

УДК 541.124.7:518.5

ВЛИЯНИЕ SO₂ НА ЦЕПНУЮ РЕАКЦИЮ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА. «ПРЕРЫВИСТЫЕ ПЛАМЕНА»

А. А. Манташян, Э. М. Макарян, А. М. Аветисян, А. А. Арутюнян,
Г. М. Геворгян

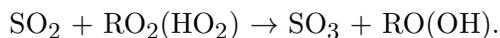
Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна НАН РА, 0014 Ереван, Республика Армения
adolph@ichph.sci.am

Изучено влияние SO₂ на цепную реакцию окисления водорода в области самовоспламенения ($T = 470 \div 510$ °С и $p < 200$ Торр). В отсутствие добавок SO₂ в проточных условиях процесс протекает в режиме низкотемпературного пламени с характерным светлоголубым свечением. В присутствии добавок сернистый газ SO₂ превращается в элементарную серу и наблюдается новое явление. При малом времени контакта (меньше 4 ÷ 5 с) процесс переходит в режим «прерывистых пламен». Изучены зависимости частоты и интенсивности световых вспышек от давления, температуры и времени контакта. Дана интерпретация наблюдаемого явления.

Ключевые слова: самовоспламенение водорода, прерывистое пламя, цепные реакции, сернистый газ.

ВВЕДЕНИЕ

Влиянию сернистого газа (SO₂) на процессы горения посвящен ряд работ [1–13]. Установлено, что SO₂, как правило, тормозит развитие этих процессов. Добавки SO₂ сужают область самовоспламенения водородокислородных смесей, снижая верхний предел по давлению [2]. Вместе с тем в работах [9, 10] отмечено и промотирующее воздействие добавок SO₂, например, на процесс окисления СО. Промотирующее воздействие SO₂ на окислительные процессы наблюдалось и при исследовании влияния добавок SO₂ на цепные реакции медленного окисления метана и пропана [14–16], а также медленного окисления водорода при давлениях над вторым пределом самовоспламенения [17]. В этих окислительных процессах в наибольших концентрациях накапливаются пероксидные радикалы. При окислении углеводородов образуются алкилпероксидные радикалы RO₂ (CH₃O₂, C₃H₇O₂) и радикалы HO₂, при окислении водорода — радикалы HO₂. Пероксидные радикалы RO₂ и HO₂, частицы со свободной валентностью на кислороде, окисляют SO₂ в SO₃ по реакции



При этом более активные радикалы RO (CH₃O, C₃H₇O) и OH включаются в цепной процесс,

усиливая развитие цепей, промотируя окислительный процесс в целом.

В области самовоспламенения водородокислородных смесей, когда ведущими активными центрами являются не радикалы HO₂, а более активные частицы — атомы водорода и кислорода (H, O), а также радикалы OH, в проточных условиях водородокислородные смеси без добавок SO₂ реагируют в режиме низкотемпературных цепных пламен. Иная картина наблюдается в случае окисления водорода в присутствии добавок SO₂ при тех же температурах, но при давлении реагирующей смеси ниже второго предела. В этом случае при малых временах контакта, от 0.5 до 3 ÷ 4 с, наблюдается новое явление: процесс протекает в режиме «прерывистых пламен» (как они названы в работах [18, 19]). При этом SO₂ подвергается интенсивному химическому превращению с образованием элементарной серы S.

В настоящей работе процесс окисления водорода при добавке SO₂ в смеси изучался как в статических, так и в проточных условиях, в режиме «прерывистых пламен». Применялась специально разработанная методика регистрации светоизлучения, сопровождающего «прерывистые пламена» и самовоспламенение реагирующей смеси в статических условиях. Методика позволяет получать данные по интенсивности и частоте световых вспышек, а также по динамике развития отдельных вспышек, которыми сопровождается хими-

ческое превращение во взрывном процессе как в режиме «прерывистых пламен», так и в режиме самовоспламенения реагирующих смесей в статических условиях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводили на вакуумной проточной установке в двух разных цилиндрических реакторах, выполненных из кварцевого стекла, объемом $V_1 = 1120 \text{ см}^3$ ($d_1 = 8 \text{ см}$, $l_1 = 23 \text{ см}$) и $V_2 = 1250 \text{ см}^3$ ($d_2 = 9.4 \text{ см}$, $l_2 = 18.4 \text{ см}$).

Смеси реагирующих газов готовили в стеклянных баллонах, присоединенных к общему коллектору, откуда они 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, чтобы исключить попадание в реактор излучения нагретой металлической поверхности печи. В боковой стенке печи второго реактора ($V_2 = 1250 \text{ см}^3$) имелось 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-окуляра со светочувствительным приемником для регистрации световых вспышек. Световое излучение от «прерывистых пламен», характеризующее определенной интенсивностью I и частотой ν , от приемника через блок-преобразователь сигналов поступало на записывающее потенциометрическое устройство или в компьютер.

Скорость продвижения ленты, на которую потенциометрическим устройством записывались сигналы, можно было менять и иметь записи пиков с различным разрешением по частоте. Запись сигналов на компьютер также проводилась в координатах «интенсивность излучения — время». Время (ось абсцисс) регистрировалось в компьютере в виде бегущей строки и фиксировалось от начала вспышки до ее затухания с точностью до миллисекунд. Записанные таким образом сигналы с высоким временным разрешением характеризуют развитие световых вспышек, отражая динамику

химического превращения реагирующей системы во взрывном режиме.

