

УДК 541.124.7:518.5

ХИМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ SO₂ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ РАЗРЕЖЕННОМ ПЛАМЕНИ ВОДОРОДОКИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ.

1. КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА

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

Изучен процесс химического превращения SO₂ в элементарную серу в цепной реакции окисления водорода в режиме низкотемпературного пламени. Исходя из термодинамических и кинетических характеристик обсуждены возможные элементарные реакции с участием атомов и свободных радикалов, которые могут быть ответственны за химическое превращение SO₂ с образованием серы в сопряженном радикально-цепном процессе.

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

DOI 10.15372/FGV20160603

ВВЕДЕНИЕ

Проблема утилизации сернистого газа, выбрасываемого в атмосферу с отходящими газами тепловых станций и металлургических производств, делает весьма актуальным поиск рациональных путей химического превращения его в безвредные соединения. В работах [1–3] установлено, что в режиме низкотемпературных разреженных пламен водородоокислородных смесей добавка SO₂ подвергается химическому превращению с образованием элементарной серы. Эти пламена реализуются при давлении $p \leq 200$ Торр и температуре $T = 450 \div 550$ °С, что соответствует области цепного самовоспламенения водородоокислородных смесей. В то же время в работах по изучению влияния SO₂ на процессы высокотемпературного горения различных топлив, в том числе и водорода [4–13], такой факт не отмечается. В этих условиях, как правило, наблюдалось ингибирующее влияние SO₂ на процесс горения, а в определенных случаях — также и промотирующее его действие. При изучении цепной реакции окисления водорода установлено, что в области относительно низких температур и давлений добавка SO₂ снижает верхний предел воспламенения водородоокислородных смесей [14].

Интересно отметить (см. работы [1–3]),

что диоксид серы, подвергаясь химическому превращению, одновременно оказывает влияние на динамику процесса низкотемпературного горения водородоокислородных смесей. Так, при определенных скоростях прохождения газовой смеси через реактор возникает новое явление: процесс низкотемпературного горения из режима непрерывного пламени переходит в режим прерывистых пламен, характеризующийся последовательными световыми вспышками определенной частоты и интенсивности. Исследование этих пламен является отдельной самостоятельной задачей.

Настоящая работа посвящена изучению химического превращения диоксида серы с образованием элементарной серы в режиме низкотемпературного горения богатых водородом водородоокислородных смесей. Обсуждены возможные каналы химического превращения SO₂ с участием атомов и радикалов, возникающих в цепной реакции окисления водорода. Для каждого элементарного акта в широком интервале температуры рассчитаны энтальпия при стандартных условиях ΔH^0 и энергия Гиббса ΔG^0 . Расчеты проведены на основе данных NASA по термохимическим свойствам [15]. Значения ΔH_{773}^0 и ΔG_{773}^0 при $T = 773$ К в сочетании с существующими в литературе данными по константам скоростей использовались для оценки вероятности протекания той или иной элементарной реакции в условиях низкотемпературного пламени водородоокислородных смесей.

