

УДК 541.124.7:518.5

ХИМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ SO_2 В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ РАЗРЕЖЕННОМ ПЛАМЕНИ ВОДОРОДОКИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ. 2. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ

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

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

Проведен кинетический анализ механизма химического превращения SO_2 в радикально-цепном сопряженном процессе низкотемпературного разреженного пламени водородоокислородных смесей. Рассмотрена совокупность возможных элементарных реакций и выявлены основные каналы превращения SO_2 в элементарную серу.

Ключевые слова: сера, диоксид серы, цепная реакция, свободные радикалы, низкотемпературное пламя.

DOI 10.15372/FGV20160604

ВВЕДЕНИЕ

Химическое превращение SO_2 в процессе цепной реакции окисления водорода в режиме низкотемпературного разреженного пламени [1–3] представляет практический интерес, в частности, для утилизации этого газа с превращением его в полезный продукт — элементарную серу. Проходящий в этих условиях сложный радикально-цепной процесс с формально-кинетической точки зрения можно рассматривать как результат одновременно протекающих двух отдельно взятых «сопряженных» реакций — окисление водорода ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) и восстановление серы из ее диоксида ($2\text{H}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$). Между тем в условиях (температура T и давление p), при которых реализуются низкотемпературные разреженные пламена водородоокислородных смесей, содержащих добавки SO_2 , как показывают эксперименты [1–3] и термодинамический анализ элементарных актов [4], образование серы из SO_2 является результатом не реакции взаимодействия SO_2 непосредственно с молекулярным водородом, а результатом сопряженного процесса, протекающего по единому радикально-цепному механизму.

В ходе подробного кинетического анализа возможных основных элементарных реакций, проведенного на основе термодинамических и

кинетических характеристик, выявлена совокупность элементарных актов, которые в той или иной степени могут участвовать в этом сложном радикально-цепном сопряженном процессе [4].

Численный анализ кинетики рассмотренных в [4] реакций позволит определить вклад различных элементарных реакций в общий процесс превращения и сформировать основной блок элементарных реакций, описывающих суть и характерные черты механизма химического превращения SO_2 в элементарную серу в этом сопряженном радикально-цепном процессе. Расчеты проведены с помощью программы SENKIN: CHEMKIN-II [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице представлена выбранная на основе проведенных в [4] термодинамических и кинетических оценок совокупность элементарных реакций, которые могут протекать в сложном сопряженном радикально-цепном процессе химического превращения SO_2 в элементарную серу. Блок элементарных реакций (1)–(8) характеризует цепную реакцию окисления водорода в области самовоспламенения водородоокислородных смесей [6]. Они обеспечивают генерацию сверхравновесных концентраций атомов H, O и радикалов OH. Увеличение числа элементарных реакций в этом блоке существенно не влияет на основные результаты анализа.