Опыты проводили со смесями, богатыми водородом, с различным содержанием сернистого газа. Доля водорода во всех смесях поддерживалась постоянной. Реагирующие смеси содержали также азот. При варьировании содержания SO_2 содержание азота изменялось так, что сумма парциальных давлений этих двух компонентов оставалась постоянной. Отметим, что в работе [19] в этих целях вместо азота применялся углекислый газ CO_2 . Было показано, что эта замена никак не отражается на изучаемых характеристиках «прерывистых пламен».

Исследовались смеси состава $\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 10 : 1 : 1.5$; $\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2 : \text{N}_2 = 10 : 1 : 0.5 : 1$; $\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2 : \text{N}_2 = 10 : 1 : 1 : 0.5$. Процесс подробно изучался при температурах $T = 470$, 490 и $510 \text{ }^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование «прерывистых пламен» вначале проводилось в реакторе объемом $V_1 = 1120 \text{ см}^3$, снабженном смотровым окном, вмонтированным в электронагревательное устройство (печь) с торцевой стороны. При повышенных скоростях потока реагирующих газов с ростом давления в реакторе начиная с $p = 10 \div 25$ Торр наблюдались последовательные световые вспышки, появляющиеся с определенной частотой. По мере дальнейшего повышения давления частота вспышек уменьшается, а их скорость увеличивается, при $p > 80$ Торр вспышки прекращаются. При каждом значении давления и постоянном времени контакта (τ_k) устанавливается определенный режим последовательных вспышек с определенной частотой и интенсивностью светоизлучения. На рис. 1 и 2 приведены зарегистрированные на потенциометре данные, полученные при разных давлениях и температурах. Как видно из рис. 1, повышение давления приводит к возрастанию интенсивности I световых вспышек и уменьшению их частоты ν . С повышением температуры при постоянном давлении частота вспышек увеличивается, однако уменьшается их интенсивность (рис. 2). Изменение этих параметров по мере изменения давления при $T = 490 \text{ }^\circ\text{C}$ представлено на рис. 3. Такие же зависимости получены и при $T = 470$ и $510 \text{ }^\circ\text{C}$. Во всех случаях с повышением давления в ре-

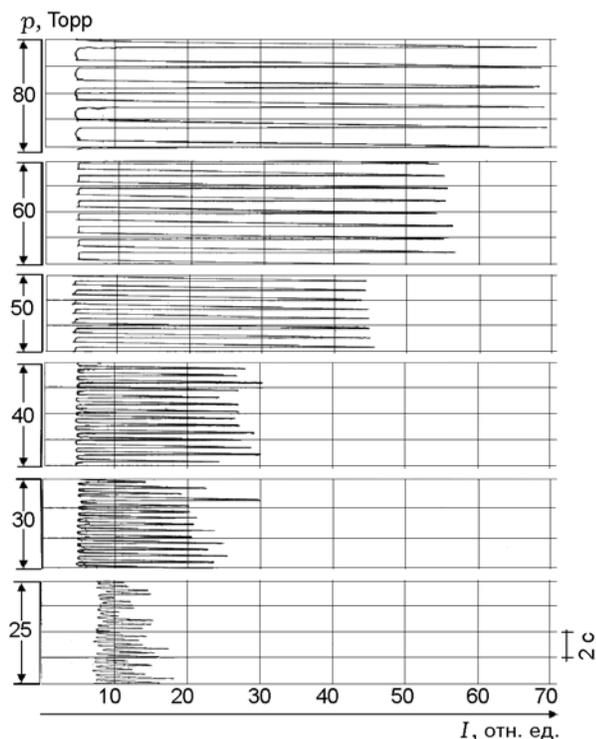


Рис. 1. Излучение «прерывистых пламен» при различных давлениях:

потенциометрическая регистрация интенсивности и частоты излучения; $T = 490\text{ }^\circ\text{C}$; состав реагирующей смеси — $\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2 : \text{N}_2 = 10 : 1 : 1 : 0.5$

акторе увеличивалась интенсивность световых вспышек и уменьшалась их частота.

При всех температурах режим «прерывистых пламен» наблюдается при малых временах контакта. Предельное время контакта, при котором этот режим перестает существовать, зависит от температуры (рис. 4), с ее повышением время сокращается от $\tau_k \approx 4.5\text{ с}$ при $T = 470\text{ }^\circ\text{C}$ до $\tau_k \approx 1.5\text{ с}$ при $T = 510\text{ }^\circ\text{C}$. Понижение давления при постоянной температуре также приводит к уменьшению предельного времени контакта, при котором «прерывистые пламена» перестают существовать. Для наглядности на рис. 4 приведены данные, полученные при $T = 490\text{ }^\circ\text{C}$ и $p = 80, 70, 60\text{ Торр}$.