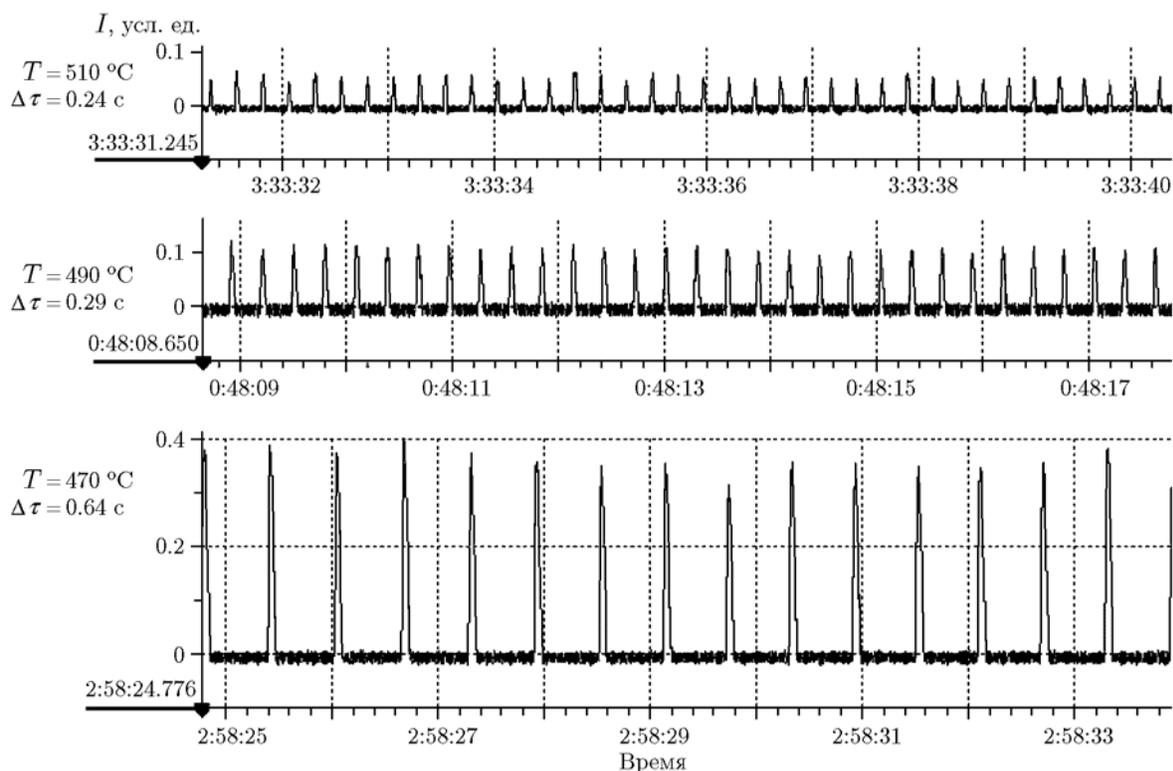


Рис. 1. Влияние температуры на изменение частоты и интенсивности световых вспышек при постоянном давлении 30 Торр реагирующей смеси состава $10\text{H}_2/\text{O}_2/\text{SO}_2/0.5\text{N}_2$ ($\Delta\tau$ — интервал времени между вспышками)

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводили с использованием вакуумной проточной установки. Смесь готовили заранее в стеклянных колбах большого объема, присоединенных к общему стеклянному коллектору. Потoki газовой смеси в реакторе регулировались стеклянными вентилями, установленными на входе и выходе реактора. Реактор, выполненный из кварцевого стекла (объем 1250 см^3 , длина 18.4 см, диаметр 9.4 см), подогревался терморегулируемой электропечью, снабженной с боковой стороны и с торца смотровыми кварцевыми окнами. Боковое окно позволяло визуально наблюдать процесс во всем объеме реактора. В торцевом окне был установлен светочувствительный приемник, передающий через электронный преобразователь сигналы от световых вспышек на компьютер, который непрерывно вел запись сигналов.

Продукты реакции подвергались хроматографическому анализу. Сероводород в заметных количествах не обнаружен. Анализ на со-

держание SO_3 проводился нефелометрическим методом и тоже дал отрицательный результат. Образующаяся в газовой фазе сера выносилась из реактора потоком реакционных газов и оседала в ловушке и на стеклянных коммуникациях установки, которые периодически очищались. Пробы из ловушки исследовали методом рентгенофазового анализа. Для изучения образцов методом электронной микроскопии в коммуникации непосредственно после выхода из реактора помещали металлические пластины небольших размеров, на которые оседала сера из газовой фазы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс превращения SO_2 в низкотемпературном разреженном пламени водородокислородных смесей изучался в интервалах $T = 450 \div 510\text{ °C}$ и $p \leq 200\text{ Торр}$. Эти диапазоны параметров охватывают область цепного самовоспламенения водородокислородных смесей. В проточных условиях при этих параметрах реализуются разреженные пламена. В

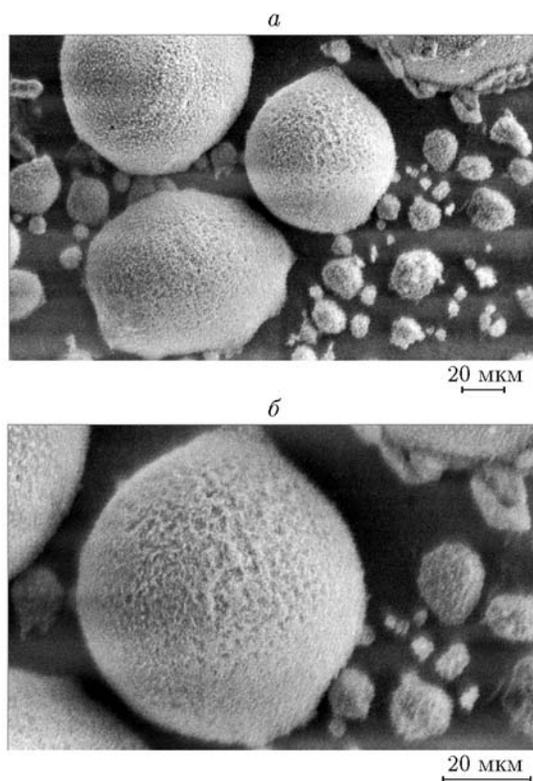


Рис. 2. Результаты электронной микроскопии образцов элементарной серы, осажденной из реагирующей газовой смеси на никелевую пластину:

a — увеличение 1000 раз, *б* — увеличение 2000 раз

присутствии добавок SO_2 при определенных скоростях потока в реакторе (время контакта $\tau \leq 1$ с) процесс переходит в новый режим — режим прерывистых пламен (рис. 1). Как показали опыты, в обоих режимах разреженных пламен происходит превращение SO_2 в элементарную серу.