Термодинамические и кинетические характеристики элементарных реакций

Номер	Реакции	ΔH_{773}^0 , кал/моль	ΔG_{773}^0 , кал/моль	$K = AT^n \exp(-E/RT)^*$			Источник
				A	n	E	
1	$H_2 + O_2 \rightarrow 2OH$	18 000	11 900	$7.95 \cdot 10^{14}$	0	44 950.0	[7]
2	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	-15 100	-12 300	$2.20 \cdot 10^{13}$	0	5 140.0	[8]
3	$H + O_2 \rightarrow OH + O$	16 550	10 900	$9.75 \cdot 10^{13}$	0	14 850.0	[9]
4	$O + H_2 \rightarrow OH + H$	1 450	230	$4.78 \cdot 10^4$	2.67	6 290.0	[10]
5	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	-50 900	-31 370	$1.10 \cdot 10^{15}$	0	0	[11]
6	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	-38 700	-34 850	$2.00 \cdot 10^{12}$	0	0	[12]
7	$H_2O_2 \rightarrow OH + OH$	52 350	24 650	$3.00 \cdot 10^{14}$	0	50 700.0	[10]
8	$H_2O_2 + M \rightarrow OH + OH + M$	52 350	24 650	$1.21 \cdot 10^{17}$	0	47 500.0	[10]
9	$H + SO_2 \rightarrow SO + OH$	29 280	20 860	$1.35 \cdot 10^{22}$	-2.30	30 965.0	[13]
10	$H + SO \rightarrow S + OH$	24 300	19 600	—	—	—	—
11	$H + SO_2 \rightarrow HSO_2$	-43 470	-25 750	$5.31 \cdot 10^8$	1.59	2 470.0	[13]
12	$H + SO_2 \rightarrow HOSO$	-43 470	-25 750	$2.33 \cdot 10^8$	1.63	7 300.0	[13]
13	$HSO_2 + M \rightarrow SO + OH + M$	72 330	46 900	$3.01 \cdot 10^{22}$	0	0	[14]
14	$HOSO \rightarrow OH + SO$	72 330	46 900	$1.66 \cdot 10^{16}$	-0.32	67 724.0	[15]
15	$HSO_2 + HOSO \rightarrow SO + SO_2 + H_2O$	-4 970	-25 230	—	—	—	—
16	$HOSO + H \rightarrow H_2O + SO$	-48 430	-50 600	—	—	—	—
17	$SO + SO \rightarrow S + SO_2$	-6 030	-1 700	$1.21 \cdot 10^{11}$	0	0	[16]
18	$SO + O \rightarrow S + O_2$	5 570	7 230	$2.05 \cdot 10^{13}$	0	14 150.0	[17]
19	$SO + O + M \rightarrow SO_2 + M$	-133 100	-105 960	$1.81 \cdot 10^{17}$	0	0	[18]
20	$S + O_2 \rightarrow SO + O$	-5 560	-7 250	$5.18 \cdot 10^4$	2.4	-1 907.0	[19]
21	$SO + O_2 \rightarrow SO_2 + O$	-12 300	-9 400	$9.63 \cdot 10^{10}$	0	4 531.0	[20]
22	$S + SO_2 \rightarrow SO + SO$	6 030	1 660	$5.88 \cdot 10^{12}$	0	9 034.0	[21]
23	$S + S + M \rightarrow S_2 + M$	-104 850	-82 000	$7.18 \cdot 10^{14}$	0	-407.0	[22]
24	$S_2 + O_2 \rightarrow SO + SO$	-28 460	-30 100	—	—	—	—
25	$S_2 + O_2 \rightarrow SO_2 + S$	-34 500	-31 800	—	—	—	—
26	$SO_2 + O \rightarrow SO + O_2$	12 300	9 400	$5.00 \cdot 10^{12}$	0	19 460.0	[18]
27	$H + HSO_2 \rightarrow H_2 + SO_2$	-62 200	-59 350	$1.57 \cdot 10^{12}$	0	0	[23]
28	$OH + HSO_2 \rightarrow H_2O + SO_2$	-77 300	-71 700	$4.58 \cdot 10^{12}$	0	0	[23]
29	$O + HSO_2 \rightarrow OH + SO_2$	-60 700	-59 100	—	—	—	—
30	$SO_2 + O + M \rightarrow SO_3 + M$	-84 460	-54 300	$1.80 \cdot 10^{15}$	0	0	[24]
31	$HO_2 + SO_2 \rightarrow SO_3 + OH$	-17 000	-20 800	$5.36 \cdot 10^8$	0	0	[25]
32	$HO_2 + SO \rightarrow SO_2 + OH$	-65 600	-65 800	—	—	—	—

* A — моль, см, с, K , E — кал/моль.

Реакции (1)–(8) определяют также протекание процесса в режиме низкотемпературного разреженного пламени. Элементарные реакции (9)–(32) причастны к направленному химическому превращению SO_2 в элементарную серу. В таблице представлены термодинамические характеристики: ΔH_{773}^0 — тепловой эффект реакции, ΔG_{773}^0 — изменение свободной энергии Гиббса, а также константы скорости каждого элементарного акта [7–25]. Для реакций (10), (15), (16), (24), (25), (29), (32) в таблице приведены только термодинамические характеристики, данных по константам скоростей найти не удалось. По этой причине при проведении систематических расчетов для них использовались оценочные значения констант. Расчеты с широкой вариацией констант показали, что указанные реакции не влияют на процесс образования серы.

Прежде всего, на основе блока реакций (1)–(8) рассчитывалось время развития процесса самовоспламенения водородокислородных смесей различных составов. В качестве времени самовоспламенения принималась разность времен начала и конца расходования кислорода ($\Delta\tau$). Как показывают расчеты, это время при постоянной температуре и постоянном давлении кислорода в реагирующей смеси в целом не зависит от соотношения компонентов $\text{H}_2 : \text{O}_2$. Например, при $T = 500^\circ\text{C}$ и $p = 50$ Торр для смесей $\text{H}_2 : \text{O}_2 = 2 : 1$ и $10 : 1$ оно составляет $\Delta\tau = (2.11 \div 2.38) \cdot 10^{-2}$ с. При дальнейшем повышении давления реагирующей смеси до некоторого значения процесс будет ускоряться в силу возрастания концентрации реагентов, а затем замедлится, так как с повышением давления усиливается обрыв цепей по тримолекулярной реакции (5), которая конкурирует с реакцией разветвления цепей (3). Далее при определенном давлении достигается верхний предел области самовоспламенения водородокислородной смеси по давлению.