Для визуального наблюдения за «прерывистыми пламенами» по всему объему реактора был изготовлен второй реактор ($V_2 = 1250\text{ см}^3$) с боковым смотровым окном во всю его длину. Наблюдения с бокового окна позволили проследить процесс цепного окисления в водородокислородных смесях, содержащих и не содержащих SO_2 . Светоприемник, установлен-

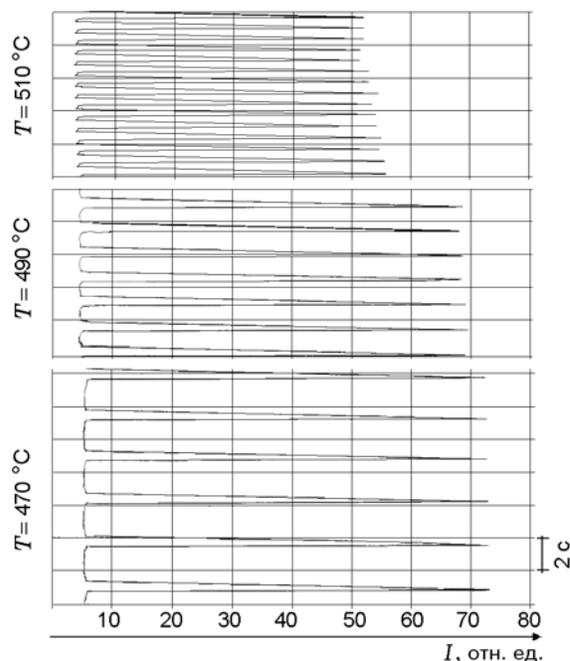


Рис. 2. Излучение «прерывистых пламен» при $T = 470, 490$ и $510\text{ }^\circ\text{C}$:

потенциометрическая регистрация интенсивности и частоты излучения; $p = 80\text{ Торр}$; состав реагирующей смеси — $\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2 : \text{N}_2 = 10 : 1 : 1 : 0.5$

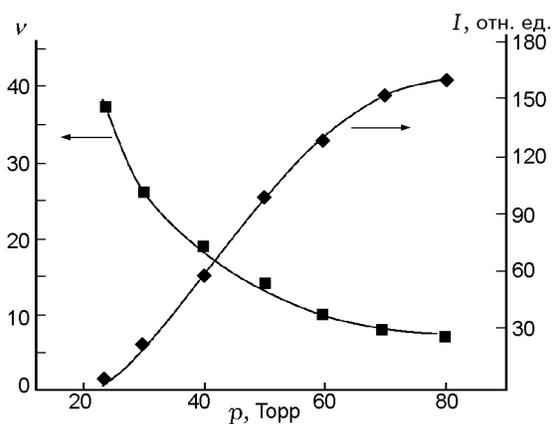


Рис. 3. Зависимость интенсивности и частоты излучения (число вспышек за 10 с) от давления:

$T = 490\text{ }^\circ\text{C}$, состав реагирующей смеси — $\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2 : \text{N}_2 = 10 : 1 : 1 : 0.5$

ный с торца реактора, в этом случае подключался также к компьютеру. Компьютерная запись сигналов излучения позволяла иметь отдельные пики сигнала в развернутом по координатам виде и определять время процесса излучения от начала до конца.

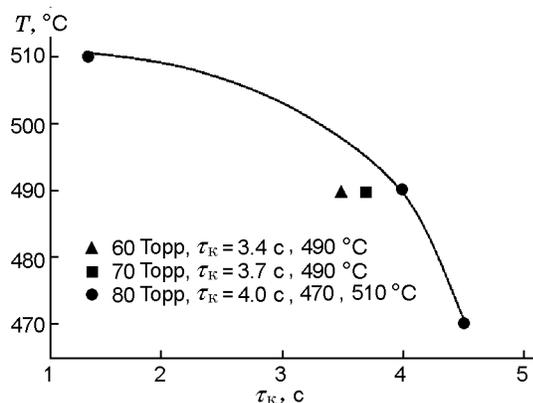


Рис. 4. Зависимость от температуры предельного времени контакта, при котором перестают существовать «прерывистые пламена»

Смеси, не содержащие SO_2 , при напуске в реактор начинают реагировать в режиме пламени, характеризуемом светлоголубым излучением во всем интервале давления, определяющего область цепного самовоспламенения, и в широком диапазоне времени контакта. Процесс начинается при $p = 2 \div 3$ Торр, и по мере повышения давления в реакторе увеличивается яркость свечения.

Смеси с добавками SO_2 при $p \leq 10$ Торр и $T = 470$ °C, а также при $p \approx 15, 20$ Торр и $T = 490, 510$ °C реагируют со слабым красноватым свечением, которое хорошо видно при затемнении помещения. Выше этих давлений начинаются «прерывистые пламена». С повышением давления увеличивается интенсивность световых вспышек, а цвет пламени в этом режиме приобретает голубоватый оттенок и становится ближе к цвету пламени реагирующей смеси без добавок SO_2 . «Прерывистое пламя» — вспышка — охватывает весь объем реактора, и трудно определить, возникает оно в начале реактора или в середине, а затем распространяется по всему объему, либо же весь объем вспыхивает одновременно. Наивысшее давление, при котором прекращается режим «прерывистых пламен», в данном реакторе ниже, чем в первом реакторе (с меньшим объемом): $p = 40 \div 50$ Торр вместо $p = 80$ Торр. При дальнейшем повышении давления процесс сопровождается красноватым свечением, но более интенсивным, чем при давлении меньше нижнего предела появления «прерывистых пламен» $p = 10$ Торр. Вся картина изменения свечения в реакторе с повышением давления, включая

режим «прерывистых пламен», хорошо прослеживается в видеосъемках, сделанных при различных температурах процесса.