После выхода из реактора сера из газовой фазы оседала в ловушке. Рентгенофазовый анализ порошкообразной серы, взятой из ловушки, показал, что во всех случаях (при разных значениях p и T) сера образуется в рентгеноаморфном состоянии.

На рис. 2 показаны снимки осажденной на никелевую пластину серы при различных увеличениях. Видно, что отдельные частицы формируют шарообразные конгломераты различных размеров, образование которых, вероятно, начинается уже в процессе конденсации на поверхности, а не в газовой фазе. Все частицы имеют практически одинаковую развитую

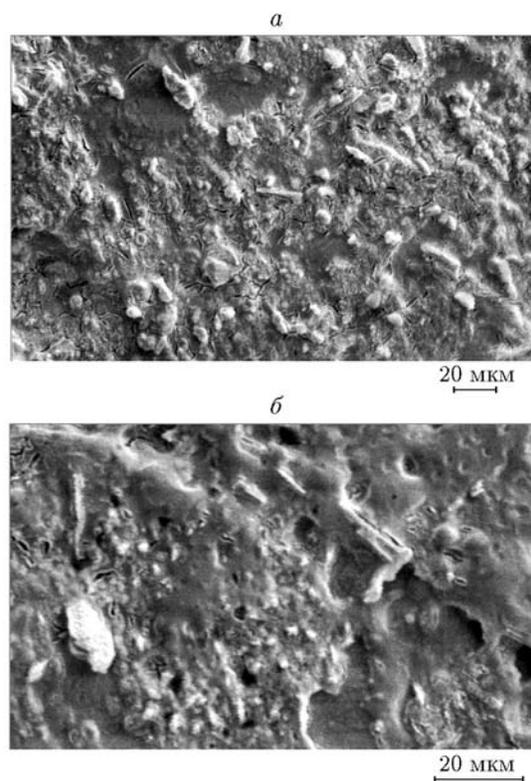


Рис. 3. Результаты электронной микроскопии образцов элементарной серы, осажденной из реагирующей газовой смеси на алюминиевую пластину:

a — увеличение 1000 раз, *б* — увеличение 2000 раз

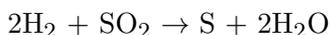
«пушистую» структуру поверхности. Вероятно, сера, полученная в таком виде, может обладать повышенной активностью. Эти вопросы могут стать предметом отдельных исследований.

Другая картина наблюдается при осаждении серы на алюминиевую пластину, протравленную в щелочи (рис. 3). В данном случае нет шарообразных структур осажденной серы. При тех же увеличениях фиксируются частицы неправильной геометрической формы. Очевидно, что материал поверхности, на которую оседала сера, оказывает влияние на формирование конгломератов частиц, образующихся в газовой фазе.

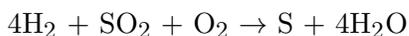
Следует специально подчеркнуть, что все опыты проводились с богатыми водородом смесями $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{N}_2$, поскольку водород в реагирующей смеси расходуется при окислении не только свободным кислородом, содержащимся в исходной смеси, но и связан-

ным в SO_2 кислородом. Как правило, в основных опытах использовались смеси состава $10\text{H}_2/\text{O}_2/\text{SO}_2/0.5\text{N}_2$. Однако эксперименты показали, что в исследованном диапазоне температуры SO_2 не реагирует непосредственно с молекулярным водородом, восстанавливаясь в элементарную серу. Так, в опытах, в которых кислород был заменен азотом, образование элементарной серы не наблюдалось. Она появлялась только в режиме низкотемпературного разреженного пламени водорода. Степень превращения SO_2 в серу зависит от состава реагирующей смеси, давления и температуры. Этот вопрос требует отдельного исследования. Однако отметим, что в определенных случаях степень превращения SO_2 может превышать даже 50 %.

Термодинамические расчеты показали, что при $T = 450 \div 500$ °C реакция восстановления серы молекулярным водородом

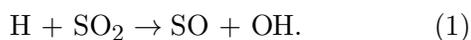


характеризуется положительными значениями $\Delta H^0 = 22.249$ ккал/моль и $\Delta G^0 = 15.845$ ккал/моль. Эта реакция эндотермична и сохраняет положительные значения ΔG^0 вплоть до очень высоких температур. Во всех рассматриваемых реакциях ΔG^0 становится отрицательной лишь при температуре 1000 °C и выше. В то же время брутто-реакция

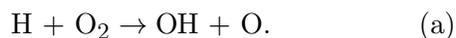


характеризуется отрицательными значениями этих параметров: $\Delta H^0 = -93.988$ ккал/моль и $\Delta G^0 = -82.744$ ккал/моль.

