O и OH, тем самым ускоряя процессы окисления метана [12,13] и медленного окисления водорода [14]. Более активное воздействие добавки SO₂ оказывают на процесс в режиме низкотемпературных пламен, обеспечивая глубокое химическое превращение SO₂ с образованием атомарной серы [15]. Следствием такого глубокого превращения SO₂ является также явление "прерывистых пламен", наблюдаемое в этих условиях.

ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԼԱՅՆ ՏԻՐՈԻՅԹՈԻՄ ՏՕ₂-Ի ՜ՎՎԵԼՈԻՄՆԵՐՈՎ ℍ₂–Օ₂ ԽԱՌՆՈԻՐԴՆԵՐԻ ԱՅՐՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՎԵՐԼՈԻԾՈԻԹՅՈԻՆ

Ա. Ղ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ, Է. Մ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ, Մ. Ա. ԷՎԻՆՅԱՆ և Ղ. Գ. ՂԱԿՈԲՅԱՆ

Ծծմբի երկօքսիդը` SO₂ գաղը, прը մեծ քանակներով առաջանում է մետալուրդիական արտադրու Бյուններում, ինչպես նաև ջերմային կայաններում տեղի ունեցող այրման պրոցեսներում և պարունակվում է նաև մենոլորտ արտանետվող գաղերում, ստեղծելով մեծ էկոլոդիական խնդիրներ: Մի չարք աչխատանքներում նչվում է, որ SO₂-ը ունի նաև այրման պրոցեսները դանդաղեցնող աղդեցու Յյուն: Այդ գաղի վնասադերծման և նրա կորգման ուղղու Бյամբ Հետազոտու Бյունները դարգանում են տարբեր գիտական կենտրոններում: Մեծ ուչադրու Бյուն է դարձվում կատալիտիկ եղանակով SO₂ գաղից Համաձայն 4H+SO₂→S+2H₂O ռեակցիայի տարրական S-ի ստացմանը: Ներկա աչխատան.քում ջերմաստիճանային լայն տիրույԹում (350-1500°С) իրականացվել է so₂ գազի Հավելումներ պարունակող ջրածնի այրման պրոցեսի Թվային կինետիկական վերլուծու-Թյուն:

Անալիգը իրականացվել է Հենվելով արադուԹյան Հաստատունի Հավաստի արժեջներ ունեցող Հնարավոր 30 Հիմնական ռեակցիաների մոդելի վրա: Քննարկվել են Հետևյալ բաղադրուԹյան ռեակցիոն խառնուրդները` $H_2:O_2:SO_2 = 1:5:1$ և 4:1:1. P = 1 մեն ճնչման պայմաններում: Ցույց է տրված, որ SO_2 -ը պրոցեսի վրա ունի տարբեր ազդեցու-Թյուն ջերմաստիճանային տարբեր տիրույԹներում: Հաչվարկները լիակատար Համապատասխանում են SO_2 գազից նախկինում էջսպերիմենտալ եղանակով այրման պրոցեսներում ստացված SO_2 գազի ջիմիական փոխարկումների փաստացի տվյալների Հետ: Հաչվարկները Թույլ են տվել ի Հայտ բերել ջննարկվող այրման պրոցեսում եռմոլեկուլյար էլեմենտար ռեակցիաների կարևոր դերը:

KINETIC ANALYSIS OF THE COMBUSTION PROCESS OF HYDROGEN-OXYGEN MIXTURES CONTAINING SO₂ ADDITIVES IN A WIDE TEMPERATURE RANGE

A. A. MANTASHYAN, E. M. MAKARYAN, M. A. EVINYAN and H. G. HAKOBYAN

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

Sulfur dioxide is the gas that is produced in greatest quantities in metallurgical industries and in the combustion processes in thermal plants with exhaust gases from these plants and is released into the atmosphere and creates a big environmental problem. In a number of works it has been established that SO₂ also has a slowing effect on combustion processes. Research aimed at developing the utilization of this gas is being intensively developed in various research centers. At the same time, much attention is paid to the catalytic conversion of SO₂ to elemental sulfur by the reaction $4H_2 + SO_2 \rightarrow S + 2H_2O$.

In this work a numerical kinetic analysis of the process of hydrogen combustion with the addition of SO_2 gas was carried out in a wide temperature range 350-1500°C. The analysis was carried out on the basis of a process model covering 30 basic possible elementary reactions for which reliable data on the rate constant exist. The reaction mixtures of the compositions $H_2:O_2:O_2=1:5:1$ and 4:1:1 at a pressure of 1 atm were analyzed.