На рис. 5 приведена компьютерная запись световых вспышек при $T = 470$ °C, $p = 40$ Торр для смеси $\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2 : \text{N}_2 = 10 : 1 : 1 : 0.5$ при времени контакта $\tau_k = 0.8$ и 3.2 с. С увеличением времени контакта уменьшается частота вспышек, т. е. увеличивается время между последовательными вспышками.

Фиксированные компьютером отдельные пики световых вспышек можно представить в развернутом по координатам виде. Это позволяет иметь наглядную картину развития излучения во времени. Данные, полученные для различных составов реагирующей смеси при различных условиях эксперимента, в том числе в статических условиях, позволяют судить о влиянии параметров процесса на динамику световых вспышек. На рис. 6 показаны пики интенсивности вспышек для двух смесей, содержащей и не содержащей SO_2 , полученные при $T = 470$ °C в статических условиях. Интенсивность световой вспышки пропорциональна давлению реагирующей смеси, при котором проводилась запись вспышек. Период от начала вспышки $\tau_{\text{нач}}$ до достижения максимума свечения τ_{max} , очевидно, характеризует время развития цепного воспламенения:

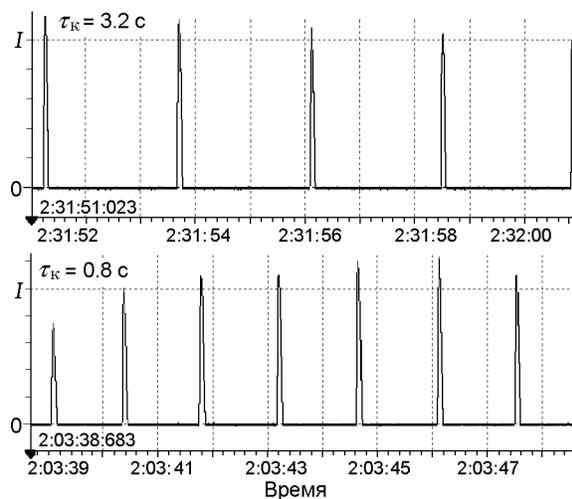


Рис. 5. Компьютерно-цифровая регистрация световых вспышек «прерывистых пламен» при различных временах контакта:

$T = 470$ °C, $p = 35$ Торр; состав реагирующей смеси — $\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2 : \text{N}_2 = 10 : 1 : 1 : 0.5$; масштаб времени: одно деление — 0.2 с

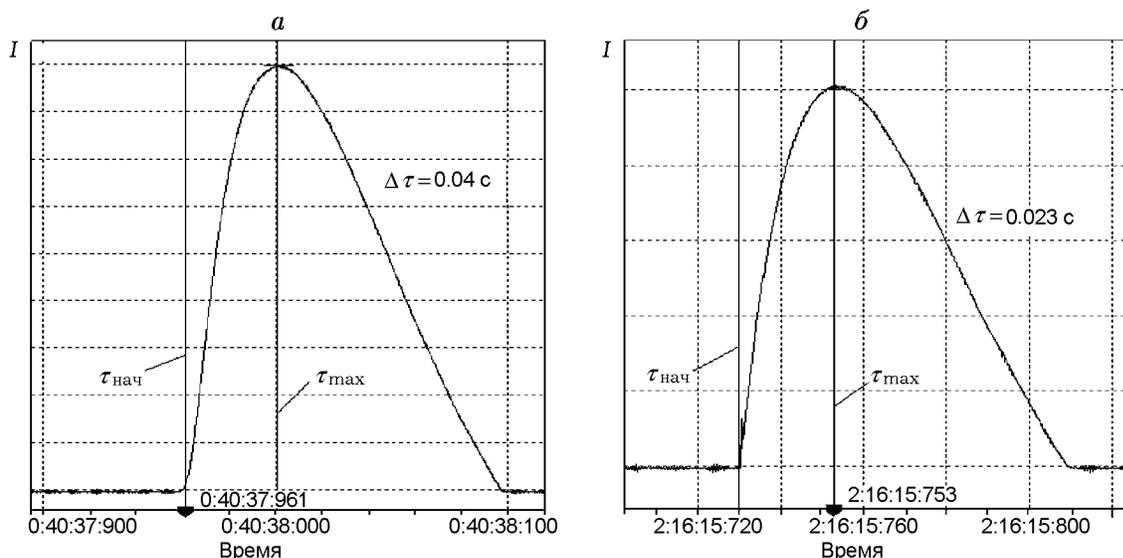


Рис. 6. Компьютерно-цифровая регистрация сигнала световых вспышек в развернутом по координатам виде, полученная в статических условиях для смесей, содержащей и не содержащей SO₂:

$T = 470\text{ }^{\circ}\text{C}$; состав реагирующих смесей: *a* — H₂:O₂:N₂ = 10:1:1.5, *б* — H₂:O₂:SO₂:N₂ = 10:1:1:0.5; $p = 2 \div 3$ Торр

Время развития световых вспышек в смесях различных составов, реагирующих в статических и проточных условиях