Приведенные оценки свидетельствуют в пользу образования серы в наших экспериментах. Можно предполагать, что сера образуется в результате взаимодействия SO_2 не с молекулярным водородом, а с водородом в атомарном состоянии, который образуется в сопряженном процессе в результате протекания цепной реакции окисления водорода. Ведущими активными центрами в этих условиях являются атомы водорода и кислорода, а также радикалы OH . В наибольших концентрациях в цепной реакции окисления водорода накапливаются атомы водорода, которые отвечают за восстановление серы из ее диоксида. Исходя из этих обстоятельств процесс превращения SO_2 может начаться, например, в реакции



Однако эта реакция сильно эндотермична. Она характеризуется значениями $\Delta H^0 = 28.935$ ккал/моль и $\Delta G^0 = 20.864$ ккал/моль и более эндотермична, чем реакция атомов водорода с молекулярным кислородом, ответственая за разветвление цепей:



Отметим, что реакция (a) тоже характеризуется положительными значениями $\Delta H^0 = 16.365$ ккал/моль и $\Delta G^0 = 10.919$ ккал/моль. Ее энергия активации практически равна ее эндотермике, так как обратная реакция является реакцией рекомбинации двух активных центров.

Если к реакции (1) подойти с этих же позиций, она должна протекать с энергией активации не менее $29 \div 30$ ккал/моль. В работе [16] методом «master equation model» определена константа ее скорости: $K_1 = 1.13 \cdot 10^{-2} (T^{-2.22}) \exp(-15.467/T)$ [$\text{см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$], в которой энергия активации действительно составляет ≈ 30 ккал/моль, что соответствует тепловому эффекту реакции. Практически такое же значение константы скорости приведено в более поздней работе [17] тех же авторов. Других данных относительно реакции (1) найти не удалось. Тем не менее, если предположить, что реакция (1) все же протекает в наших условиях, то вслед за ней может протекать также реакция



которая приведет к образованию элементарной серы. Эта реакция менее эндотермична ($\Delta H^0 = 22.517$ ккал/моль, $\Delta G^0 = 19.601$ ккал/моль), чем реакция (1), и поэтому должна протекать легче, чем реакция (1). Относительно константы скорости реакции (2) нам не удалось найти каких-либо данных.

Приведенные выше термодинамические и кинетические характеристики реакций (1) и (2) свидетельствуют о том, что их протекание в наших условиях маловероятно. Однако, если предположить, что эти реакции все же протекают, то необходимо учесть, что они будут конкурировать с основной реакцией ведущего активного центра — атомов водорода, т. е. с реакцией разветвления цепей. Влияние реакций (1) и (2) на динамику процессов горения и самовоспламенения водородокислородных смесей в сопряженном процессе превращения SO_2 анали-

тически было рассмотрено в работах [2, 3]. Математический анализ реакционной модели сопряженного процесса, включающей в себя наряду с реакциями, ответственными за цепной разветвленный процесс, также реакции (1) и (2), показал, что эти реакции не могут отрицательно влиять на развитие процесса. Установлено, что если активный центр, ответственный за разветвление цепей, одновременно вступает в реакцию продолжения цепей, то скорость развития процесса не меняется. Как видим, в реакциях (1) и (2) образуются радикалы OH, продолжающие развитие цепей, и поэтому они не должны влиять на динамику процесса. Эти представления в работах [2, 3] подтверждены экспериментально на основе данных по динамике самовоспламенения водородокислородных смесей, которые были получены с помощью специально разработанной методики регистрации световой вспышки, сопровождающей процесс самовоспламенения. Однако обе эти реакции, тем не менее, судя по приведенным выше данным, трудноосуществимы при рассматриваемых нами температурах.

Образование элементарной серы из SO может происходить не только по реакции (2), но и по другим реакциям. Например, по реакции квадратичного взаимодействия частиц между собой:



Эта реакция экзотермична: $\Delta H^0 = -6.418$ ккал/моль и $\Delta G^0 = -1.663$ ккал/моль. Для константы ее скорости в литературе приведены значения $K_3 \approx 3 \cdot 10^{-15}$ и $2 \cdot 10^{-13}$ см³ · молекул⁻¹ · с⁻¹ при $T = 300$ и 1000 К [18, 19] соответственно. Эти данные позволяют заключить, что реакция (3) может эффективно протекать в наших условиях.