В блоке реакций (9)–(32) химического превращения SO_2 в серу на старте процесса, очевидно, должна быть реакция, которая приводила бы к образованию SO из SO_2 . Реакция (17) с участием SO , ведущая к образованию атомов серы, будучи достаточно быстрой, не будет лимитировать протекание процесса превращения в целом. Для реакции (10), которая тоже может привести к образованию атомов серы, не удалось найти в литературе константу скорости, однако по термодинамическим характери-

стикам она сильно уступает реакции (17). Поэтому в любом случае реакцию (17) можно рассматривать как обеспечивающую образование серы.

В модели для превращения SO_2 в SO представлены два канала. Первый — атомы водорода, взаимодействуя с SO_2 , приводят к образованию SO и OH по реакции (9). Второй — атомы водорода присоединяются к SO_2 по реакциям (11) и (12), а затем образовавшиеся частицы HSO_2 и HOSO распадаются с образованием SO и OH по реакциям (13), (14). В обоих вариантах образование атомов серы из SO и дальнейшее развитие процесса связано с реакцией (17).

Численный анализ, выполненный для смеси $10\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2$ при $T = 500^\circ\text{C}$, показал, что если из модели исключить реакции (11), (12) образования частиц HSO_2 и HOSO , которые затем распадаются по реакциям (13), (14) с образованием SO и OH , то процесс практически не протекает. Исходя из этого результата, можно заключить, что реакция (9), которая, как предполагалось, тоже может положить начало химическому превращению SO_2 , в этих условиях практически не реализуется. Образование SO из SO_2 связано, таким образом, с реакциями (11)–(14). Как показали результаты расчета, по каналу (9) расходуеться всего 2.35 % исходного количества SO_2 . При этом в продуктах превращения присутствуют SO , SO_3 , S и S_2 , суммарное содержание которых соответствует израсходованному количеству SO_2 .

Наблюдаемое небольшое превращение SO_2 в указанных условиях можно объяснить протеканием только реакции (26), которая генерирует SO лишь в небольших количествах. Реакция (9), судя по полученным результатам, при $T = 500^\circ\text{C}$ не может стать генератором SO . Расчеты для более высоких температур показали, что превращение SO_2 по реакции (9) при $T = 700^\circ\text{C}$ не превышает 2 %, а при $T = 800^\circ\text{C}$ составляет всего 3.4 %. Заметные изменения наблюдаются начиная с $T = 1000^\circ\text{C}$ (7.3 %). При $T = 1200^\circ\text{C}$ расход SO_2 достигает 12.25 %. Таким образом, реакция (9) может способствовать превращению SO_2 лишь при высоких температурах, например в процессах высокотемпературного горения водорода, но не низкотемпературного разреженного пламени водородокислородных смесей.

На рис. 1 и 2 представлено развитие процесса самовоспламенения реагирующей смеси в отсутствие реакций (11) и (12) для двух сме-

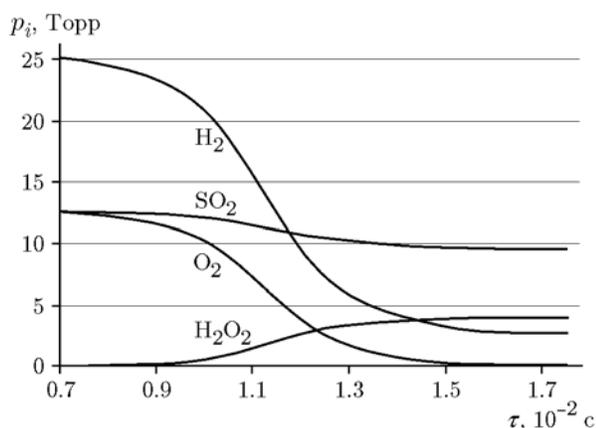


Рис. 1. Кинетика процесса превращения смеси состава $2\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2$ при $p = 50$ Торр, $T = 500$ °С по модели без реакций (11) и (12)

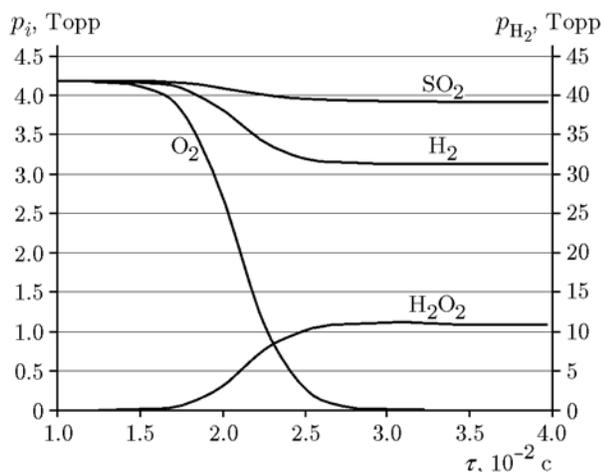


Рис. 2. Кинетика процесса превращения смеси состава $10\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2$ при $p = 50$ Торр, $T = 500$ °С по модели без реакций (11) и (12)

сей — $2\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2$ и $10\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2$. В обоих случаях заметного расхода SO_2 не наблюдается, а расход кислорода, как и водорода, описывается S-образными кривыми, отражающими закономерности и динамику развития цепного разветвленного процесса окисления водорода.