Режим	Состав реагирующей смеси	I , отн. ед.	$\Delta\tau = \tau_{\text{мах}} - \tau_{\text{нач}}$, с	$\Delta\tau_{\text{средн}}$, с
Статический	H ₂ :O ₂ :N ₂ = 10:1:1.5	0.28	0.045	0.038
		0.28	0.041	
		1.141	0.03	
	H ₂ :O ₂ :SO ₂ :N ₂ = 10:1:1:0.5	1.01	0.024	0.045
		3.9	0.055	
		5.8	0.057	
H ₂ :O ₂ :SO ₂ :N ₂ = 10:1:0.5:1	0.45	0.051	0.05	
	1.73	0.05		
	1.75	0.05		
Проточный	H ₂ :O ₂ :SO ₂ :N ₂ = 10:1:1:0.5	0.077	0.027	0.027
		0.41	0.027	
		2.14	0.028	
	H ₂ :O ₂ :SO ₂ :N ₂ = 10:1:0.5:1	0.153	0.04	0.043
		0.234	0.045	
		0.65	0.045	

Примечание. Измерения проводились в диапазоне давления от 2 ÷ 3 до 30 Торр, $T = 470\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$\Delta\tau = \tau_{\text{мах}} - \tau_{\text{нач}}$. Ошибка в определении этого времени задается точностью определения моментов начала излучения и достижения максимума его интенсивности. Время развития световых вспышек, очевидно, отражает время воспламенения.

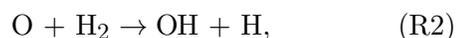
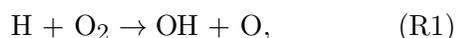
Значения $\Delta\tau$, полученные в режиме «пре-

рывистых пламен» для смесей с разным содержанием SO₂, а также в статических условиях для смесей, содержащей и не содержащей SO₂, представлены в таблице. Наибольший разброс данных по $\Delta\tau$ наблюдается в статических условиях. При этом во всех случаях одинаковые значения $\Delta\tau$ получены при различ-

ной интенсивности излучения, т. е. при воспламенении разных количеств реагирующей смеси, напускаемой в реактор. Отсюда можно заключить, что время цепного воспламенения $\Delta\tau$ заметно не меняется при небольших вариациях давления исходной смеси в реакторе.

Таким образом, совокупность приведенных экспериментальных данных по развитию процесса воспламенения реагирующих смесей с добавками и без добавок SO_2 , полученных как в режиме «прерывистых пламен», так и в статических условиях, свидетельствует об отсутствии заметного ингибирующего влияния SO_2 на процесс.

Согласно уравнению Семенова $W = N \exp(\varphi t)$ [20] скорость цепного процесса самовоспламенения определяется фактором разветвления φ . Следовательно, время изменения скорости в e раз должно быть обратно пропорционально фактору разветвления: $t = 1/\varphi$. Развитие цепного разветвленного процесса самовоспламенения водородокислородных смесей включает в себя следующие основные элементарные стадии:



Фактор разветвления φ должен определяться разностью скоростей реакций (R1) и (R4), следовательно,

$$\varphi = K_1(\text{O}_2) - K_4,$$

где K_1 и K_4 — константы скоростей элементарных реакций (R1) и (R4) соответственно. От опыта к опыту длительность процесса может изменяться только из-за изменения K_4 , т. е. зависит от состояния стенок, на которых происходит обрыв цепей.

Измерение времени развития цепного самовоспламенения при различных условиях в режиме «прерывистых пламен» по пикам, зафиксированным компьютером, показало, что записанные подряд вспышки мало отличаются по $\Delta\tau$ (см. таблицу). Колебания составляют $\Delta\tau = 0.005 \div 0.01$ с при абсолютных значениях в разных опытах в разные дни $\Delta\tau = 0.03 \div 0.04$ с.

Более существенно различаются времена самовоспламенения $\Delta\tau$, измеренные в статических условиях в опытах, проводимых через разные промежутки времени. Очевидно, за это время может измениться состояние поверхности — ее активность в захвате атомов водорода. В результате разброс абсолютных значений $\Delta\tau$ в статических условиях составил $0.025 \div 0.06$ с.

Вышеприведенные времена вспышек, зарегистрированные в непрерывном режиме «прерывистых пламен», попадают в начало этого интервала и характеризуются меньшим разбросом.

Существенное влияние на время самовоспламенения может оказывать обрыв цепей с участием SO_2 . Кинетический анализ модели самовоспламенения на основе реакций (R1)–(R4) при решении дифференциальных уравнений по активным центрам O и OH в квазистационарном приближении для ведущего активного центра — атома водорода приводит к уравнению

$$\frac{d(\text{H})}{dt} = W_0 + 2K_1(\text{H})(\text{O}_2) - K_4(\text{H}), \quad (1)$$

где W_0 — скорость зарождения цепей.