В литературе рассматривается также другая реакция образования серы из SO:



Как отмечалось выше, атомы кислорода в нашей системе, как и атомы водорода, образуются при окислении водорода. Реакция (4) характеризуется параметрами $\Delta H^0 = 7.24$ ккал/моль и $\Delta G^0 = 5.445$ ккал/моль. Для этой реакции в [20] приведена энергия активации $14 \div 15$ ккал/моль ($K_4 = 3.4 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(-14800/RT)$ [см³ · молекул⁻¹ · с⁻¹]). Наряду с этим, атомы кислорода могут реагиро-

вать с SO и по другой реакции, образуя диоксид серы:



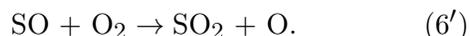
константа скорости $K_5 = 5 \cdot 10^{-31}$ см³ · молекул⁻¹ · с⁻¹ [21]. Реакция (5) протекает практически без энергии активации и характеризуется параметрами $\Delta H^0 = -137.5$ ккал/моль и $\Delta G^0 = -110$ ккал/моль.

Таким образом, если в сопряженном процессе может образоваться монооксид серы SO, то вполне реально, что в дальнейшем он преобразуется в элементарную серу по реакциям (3) и (4). При этом образующиеся атомы серы, будучи весьма активными, могут наряду с реакцией (а) участвовать в разветвлении цепей в сопряженном процессе химического превращения водородокислородной смеси по реакции



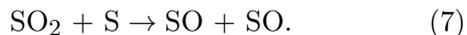
Эта реакция экзотермическая: $\Delta H^0 = -5.44$ ккал/моль, $\Delta G^0 = -7.237$ ккал/моль, в отличие от реакции (а), и протекает с малой энергией активации, $K_6 = 2.5 \cdot 10^{-11} \exp(-3830/RT)$ [см³ · молекул⁻¹ · с⁻¹] [21].

К разветвлению цепей может привести также реакция взаимодействия SO с молекулярным кислородом с образованием атомов кислорода:



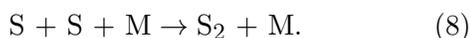
Согласно [22] константа скорости этой реакции равна $K_{6'} = 5 \cdot 10^{-31}$ см³ · молекул⁻¹ · с⁻¹. Реакция (6') экзотермична: $\Delta H^0 = -13$ ккал/моль при 298 К и $\Delta G^0 = -9.8$ ккал/моль.

Наряду с реакцией (6), атомы серы могут образовать SO, взаимодействуя с молекулой SO₂ по реакции

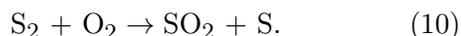


Реакция (7) ($\Delta H^0 = 6.418$ ккал/моль, $\Delta G^0 = 1.663$ ккал/моль) протекает с константой скорости $K_7 = 9.77 \cdot 10^{-12} \exp(-9450/RT)$ [см³ · молекул⁻¹ · с⁻¹] [23].

Атомы серы, отличающиеся высокой реакционной способностью, наряду с рассмотренными выше реакциями, могут рекомбинировать с образованием димера (S₂) или частиц с большим числом атомов серы:



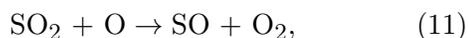
Реакция рекомбинации (8) сильно экзотермична ($\Delta H^0 = -103.143$ ккал/моль) и поэтому протекает с участием третьей частицы. Ее константа скорости приведена в [24]: $K_8 = 1.98 \cdot 10^{-33} \exp(400/RT)$ [см⁶ · молекул⁻² · с⁻¹]. Следует отметить, однако, что частица S₂ сама тоже весьма активна и обладает высокой реакционной способностью и поэтому может эффективно реагировать с кислородом по реакциям



Обе реакции сильно экзотермичны ($\Delta H_9^0 = -28.297$ ккал/моль, $\Delta H_{10}^0 = -34.719$ ккал/моль) и при температурах наших экспериментов характеризуются отрицательными значениями энергии Гиббса ($\Delta G_9^0 = -30.127$ ккал/моль, $\Delta G_{10}^0 = -31.791$ ккал/моль). К сожалению, для этих реакций нет данных по константам скоростей, что необходимо для оценки их влияния на развитие процесса.

Рассмотренные выше элементарные реакции позволяют сделать вывод, что если SO₂ в результате той или иной реакции приведет к образованию SO, то дальнейшее превращение этого оксида в элементарную серу не вызовет затруднений.