Дальнейшие расчеты и анализ динамики процесса проводились с учетом всех 32 реакций для смесей составов $10\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2$ и $4\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2$. При этом образование SO уже должно быть связано с реакциями (11)–(14). В обоих случаях в продуктах превращения диоксида серы присутствуют SO , S , S_2 , а также частицы HOSO , распад которых по моно-

молекулярной реакции (14), вероятно, затруднен. Канал превращения SO_2 в SO и OH по последовательно протекающим реакциям (13) и (14), по сути, отражает реакцию (9), которая в данном случае реализуется в две стадии: присоединение атома водорода к SO_2 (11), (12) и распад этих частиц (13), (14). Сумма термодинамических характеристик двух указанных стадий (ΔH_{773}^0 и ΔG_{773}^0) соответствует термодинамическим характеристикам реакции (9). Для распада частицы HOSO по реакции (14) в литературе [13] приведена константа скорости первого порядка с энергией активации 67.724 ккал/моль. В результате эта частица при наших температурах ($T = 500$ °С) трудно распадается по мономолекулярному механизму и поэтому содержится в продуктах реакции.

Если исключить из модели канал образования SO по реакциям (11) и (13), то, как показал расчет, процесс не протекает. Таким образом, единственным эффективным путем образования SO остаются образование частицы HSO_2 (11) и дальнейший ее распад по бимолекулярной реакции (13). Такой вывод, сделанный на основе численного анализа, базируется на имеющихся данных по константам скоростей обсуждаемых элементарных реакций (11)–(14). Для реакции (13) в [12] приведена константа скорости реакции второго порядка. Поэтому распад HSO_2 по бимолекулярному механизму (13) происходит легче, с относительно большей скоростью, чем распад частицы HOSO по мономолекулярной реакции (14). К сожалению, в [12] константа скорости реакции (13) второго порядка представлена не в виде уравнения Аррениуса, поэтому невозможно судить об энергии активации этой реакции. Неоспоримо лишь то, что столкновение HSO_2 с другой частицей, естественно, облегчает распад.

На рис. 3 и 4 представлена кинетика расхода исходных реагентов и накопления продуктов превращения SO_2 для смеси составов $4\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2$ и $10\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2$ при $T = 500$ °С и $p = 50$ Торр. Ощутимых отличий в протекании процесса в этих смесях нет. И в том и в другом случае частицы HOSO не расходуются и остаются в продуктах. В смеси $4\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2$ водород, как и кислород, израсходован полностью. В случае же богатой водородом смеси $10\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2$ кислород также израсходован полностью, а водород, естественно, не полно-

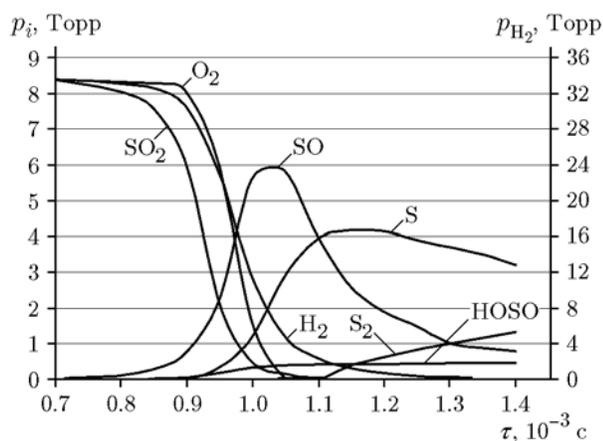


Рис. 3. Кинетика процесса превращения смеси состава $4\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2$ при $p = 50$ Торр, $T = 500$ °С по полной модели из 32 реакций

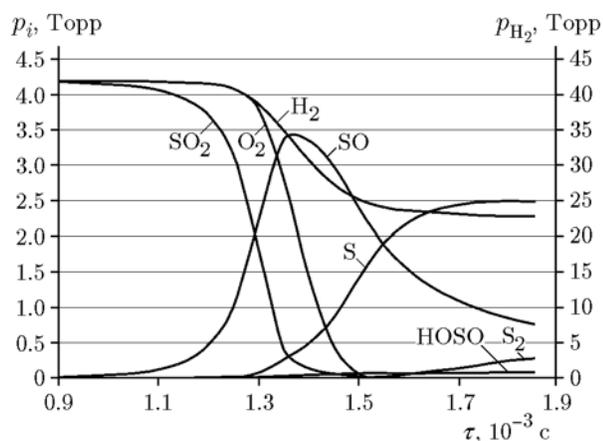


Рис. 4. Кинетика процесса превращения смеси состава $10\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2$ при $p = 50$ Торр, $T = 500$ °С по полной модели из 32 реакций

стью, поскольку он присутствует в избытке. Обращает на себя внимание тот факт, что, когда кислород израсходован полностью, непрореагировавшие частицы SO и S могут продолжать реагировать и дальше. Например, атомы серы S могут превращаться в димеры S₂, а SO — в атомы серы.