Если считать, что обрыв цепей в случае добавок SO_2 происходит в объеме также по реакции



и малоактивная частица HSO_2 не участвует в развитии процесса, т. е. если дополнить модель (R1)–(R4) реакцией (R5), то уравнение (1) примет вид

$$\frac{d(\text{H})}{dt} = W_0 + 2K_1(\text{H})(\text{O}_2) - K_4(\text{H}) - K_5(\text{H})(\text{SO}_2). \quad (2)$$

Теперь фактор разветвления φ в уравнении Семенова будет включать в себя также обрыв цепей в объеме:

$$\varphi = K_1(\text{O}_2) - K_4 - K_5(\text{SO}_2).$$

При соизмеримости констант $K_5(\text{SO}_2)$ и K_4 и, тем более, при $K_5(\text{SO}_2) > K_4$, время самовоспламенения $\Delta\tau$ зависит от концентрации SO_2 в реагирующей смеси. Для смесей с разным содержанием SO_2 — $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2 = 10:1:1:0.5$ и $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2 = 10:1:0.5:1$ —

эти времена равны $\Delta\tau_1 = 0.02 \div 0.03$ с и $\Delta\tau_2 = 0.04 \div 0.05$ с соответственно. Разброс значений возник, очевидно, по уже отмеченным выше причинам, а не вследствие изменения концентрации SO_2 . Отметим, что эксперименты были проведены в разные дни, поэтому времена $\Delta\tau$ могут отличаться также в силу изменения состояния стенок за этот промежуток времени. Вследствие уменьшения содержания SO_2 его ингибирующий эффект должен был уменьшаться, а не расти.

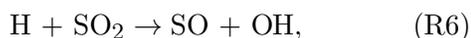
В целом результаты по оценке времени самовоспламенения смесей, содержащих и не содержащих SO_2 , не свидетельствуют в пользу предположения о существенном ингибирующем влиянии реакции (R5) на самовоспламенение, так как значения $\Delta\tau$, измеренные в разных условиях для разных смесей, остаются практически неизменными. Однако почти во всех работах по изучению влияния диоксида серы на процессы горения реакция (R5) и тримолекулярная реакция



так или иначе рассматриваются как реакции гибели активных центров. Предполагается, что далее HSO_2 при взаимодействии с активными центрами (H или OH) отдаст атом водорода, в результате образуются валентно-насыщенные молекулы H_2 и H_2O , что обеспечит рекомбинацию атомов и радикалов. При этом SO_2 не изменится.

В нашем же случае SO_2 подвергается интенсивному превращению с образованием элементарной серы, которая выносится газовым потоком из реактора и оседает в ловушке, что было показано в работе [18]. Это, очевидно, связано с взаимодействием диоксида серы с атомарным водородом, образующимся в режиме цепного пламени в наибольших концентрациях, достигающих $\approx 10^{15}$ частиц/см³.

Атомы водорода могут отрывать атом кислорода от молекулы SO_2 :



а затем по реакции



приводить к образованию элементарной серы.

Реакция (R6) рассматривалась и другими авторами. Например, в работе [9] предполагалось, что такая реакция ускоряет воздействие

SO_2 на процесс окисления монооксида углерода, поскольку образующийся в этой реакции SO может прореагировать с O_2 , окисляясь до SO_2 с образованием атома кислорода O — бирадикала, способного разветвлять цепи.

Если судить о реакции (R6) по тепловому эффекту, то она эндотермична ($\Delta H_6 = 29.35$ ккал/моль [21]) и, очевидно, должна протекать с высокой энергией активации. Например, реакция (R1) атома водорода с кислородом, ответственная за разветвление цепей, менее эндотермична ($\Delta H_1 = 16$ ккал/моль) и протекает с энергией активации, равной эндотермике реакции, $E_1 = 16$ ккал/моль.

Экспериментально определенных данных по энергии активации для реакции (R6) в литературе нет. Однако в работе [22] приведена теоретически рассчитанная константа скорости этой реакции

$$K_6 = 1.12 \cdot 10^{-2} (T^{-2.22}) \exp(-15467/T)$$

$$[\text{см}^3/(\text{частица} \cdot \text{с})]$$

с энергией активации $E_6 = 30.934$ ккал/моль, которая близка к эндотермике реакции, как и в случае реакции (R1). Судя по этим данным, реакция (R6) должна сильно уступать реакции (R1). Тем не менее она, вероятно, ответственна за образование серы, которое наблюдается в нашем эксперименте. Вслед за ней, очевидно, может протекать и реакция (R7). Она менее эндотермична, чем реакция (R6), и характеризуется тепловым эффектом $\Delta H_{298} = 22.43$ ккал/моль [21].

Включение реакций (R6) и (R7) в общую модель окисления водорода не изменяет кинетическое уравнение (1), так как наряду с реакциями (R2) и (R3) они также являются реакциями продолжения цепи. 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 (R6) и (R7) расходуются атомы водорода, процесс в целом, тем не менее, не замедляется. Время развития цепного самовоспламенения по-прежнему определяется только разностью скоростей разветвления и обрыва цепей.

Вместе с тем следует обратить внимание на то, что восстановление серы из ее диоксида по реакциям (R6) и (R7) сопряжено с дополнительным расходом исходных реагентов,

как водорода, так и кислорода. Образующиеся в этих реакциях гидроксильные радикалы приводят к образованию атомов водорода, и в результате цикл реакций (R1)–(R4) повторяется. Вследствие этого сопряженный процесс восстановления серы из диоксида связан с дополнительным расходом реагентов в основной реакции, в частности кислорода. Критическая концентрация кислорода, необходимая для самовоспламенения, как известно, определяется условием равенства скоростей разветвления и обрыва цепей: $V_1 = V_4$ или $K_1(\text{H})(\text{O}_2) = K_4(\text{H})$, откуда

$$[\text{O}_2]_{cr} = K_4/K_1. \quad (3)$$

По ходу поступления реагирующей смеси в реактор достигается критическая концентрация кислорода, и наступает самовоспламенение. При медленном, растянутом во времени поступлении реагирующей смеси в реактор в результате расхода кислорода в реакциях (R6) и (R7) критическая концентрация кислорода, очевидно, может быть достигнута при более высоких давлениях реагирующей смеси в реакторе. При достижении критической концентрации кислорода произойдет самовоспламенение, и кислород в реагирующей смеси полностью израсходуется. При дальнейшем повышении давления, когда вновь достигается критическая концентрация по кислороду, снова произойдет воспламенение и будут наблюдаться последовательные вспышки.