Исходя из того, что реакции (1) и (2), в которых соответственно образуются SO и атомы серы, затруднены, можно рассматривать и другие возможные каналы превращения SO₂ в SO, например реакцию

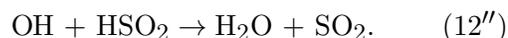
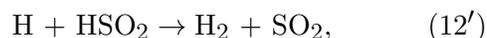


которая характеризуется значениями $\Delta H^0 = 12.500$ ккал/моль и $\Delta G^0 = 9.400$ ккал/моль и по данным [12] может протекать с константой скорости $K_{11} = 8.3 \cdot 10^{-12} \exp(-20.375/RT)$.

Следует отметить, что в рассмотренных выше работах по влиянию SO₂ на процессы высокотемпературного горения ингибирующий эффект SO₂ связывают с реакцией присоединения атомов водорода к этой частице:

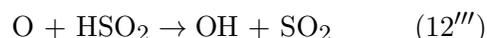


Далее HSO₂, сталкиваясь с активными центрами, может отдать обратно атом водорода, тем самым реализовать реакцию рекомбинации активных центров, восстанавливая вновь SO₂:



Реакция (12) сильно экзотермична: $\Delta H^0 = -42.286$ ккал/моль, $\Delta G^0 = -25.754$ ккал/моль. Для нее в работах [16, 17] приведена константа скорости $K_{12} = 7.58 \cdot 10^{-12} (T/298, K)^{1.59} \exp(2585/RT)$ [см³ · молекул⁻¹ · с⁻¹]. Реакции (12') и (12'') достаточно быстрые и протекают практически без энергии активации. Их константы скорости определены в работе [17]: $2.61 \cdot 10^{-12}$ и $7.6 \cdot 10^{-12}$ см³ · молекул⁻¹ · с⁻¹ соответственно.

Относительно возможной реакции атомов кислорода с HSO₂:



данных по константе скорости найти не удалось. Эта реакция выгодна и характеризуется значениями $\Delta H^0 = 60.400$ ккал/моль и $\Delta G^0 = -59.100$ ккал/моль. При протекании такой реакции мы имеем замену двухвалентного активного центра O на одновалентный активный центр OH, поэтому реакция (12''') также может оказывать замедляющее воздействие на динамику сопряженного процесса.

Возвращаясь к взаимодействию SO₂ с активными центрами в сопряженном процессе, нужно отметить, что наряду с реакцией (12) взаимодействие H с SO₂ может протекать также с образованием частицы другого строения — HOSO, а не HSO₂:

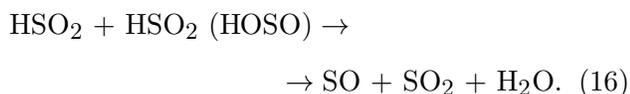


В работе [17] приведено значение константы скорости этой реакции $K_{13} = 4.25 \cdot 10^{-12} (T/298, K)^{1.63} \exp(-7678/RT)$ [см³ · молекул⁻¹ · с⁻¹]. Данных относительно реакции атомов H, O и радикалов OH с частицей HOSO в литературе не обнаружено.

Вместе с тем в литературе есть количественные данные относительно реакций распада частиц HSO₂ и HOSO с образованием OH и SO:



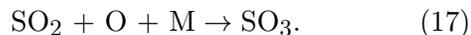
Обе реакции сильно эндотермичны: $\Delta H^0 = 71.268$ ккал/моль, их свободная энергия составляет $\Delta G^0 = 46.864$ ккал/моль. Для реакции (14) в [16, 17] приведена константа скорости реакции второго порядка $K_{14} = 0.05 \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а для реакции (15) — константа скорости первого порядка $K_{15} = 2.67 \cdot 10^{15} (T/298, \text{ К})^{-0.32} \exp(-70\,750/RT)$. Будучи достаточно устойчивыми к распаду, частицы HSO_2 и HOSO должны накапливаться в высоких концентрациях. В силу этого, вероятно, необходимо учитывать также их столкновения друг с другом, что может привести к образованию SO :



Такой канал превращения HSO_2 характеризуется значениями $\Delta H^0 = -5.230$ ккал/моль и $\Delta G^0 = -2.231$ ккал/моль. К сожалению, данных по константе скорости такого термодинамически выгодного пути превращения HSO_2 (HOSO) в SO найти не удалось.

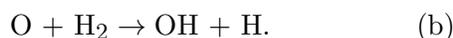
Таким образом, мы рассмотрели, на наш взгляд, все основные элементарные реакции, которые возможны при восстановлении серы из ее диоксида в сопряженном процессе химического превращения SO_2 в цепной реакции окисления водорода, ведущими активными центрами которой являются частицы H , O и OH .