Расчеты показывают, что к моменту, когда в исходной реагирующей смеси состава $4\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2$ кислород израсходован полностью, суммарное количество серы (S + S₂) составляет 42 % от исходного SO₂, а SO — 55.6 %. В богатой водородом смеси $10\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2$ при тех же $T = 500$ °С и $p = 50$ Торр суммарное количество серы составля-

ет 39 %, а SO — 57.4 %. В обоих случаях результаты практически совпадают. Надо отметить, что при одинаковых давлениях исходной смеси концентрации O₂ и SO₂ ниже в богатой водородом смеси, что может в определенной мере отразиться на скоростях элементарных реакций с участием этих частиц. Наблюдаемая небольшая разница во времени развития процесса (см. рис. 3 и 4), вероятно, связана с этим обстоятельством.

Расчеты, проведенные для смеси $10\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2$ при повышенном давлении $p = 150$ Торр и той же температуре $T = 500$ °С, показали, что время завершения процесса сократилось. Если при $p = 50$ Торр время полного расходования кислорода составляло $1.511 \cdot 10^{-3}$ с, то при $p = 150$ Торр оно уменьшилось до $5.157 \cdot 10^{-4}$ с. В целом, с повышением давления реагирующей смеси сокращается время воспламенения, а содержание продуктов превращения SO₂ существенно не меняется. Изменение температуры — понижение ее до $T = 450$ °С — также не меняет картину выхода продуктов: доля SO составляет 54 %, а S + S₂ — 42.2 %. Изменилось немного время протекания процесса: расходование кислорода завершается в момент времени $5.93 \cdot 10^{-4}$ с.

Таким образом, образование SO по второму пути (реакции (11), (13)) обеспечивает протекание процесса химического превращения SO₂ в серу.

Для проверки вклада реакций (12) и (14) в процесс превращения SO₂ с образованием SO из модели были исключены реакции (11) и (13). Численный анализ этого варианта модели показал, что при мономолекулярном распаде частицы HOSO по реакции (14) процесс не протекает, а сумма реакций (12) и (14) полностью отражает реакцию (9). Эти реакции приводят к тем же продуктам превращения (SO и OH) в одну стадию (реакция (9)), которая, однако, в наших условиях не протекает.

Образование SO, наряду с реакциями (9), (13), (14), представлено также реакцией (16), для которой данных по константе скорости найти не удалось, но, судя по термодинамическим характеристикам, она может протекать в наших условиях. Предположим, что ее константа скорости характеризуется нормальным предэкспоненциальным множителем $A = 10^{-11}$ см³·с⁻¹ и энергией активации $E_{16} = 15000$ кал/моль. Расчеты показали, что ес-

ли из модели исключить другие пути образования SO и оставить только реакцию (16) с такой константой скорости, то процесс не идет. Уменьшение энергии активации реакции до 10 000 кал/моль, а затем и до 5 000 кал/моль не дает положительного результата. Если даже принять в расчете, что реакция (16) возможна без энергии активации, то все равно процесс не протекает.

Такой результат можно объяснить только тем, что реакция (16), хотя и термодинамически выгодна и, казалось бы, может протекать в наших условиях, тем не менее не является единственным источником образования SO в рассматриваемом радикально-цепном сопряженном процессе, так как образование SO должно идти по реакции, которая обеспечивает продолжение развития реакционных цепей в радикально-цепном сопряженном процессе. Реакция (16) не является реакцией продолжения цепей по той причине, что в ней не образуется активный центр, обеспечивающий дальнейшее развитие цепей. Продуктами этой реакции являются H_2O и SO.

Термодинамически выгодной является также и предполагаемая нами реакция (15) взаимодействия частиц HSO_2 и $HOSO$, которая также может привести к образованию SO. О такой реакции в литературе вообще нет каких-либо данных. Однако, если она даже и возможна, то все же, как и реакция (16), не обеспечит развитие цепей и потому не может стать основным источником образования SO. В любом случае приводящее к образованию SO взаимодействие с SO_2 атомов и радикалов, участвующих в сопряженном процессе, должно протекать с образованием частицы со свободной валентностью — радикала, который должен развивать далее радикально-цепной сопряженный процесс. С этих позиций реакция (26) не может рассматриваться в качестве основного канала образования SO из SO_2 .