It was found that SO_2 had a diverse effect on the combustion process in the analyzed temperature range. The calculations are consistent with previously experimentally established facts on the chemical conversion of SO_2 during combustion. The important role of trimolecular elementary reactions in the development of the process is revealed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Fenimore C.P., Jones G.W. // Journal of Physical Chemistry, 1965, v. 69, №10, p. 3593.
- [2] Durie R.A., Smith M.Y., Johnson G.M. // Combustion and Flame, 1971, v. 17, №2, p. 197.
- [3] Kallend A.S. // Combustion and Flame, 1972, v.19, №2, p. 227.
- [4] Smith O.J., Wong S.N., Tseregounis, Westbrook, S.K. // Combust. Sci. Technol., 1983, v. 30, p. 241.
- [5] Rasmusen G.L., Glarborg P., Marshall P. Proc. // Combustion Institute, 2007, v. 31, p. 339.
- [6] Gimenez-Lopez J., Martinez M., Millera A., Bilbao R., Alzueta M.U. // Combustion and Flame, 2011, v. 158, p. 48.
- [7] Tianli Zhu, Andreas Draher, Maria Flytzani-Stephanopoulos. // Applied Catalysis B: Environmetal, 1999, v. 21, p. 103.
- [8] Sang Cheol Paik, Hyuk Kim, Jong Shik Chung. // Catalysis Today, 1997, v. 38, №2, p. 1931.
- [9] Gi Bo Han, No-Kuk Park, Suk Hoon Yoon, Tul Jin Lee and Gui Young Han. // Ind. Eng. Chem. Res., 2008, v. 47(14), p. 4658.
- [10] Gi Bo Han, No Kuk Park, Tel Jin Lee. // Industrial and Engineering Chemistry Research, 2009, v. 40 (23), p. 10307.
- [11] Atsushi Ishiguro, Xu Lio, Takayuki Nakajima, Yasno Wakatsuki // Journal of Catalysis, 2002, v. 206, №1, p. 159.
- [12] Mantashyan A.A., Wang H., Avetisyan A.M., Makaryan E.M. // Chem. Journal of Armenia, 2006, v. 59, №4, p. 9.
- [13] Манташян А.А. // Химическая физика, 2007, т. 26, №11, с. 26.
- [14] Манташян А.А., Микаелян А.Ж. // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №1, с. 3.
- [15] Манташян А.А. // Физика горения и взрыва, 2016, т. 52, №2, с. 3.
- [16] Манташян А.А., Макарян Э.М., Аракелян Л.С. // Физика горения и взрыва, 2019, т. 55, №2, с. 3 [Explosion, and Shock Waves, 2019, v. 55, №2, р. 125].
- [17] Lutz A.E., Kee R.J., Miller J.A. / Sandia National Laboratory Rep. SAND-87-8248. Available at http://www.osti.gov/scitech/biblio/5371815.
- [18] Semenov N. // Acta Physicochim. U.R.S.S., 1945, v. 20, p. 291.
- [19] Baulch D.L., Drysdale D.D., Horne D.G. // Symp. Int. Combust. Proc., 1973, v. 14, p. 107.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] Pirraglia A.N., Michael J.V., Sutherland J.W., Klemm R.B. // J.Phys. Chem., 1989, v. 93, p. 282.
- [23] Warnatz J. / Combustion Chemistry, ed. W.C. Gardiner, Jr., pub. Springer-Verlag, NY, 1984, p. 197.
- [24] Blitz M.A., Hughes K.J., Pilling M.J., Robertson S.H. // J. Phys. Chem. A, 2006, v. 110, p. 2996.
- [25] 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.
- [26] 26. Goumri A., Rocha J.-D.R., Laakso D., Smith C.E., Marshall P. // J. Phys. Chem. A, 1999, v. 103, p. 11328.
- [27] Schofield K. // J.Phys. Chem. Ref. Data, 1973, v. 2, p. 25.
- [28] Lu C.W., Wu Y.J., Lee Y.P., Zhu R.S., Lin M.C. // J. Phys. Chem. A, 2003, v. 107, p. 11020.
- [29] Singleton D.L., Cvetanovic R.J. // J. Phys. Chem. Ref. Data, 1988, v. 17, p. 1377.
- [30] Lu C.W., Wu Y.J., Lee Y.P., Zhu R.S., Lin M.C. // J. Chem. Phys., 2004, v. 121, p. 8271.

- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] Du S.Y., Francisco J.S., Shepler B.C., Peterson K.A. // J. Chem. Phys., 2008, v. 128, p. 204306.
- [34] Durie R.A., Johnson G.M., Smith M.Y. // Combust. Flame, 1971, v. 17, p. 197.
- [35] Yilmaz A., Hindiyarti L., Jensen A.D., Glarborg P., Marshall P. // J. Phys. Chem. A, 2006, v. 110, p. 6654.
- [36] Naidoo J., Goumri A., Marshall P. // Proc. Combust. Inst., 2005, v. 30, p. 1219.
- [37] Payne W.A., Stief L.J., Davis D.D. // J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 761.
- [38] Chung, K., Calvert, J.G., Bottenheim, J.W. // Int. J. Chem. Kinet., 1975, v. 7, p. 161.