Необходимо отметить, что с процессом превращения SO_2 в направлении восстановления элементарной серы может конкурировать другой путь превращения SO_2 — окисление его в SO_3 :



Эта реакция экзотермична: $\Delta H^0 = -87$ ккал/моль и $\Delta G^0 = -45.2$ ккал/моль, протекает с константой скорости третьего порядка $K_{17} = 4.96 \cdot 10^{-33} \text{ см}^6 \cdot \text{молекул}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ [25]. Однако, как показывают опыты, в наших условиях SO_3 не образуется. Этот факт свидетельствует о том, что рассмотренные выше реакции преобладают над реакцией (17). В то же время скорость реакции (17) при давлении $150 \div 200$ Торр примерно в 10^4 раза выше скорости реакции (11) атома кислорода с SO_2 с отрывом атома кислорода.

Атомы кислорода, конечно, реагируют в основной цепной реакции с молекулярным водородом, продолжая процесс развития цепей:

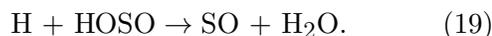


Реакция (17) должна уступать реакции (b) с учетом того, что в рассматриваемом нами случае богатых водородом водородокислородных смесей концентрация H_2 в десять раз выше концентрации SO_2 . Отношение скоростей реакции (b) к (17), рассчитанное на основе приведенных выше данных по константам скоростей при $T = 500$ °C, составляет $\approx 1.5 \cdot 10^2$. Иначе говоря, атомы кислорода в нашем процессе должны, главным образом, расходоваться, продолжая развитие процесса разветвления цепей по реакции (b).

Можно предположить еще один канал образования SO с участием атомов водорода, когда, например, два атома водорода одновременно сталкиваются с молекулой SO_2 :



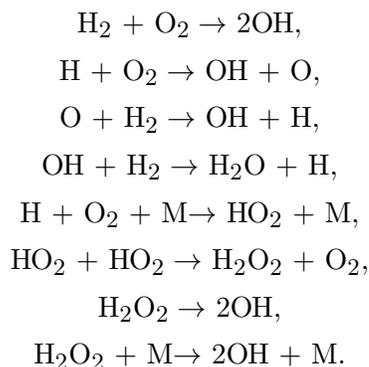
Конечно, такая тримолекулярная реакция маловероятна, несмотря на то, что в низкотемпературном пламени горения водорода концентрация атомарного водорода очень высокая и превышает концентрации других активных центров — O и OH . Термодинамически этот канал очень выгодный: $\Delta H^0 = -89.8$ ккал/моль и $\Delta G^0 = -76.35$ ккал/моль. Можно предположить, что такая брутто-реакция реально протекает в две стадии. Первая стадия — это реакция (13) присоединения атомов H к SO_2 с образованием HOSO . Она характеризуется параметрами $\Delta H^0 = -42.286$ ккал/моль, $\Delta G^0 = -25.754$ ккал/моль и протекает, как уже отмечалось выше, с высокой скоростью. Судя по тепловому эффекту реакции (13), частица HOSO должна быть достаточно устойчивой и может распадаться мономолекулярно по реакции (15), для протекания которой требуется энергия активации $E = 70.75$ ккал/моль [16, 17]. Это вторая стадия. Сумма ΔH^0 и ΔG^0 реакций (13) и (15) соответствует аналогичным параметрам брутто-реакции (18). Более выгодным путем дальнейшего превращения HOSO может оказаться взаимодействие этой частицы с атомом водорода, приводящее к образованию SO и молекулы воды:



Реакция (19) термодинамически весьма выгодная: $\Delta H^0 = -47.515$ ккал/моль, $\Delta G^0 = -50.597$ ккал/моль. К сожалению, нам не удалось найти данных по константе скорости этой реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные выше возможные элементарные реакции позволят в дальнейшем конкретизировать механизм химического превращения SO_2 с образованием элементарной серы в разреженном низкотемпературном пламени водородокислородных смесей. Механизм сопряженного процесса должен включать в себя совокупность взаимосвязанных элементарных реакций атомов и радикалов, описывающих цепную реакцию окисления водорода и реакции химического превращения SO_2 с образованием элементарной серы. Цепной процесс окисления водорода в области самовоспламенения можно представить следующими элементарными реакциями:



Блок элементарных реакций, отражающих химическое превращение SO_2 , может быть построен на основе рассмотренных выше элементарных реакций с учетом условий, при которых осуществлялся эксперимент. Ключевыми в этом блоке должны быть реакции, приводящие к образованию SO . Реакция (1) с указанной для нее константой скорости трудноосуществима. Развитие процесса в две стадии представляется более облегченным: это реакция (12) прилипания H к SO_2 и реакция (14) распада частицы HSO_2 по второму порядку. Образование атомов серы из SO протекает по достаточно быстрой реакции (3).

Анализ того или иного блока реакций превращения SO_2 в совокупности с блоком реакций окисления водорода может быть полноценно осуществлен методом математического моделирования.