Специальные опыты, проведенные в статических условиях, также свидетельствуют в пользу этих предположений. Так, при быстром напуске реагирующих смесей, содержащих и не содержащих SO_2 , самовоспламенение наступает практически при одних и тех же низких значениях предельного давления. Однако смеси, содержащие SO_2 , при медленном напуске могут не воспламеняться даже при высоком давлении, достигающем $p \approx 80$ Торр и более, т. е. при давлении, когда «прерывистые пламена» уже не существуют. 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 произойдет самовоспламенение. Система снабжается новой порцией кислорода, быстро восстанавливая критическую концентрацию. Закрывая и резко открывая кран подачи реагирующей смеси в реактор, можно несколько раз подряд осуществить са-

мовоспламенение 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 давления, до появления «прерывистых пламен», сопряженные реакции расходуют кислород, препятствуя самовоспламенению. Однако по мере повышения давления поступающей в реактор смеси содержание в ней кислорода увеличивается, поэтому при достижении некоего предельного давления поступление кислорода в реактор превосходит его расход и наступает самовоспламенение. В результате кислород расходуется полностью, а по мере поступления новой порции реагирующей смеси в реактор вновь достигается необходимая критическая концентрация кислорода.

Закономерности, которые наблюдаются при различных давлениях, температурах и временах контакта, свидетельствуют в пользу выдвинутых предположений о природе явления «прерывистых пламен».

В целом, предположения сводятся к тому, что в сопряженном процессе превращения водородокислородных смесей в диапазонах давления и температуры, характеризующих область цепного самовоспламенения, активный центр, ответственный за разветвление цепей, параллельно реагирует с SO_2 , начиная новую реакцию продолжения цепей. Последняя приводит к дополнительному расходу исходных реагентов, и в частности кислорода, уменьшая при определенных условиях его концентрацию ниже критической, необходимой для поддержания цепного разветвленного процесса превращения реагирующей смеси в режиме пламени. В силу этих обстоятельств, чтобы обеспечить стабильный режим пламени, скорость подачи смеси в реактор должна превосходить скорость реакций, уводящих кислород. Иначе говоря, время поступления смеси в реактор, определяемое временем контакта, должно быть меньше времени протекания сопряженной реакции, приводящей к дополнительному расходу кислорода.

Чем выше давление в реакторе, тем продолжительнее процесс пополнения реактора

смесь, обеспечивающей критическую концентрацию кислорода. После вспышки оставшееся количество непрореагировавшего водорода, а также имеющийся в смеси азот должны быть вытеснены, а 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 состав, способный самовоспламениться. Сопряженная реакция мешает восстановлению смеси с нужной концентрацией кислорода, и процесс растягивается во времени. В результате частота вспышек уменьшается, а интенсивность вспышки увеличивается, так как чем выше давление, тем большее количество смеси воспламеняется.

Время между вспышками должно возрастать с повышением времени контакта. Чем медленнее смесь поступает в реактор, тем больше расходуется кислорода в сопряженной реакции и, следовательно, увеличивается время достижения критической концентрации кислорода. Об этом свидетельствуют (см. рис. 5) данные, полученные при $T = 470$ °С. С изменением времени контакта от $\tau_k = 0.8$ до 3.2 с время между двумя вспышками увеличивается практически в 1.5–2 раза.

С повышением температуры, в соответствии с выражением (3), 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 (см. рис. 2). Интенсивность вспышек слабеет в силу того, что уменьшается количество воспламеняемой смеси по мере снижения содержания кислорода в реакторе.

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

К сожалению, для надежных количественных оценок мы не располагаем экспериментально обоснованными данными по элементарным реакциям превращения SO_2 в элементарную серу с участием атомов водорода. Относительно реакций (R6) и (R7) в литературе нет достоверных экспериментальных данных,

а приведенная выше константа скорости реакции (R6) — расчетная и экспериментально не обоснована. За превращение SO_2 в серу могут быть ответственны и другие элементарные реакции.

Однако во всех случаях восстановление серы из SO_2 должно быть результатом реакций с участием атомов водорода. При этом они должны быть реакциями продолжения цепи, которые в конечном счете приведут к дополнительному расходу исходных реагентов сопряженного процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

«Прерывистые пламена» — еще одно проявление цепных реакций, наряду с такими явлениями, как холодные пламена, отрицательный температурный коэффициент скорости реакции, а также термокинетические осцилляции, сопровождающие вырожденно-разветвленные реакции окисления и медленногорения углеводородов.