Сравнивая данные, приведенные на рис. 1, 2, с данными рис. 3, 4, можно отметить, что во всех случаях кислород в реагирующей смеси расходуется резко и полностью. Водород ведет себя так же, но в смесях с избытком своего содержания, естественно, он расходуется только частично. По данным, полученным при анализе полного блока реакций с участием SO_2 , превращение протекает быстрее, что хорошо видно при сравнении результатов, представленных на рис. 1, 2 и рис. 3, 4. Наряду с этим,

обращает на себя внимание то обстоятельство, что SO_2 расходуется симбатно с кислородом, однако несколько опережая его расход. Этот результат, вероятно, связан с тем, что образовавшиеся в процессе атомы H быстрее связываются с SO_2 по реакциям (11) и (12), чем реагируют с кислородом по реакции (3).

В исследованиях по воздействию SO_2 на процессы горения, как правило, отмечается его ингибирующее влияние, что, по мнению авторов, связано с захватом атомов водорода и образованием частицы HSO_2 [26, 27]. Последние, согласно этим представлениям, далее должны реагировать с активными центрами, например, с теми же атомами водорода или гидроксильными радикалами, отрывая атом водорода и образуя валентно-нейтральную молекулу. При этом SO_2 вновь восстанавливается и далее цикл повторяется, т. е. SO_2 способствует гибели активных центров, выступая при этом посредником. Влияние SO_2 на процессы горения в обобщенном виде представлено в работе [28]. Данное обстоятельство учтено нами в рассматриваемой модели — это реакции (27)–(29). При исключении их в наших расчетах существенных изменений не наблюдалось. В данном наборе элементарных актов сопряженного радикально-цепного процесса их влияние на развитие процесса, ведущего к образованию элементарной серы, невелико.

Интересные результаты получены при исключении из модели реакции (20), в которой происходит размножение активных центров. По этой реакции атом серы, взаимодействуя с молекулярным кислородом, образует бирадикал — атом кислорода. Последний, как и возникающий в реакции разветвления цепей (3) атом кислорода, должен вступать в реакцию продолжения цепей (4). Отметим, что константа скорости реакции (20) в наших условиях ($T = 500$ °C) более чем на порядок превышает константу скорости реакции (3). Конкуренция этих двух каналов размножения активных центров, естественно, определяется также соотношением концентраций активных центров, участвующих в этих двух элементарных актах, — концентрациями атомов водорода и серы. Атомы водорода, разветвляющие цепи в реакции окисления водорода, как уже отмечалось, в присутствии добавок SO_2 реагируют также с молекулами SO_2 в элементарных актах (11), (12) и вместе с реакцией (5) становятся дополнительным каналом увода этих активных цен-

тров. Реакция (3) проигрывает реакциям (11), (12) и (5), поэтому размножение цепей реально происходит в основном по реакции (20). Так, если время развития процесса от начала до конца (до полного расходования кислорода в реагирующей смеси) по реакциям (1)–(8), описывающим самовоспламенение водородокислородной смеси состава $10\text{H}_2 : \text{O}_2$ при $p = 150$ Торр и $T = 500$ °С, составляет $\tau = 3 \cdot 10^{-2}$ с, то при расчете по полной модели (все 32 реакции, включая реакцию (20)) оно уменьшается до $\tau = 0.15 \cdot 10^{-2}$ с. Процесс ускоряется. В то же время исключение из модели реакции (3) практически не отражается на динамике процесса. Исходя из этих результатов, следует заключить, что при наличии SO_2 в реагирующей водородокислородной смеси ответственной за ускорение процесса является реакция (20), а не реакция (3).

Без реакции (20) расходование SO_2 в реагирующей смеси в результате перевода диоксида серы в HSO_2 и HOSO происходит столь же быстро, что и в условиях с протеканием реакции (20) (рис. 5). Однако к моменту полного расходования SO_2 кислород в реагирующей смеси реагирует не полностью ($34 \div 35$ %), и далее его содержание медленно уменьшается. Важно отметить, что при этом SO_2 практически полностью превращается в серу. Суммарное количество образовавшейся серы ($\text{S} + \text{S}_2$) составляет более 93 % от исходного SO_2 .