Авторы выражают благодарность проф. С. Л. Харатьяну, в лаборатории которого были получены снимки электронной микроскопии и выполнен рентгенофазовый анализ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Манташян А. А., Микаелян А. Ж. Стабильные и пульсирующие низкотемпературные цепные пламена водорода в присутствии SO_2 // 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 водородокислородных смесей с добавками диоксида серы. Параметрические характеристики по световому излучению // 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 SO_2 на цепную реакцию окисления водорода. «Прерывистые пламена» // Физика горения и взрыва. — 2014. — Т. 50, № 1. — С. 3–12.
4. Fenimore C. P., Jones G. W. Sulfur gas of hydrogen-oxygen flames // J. Phys. Chem. — 1965. — N 10. — P. 3593–3597.
5. Kallend A. S. Effect of sulfur dioxide on equilibrium in hydrogen flames // Combust. Flame. — 1969. — N 13. — P. 324–327.
6. Durie R. A., Smith M. Y., Johnson G. M. The effect of sulfur dioxide on hydrogen-atom recombination on the burnt gas of premixed fuel-rich propane-oxygen-nitrogen flames // Combust. Flame. — 1971. — V. 17, N 2. — P. 197–203.
7. 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.
8. Smith O. S., Wong S. N., Tserregouis S. I., Westbrook C. K. The sulfur catalyzed recombination of atomic oxygen in a $\text{CO}/\text{O}_2/\text{A}$ // Combust. Sci. Technol. — 1983. — V. 30. — P. 241–271.
9. Glarborg P., Kubel D., et al. Impact of SO_2 and NO on CO oxidation under post-flame conditions // Intern. J. Chem. Kinet. — 1996. — V. 28. — P. 773–790.
10. Rasmusen G. L., Glarborg P., Marshall P. Mechanism of radical removal by SO_2 // Proc. Combust. Inst. — 2007. — V. 31. — P. 330–347.
11. Dagaut P. Experimental and kinetic modeling study of the effect on NO and SO , on the oxidation of CO H_2 mixtures // Intern. J. Chem. Kinet. — 2003. — V. 35. — P. 564–575.
12. Alzueta M. U., Bilbao R., Glarborg P. Inhibition and sensitization of fuel oxidation by SO_2 // Combust. Flame. — 2001. — V. 127, N 4. — P. 2234–2251.
13. Gimenez-Lopes J., Martinez M., Millera A., Bilbao R., 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.

14. **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. 403.
15. <http://www.myengineeringworld.net/2013/10/Excel-thermochemical-NASA-polynomials-Burcat.html>.
16. **Huges K. J., Belitz M. A., Pilling M. J., Robertson S. H.** A master equation model for the determination rate coefficient in the H + O₂ system // Proc. Combust. Inst. — 2002. — V. 29. — P. 2431–2437.
17. **Blitz M. A., Huges K. J., Pilling M. J., Robertson S. H.** Combined experimental and master equation investigation of the multiwall reaction H + SO₂ // J. Phys. Chem. A. — 2006. — V. 110. — P. 2996.
18. **Martinez M., Herron J. T.** Kinetic gas-phase titration of sulfur atoms in S_xO_y systems // Intern. J. Chem. Kinet. — 1983. — V. 12. — P. 1127.
19. **Sheffield K. J.** Evaluated chemical kinetics rate constants for various gas phase reactions // Phys. Chem. Ref. Data. — 1973. — V. 2. — P. 25.
20. **Lu C. W., Wu Y. J., Lee Y. R., Zhu R. S., Lin M. C.** Experiments and calculations on rate coefficients for pyrolysis of SO₂ and the reaction O plus SO at high temperature // J. Phys. Chem. A. — 2003. — V. 107. — P. 11020.
21. **Singleton D. L., Cvetanovich 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.
22. **Atkinson R., Baulch D. L., et al.** Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry // J. Atmos. Chem. Phys. — 2004. — V. 1, N 4. — P. 1461.
23. **Murakami Y., Onishi S., Kobagashi T., et al.** High temperature reaction of S + O₂ → SO + SO // J. Phys. Chem. A. — 2003. — V. 107. — P. 10996.
24. **Nicholas J. E., Amodio C. A., Barer M. J.** Kinetic and mechanism of the decomposition of H₂S // Chem. Soc. Faraday Trans. — 1979. — V. 75.
25. **Yilmaz A., Hindiazi L., Jensen A. D., Glarborg P., Marshall P. J.** Thermal dissociation of SO₃ at 1000–1400 K // J. Phys. Chem. A. — 2006. — V. 110. — P. 6654.

Поступила в редакцию 25/XII 2015 г.