«Прерывистые пламена» характерны для цепной, сплошь разветвленной реакции, в частности реакции окисления водорода с добавками другого соединения, в данном случае 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 есть результат конкуренции двух каналов превращения радикалов, возникающих непосредственно в процессе вырожденного разветвления и играющих ведущую роль в сложном процессе разветвления.

«Прерывистые пламена», если исходить из полученных в данной работе экспериментальных данных и проведенного на их основе анализа, 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. «Прерывистые пламена» являются следствием этой конкуренции.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Fenimore C. P., Jones G. W.** Sulfur gas of hydrogen-oxygen flames // *J. Phys. Chem.* — 1965. — V. 69, N 10. — P. 3593–3597.
2. **Webster P., Walsh A. D.** The effect of sulfur dioxide on the second pressure limit of explosion of hydrogen-oxygen mixtures // *Proc. Combust. Inst.* — 1965. — V. 60. — P. 463.
3. **Halsted C. J., Jenkins D. R.** Sulfur-dioxide-catalyzed recombination of radicals in premixed fuel-rich hydrogen — oxygen — nitrogen flames // *Trans. Faraday Soc.* — 1969. — V. 65, N 11. — P. 3013–3022.
4. **Kallend A. S.** Effect of sulfur dioxide on equilibrium in hydrogen flames // *Combust. Flame.* — 1969. — N 13. — P. 324–327.
5. **Durie R. A., Smith M. Y., Johnson G. M.** The effect of sulfur dioxide on hydrogen-atom recombination in the burnt gas of premixed fuel-rich propane-oxygen-nitrogen flames // *Combust. Flame.* — 1971. — V. 17, N 2. — P. 197–203.
6. **Kallend A. S.** Kinetics of the sulfur dioxide catalyzed recombination of radicals in hydrogen flames // *Combust. Flame.* — 1972. — V. 19, N 2. — P. 227–236.
7. **Smith O. J., Wong S. N., Tseregounis S. I., Westbrook C. K.** The sulfur catalyzed recombination of atomic oxygen in a CO/O₂/Ar // *Combust. Sci. Technol.* — 1983. — V. 30. — P. 241–271.
8. **Glarborg P., Kubel D., et al.** Impact of SO₂ and NO on CO oxidation under post-flame conditions // *Intern. J. Chem. Kinet.* — 1996. — V. 28. — P. 773–790.
9. **Alzueta M. U., Bilbao R., Glarborg P.** Inhibition and sensitization of fuel oxidation by SO₂ // *Combust. Flame.* — 2001. — V. 127, N 4. — P. 2234–2251.
10. **Dagaut P., et al.** Experimental and kinetic modeling study of the effect of NO and SO₂ on the oxidation of CO H₂ mixtures // *Intern. J. Chem. Kinet.* — 2003. — V. 35. — P. 564–575.
11. **Glarborg P.** Hidden interaction-trace species governing combustion and emissions // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31. — P. 77–98.
12. **Rasmusen G. L., Glarborg P., Marshall P.** Mechanisms of radical removal by SO // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31. — P. 339–347.
13. **Gimenez-Lopez J., Martinez M., Milera A., Bilbao R., Alzueta M. U.** SO₂ effects on CO oxidation in a CO₂ atmosphere, characteristic of oxy-fuel conditions // *Combust. Flame.* — 2011. — V. 158. — P. 48–56.
14. **Mantashyan A. A., Wang H., Avetisyan A. M., Makaryan E. M.** Methane oxidation in presence of sulfur dioxide // *Chem. J. Armenia.* — 2006. — V. 59, N 4. — P. 9–21.
15. **Мкрян Т. Г., Гукасян П. С., Манташян А. А.** Медленное и холоднопламенное окисление пропана в присутствии сернистого ангидрида // *Хим. физика.* — 2002. — Т. 21, № 11. — С. 33.
16. **Манташян А. А.** Сопряженные процессы химических превращений неорганических соединений — оксидов серы в цепных газофазных реакциях // *Хим. физика.* — 2007. — Т. 26, № 11. — С. 26–35.
17. **Манташян А. А., Микаелян А. Ж.** Окисление двуоксида серы радикалами HO₂ в среде цепной реакции окисления водорода // *Хим. журн. Армении.* — 2006. — Т. 59, № 1. — С. 3–11.
18. **Манташян А. А., Микаелян А. Ж.** Стабильные прерывистые низкотемпературные цепные пламена водорода в присутствии добавок SO₂ // *Хим. журн. Армении.* — 2006. — Т. 59, № 2. — С. 8–17.
19. **Манташян А. А., Макарян Э. М., Аветисян А. М., Хачатрян С. Р., Арутюнян А. А.** Прерывистые пламена водородокислородных смесей с добавками диоксида серы. Параметрические характеристики по светоизлучению // *Хим. журн. Армении.* — 2010. — Т. 63, № 1. — С. 27–37.
20. **Семенов Н. Н.** Избранные труды. Т. 1: Цепные реакции, кн. 1. — М.: Наука, 2004.
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.** A Master equation model for the determination of rate coefficients in the H + SO₂ system // *Proc. 29th Intern. Symp. on Combustion.* — The Combustion Inst., 2002. — P. 2431.
23. **Mantashyan A. A.** Cool flame and oscillations in hydrocarbon oxidation // 25th Symp. (Intern.) on Combustion. — The Combustion Inst., 1994. — P. 927–932.

Поступила в редакцию 25/XII 2012 г.