Из полученных результатов можно сделать вывод, что расход кислорода при исключении реакции (20) уменьшается, потому что

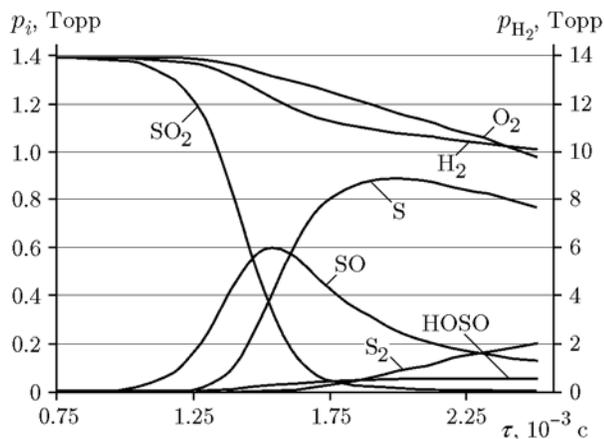


Рис. 5. Кинетика процесса превращения смеси состава $10\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2$ при $p = 50$ Торр, $T = 500$ °С по модели без реакции (20)

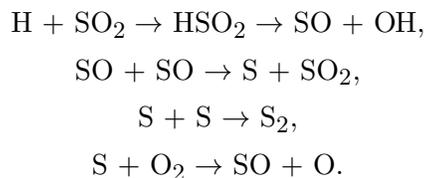
наряду с этой реакцией неэффективным становится также канал (3). Причиной тому может быть усиление влияния реакции обрыва цепей (5), конкурирующей с реакцией разветвления цепей (3). Однако расчеты показали, что если из модели исключить не только реакцию (20), но и реакцию (5), то картина не меняется. Кислород по-прежнему расходуется в том же режиме. Расход кислорода имеет место также в акте зарождения цепей по реакции (1), с чем, очевидно, и связан наблюдаемый результат.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность полученных данных позволяет сделать вывод, что основной расход кислорода во взрывном режиме, очевидно, связан с реакциями разветвления цепей (3) и (20). Интересным является тот факт, что при одновременном отсутствии обеих реакций процесс превращения SO_2 протекает практически с той же эффективностью. Степень превращения SO_2 в серу и димер S_2 , а также в SO при этом остается неизменной.

Реакции (3) и (20), будучи реакциями разветвления цепей, оказывают влияние на динамику процесса, ускоряя развитие цепей в сопряженном процессе. В их отсутствие химическое превращение SO_2 продолжает протекать по цепному механизму уже как цепная неразветвленная реакция. Кислород в реагирующей смеси при этом обеспечивает зарождение цепей по реакции (1) и другие реакции продолжения цепей с участием кислорода в анализируемой модели.

Обобщая результаты численного анализа рассмотренных элементарных реакций, которые могут протекать в радикально-цепном сопряженном процессе превращения SO_2 , можно выделить следующие ключевые для образования элементарной серы реакции:



Радикалы OH и атомы кислорода, возникающие в этих реакциях, вступают в реакции с водородом, определяющие развитие цепей в процессе окисления водорода. В результате диоксид серы, присоединяя атомы водорода, вновь возвращает в процесс активные центры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Манташян А. А., Микаелян А. Ж. Стабильные и пульсирующие низкотемпературные цепные пламена водорода в присутствии SO₂ // Хим. журн. Армении. — 2006. — Т. 59, № 2. — С. 8–17.
2. Манташян А. А., Макарян Э. М., Аветисян А. М., Хачатрян С. Р., Арутюнян А. А. «Прерывистые» пламена водород-кислородных смесей с добавками диоксида серы. Параметрические характеристики по светоизлучению // Хим. журн. Армении. — 2010. — Т. 63, № 1. — С. 27–37.
3. Манташян А. А., Макарян Э. М., Аветисян А. М., Арутюнян А. А., Геворгян Г. М. Влияние SO₂ на цепную реакцию окисления водорода. «Прерывистые пламена» // Физика горения и взрыва. — 2014. — Т. 50, № 1. — С. 3–12.
4. Манташян А. А., Макарян Э. М., Арутюнян А. А., Геворгян Г. М. Химическое превращение SO₂ в низкотемпературном разреженном пламени водородокислородных смесей. 1. Кинетический анализ // Физика горения и взрыва. — Настоящий номер. — С. 26–34.
5. 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 Rep. SAND-87-8248. — Livermore, CA, 1987. — Available at: <http://www.osti.gov/scitech/biblio/5371815>.
6. Семенов Н. Н. Избранные труды. Т. 3: О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. — М.: Наука, 2005. — Гл. X.
7. Semenov N. On the constants of the reactions $H + O_2 = OH + O$ and $H_2 + O_2 = 2OH$ // Acta Physicochim. U.R.S.S. — 1945. — V. 20. — P. 291–295.
8. Baulch D. L., Drysdale D. D., Horne D. G. An assessment of rate data for high-temperature systems // Symp. Intern. Combust. Proc. — 1973. — V. 14. — P. 107–118.
9. 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. Evaluated kinetic data for combustion modelling. Supplement I // J. Phys. Chem. Ref. Data. — 1994. — V. 23. — P. 847–1033.
10. 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. Evaluated kinetic data for combustion modeling // J. Phys. Chem. Ref. Data. — 1992. — V. 21. — P. 411–429.
11. Pirraglia A. N., Michael J. V., Sutherland J. W., Klemm R. B. A flash photolysis-shock tube kinetic study of the H atom reaction with O_2 : $H + O_2 = OH + O$ and $H + O_2 + Ar \rightarrow HO_2 + Ar$ // J. Phys. Chem. — 1989. — V. 93. — P. 282–291.
12. Warnatz J. Rate Coefficients in the C/H/O System. Combustion Chemistry / W. C. Gardiner, Jr (Ed.). — N. Y.: Springer-Verl., 1984. — P. 197.
13. Blitz M. A., Hughes K. J., Pilling M. J., Robertson S. H. Combined experimental and master equation investigation of the multiwell reaction $H + SO_2$ // J. Phys. Chem. A. — 2006. — V. 110. — P. 2996–3009.
14. Stickel R. E., Chin M., Daykin E. P., Hynes A. J., Wine P. H., Wallington T. J. Mechanistic studies of the OH-initiated oxidation of CS₂ in the presence of O₂ // J. Phys. Chem. — 1993. — V. 97. — P. 13653–13661.
15. Goumri A., Rocha J.-D. R., Laakso D., Smith C. E., Marshall P. Characterization of reaction pathways on the potential energy surfaces for $H + SO_2$ and $HS + O_2$ // J. Phys. Chem. A. — 1999. — V. 103. — P. 11328–11335.
16. Schofield K. Evaluated chemical kinetic rate constants for various gas phase reactions // J. Phys. Chem. Ref. Data. — 1973. — V. 2. — P. 25–84.
17. Lu C. W., Wu Y. J., Lee Y. P., Zhu R. S., Lin M. C. Experiments and calculations on rate coefficients for pyrolysis of SO₂ and the reaction O plus SO at high temperatures // J. Phys. Chem. A. — 2003. — V. 107. — P. 11020–11029.
18. Singleton D. L., Cvetanovic R. J. Evaluated chemical kinetic data for the reactions of atomic oxygen O(³P) with sulfur containing compounds // J. Phys. Chem. Ref. Data. — 1988. — V. 17. — P. 1377–1383.
19. Lu C. W., Wu Y. J., Lee Y. P., Zhu R. S., Lin M. C. Experimental and theoretical investigations of rate coefficients of the reaction S(³P) + O₂ in the temperature range 298–878 K // J. Chem. Phys. — 2004. — V. 121. — P. 8271–8278.
20. 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. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. V. I: Gas phase reactions of O_x, HO_x, NO_x and SO_x species // Atmos. Chem. Phys. — 2004. — V. 4. — P. 1461–1738.
21. Murakami Y., Onishi S., Kobayashi T., Fujii N., Isshiki N., Tsuchiya K., Tezaki A., Matsui H. High temperature reaction of S + SO₂ → SO + SO: Implication of S₂O₂ intermediate complex formation // J. Phys. Chem. A. — 2003. — V. 107. — P. 10996–11000.
22. Du S. Y., Francisco J. S., Shepler B. C., Peterson K. A. Determination of the rate constant for sulfur recombination by quasiclassical trajectory calculations // J. Chem. Phys. — 2008. — V. 128. — P. 204306.
23. Durie R. A., Johnson G. M., Smith M. Y. 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. — P. 197–203.
24. **Yilmaz A., Hindiyarti L., Jensen A. D., Glarborg P., Marshall P.** Thermal dissociation of SO_3 at 1000–1400 K // J. Phys. Chem. A. — 2006. — V. 110. — P. 6654–6659.
25. **Payne W. A., Stief L. J., Davis D. D.** A kinetics study of the reaction of HO_2 with SO_2 and NO // J. Amer. Chem. Soc. — 1973. — V. 95. — P. 7614–7619.
26. **Glarborg P., Kubel D., Dam-Johansen K., Chiang Hong-Ming, Bozzelli J. W.** Impact of SO_2 and NO on CO oxidation under post-flame conditions // Intern. J. Chem. Kinet. — 1996. — V. 28. — P. 773–790.
27. **Dagaut P., Lecomte F., Mieritz J., Glarborg P.** Experimental and kinetic modeling study of the effect of NO and SO_2 on the oxidation of CO-H_2 mixtures // Intern. J. Chem. Kinet. — 2003. — V. 35. — P. 564–575.
28. **Gimenez-Lopez J., Martinez M., Millera A., Alzueta M. U.** SO_2 effects on CO oxidation in a CO_2 atmosphere, characteristic of oxy-fuel conditions // Combust. Flame. — 2011. — V. 158. — P. 48–56.

*Поступила в редакцию 21/XII 2015 г.,
в окончательном варианте — 4/IV 2016 г.*
