

ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆԻ ԱՆՎԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՖԻԶԻԿԱՅԻ ԻՆՍՏԻՏՈՒՏ

ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ ՀԱՍՄԻԿ ԱՐՁՈՒՄԱՆԻ

**SO₂-ի ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ՋՐԱԾՆԱԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ԽԱՌՆՈՒՐԴԻ
ՑԱԾՐՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԲՈՑԵՐԻ
ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Բ.00.04 – “Ֆիզիկական քիմիա” մասնագիտությամբ
քիմիական գիտությունների թեկնածուի գիտական աստիճանի
հայցման ատենախոսության

ՍԵՂՄԱԳԻՐ

ԵՐԵՎԱՆ – 2023

ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ им. А.Б. НАЛБАНДЯНА НАН РА

АРУТЮНЯН АСМИК АРЗУМАНОВНА

**ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПЛАМЕНИ ВОДОРОДНО-
КИСЛОРОДНОЙ СМЕСИ В ПРИСУТСТВИИ SO₂**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук по специальности

02.00.04 - “физическая химия”

ЕРЕВАН – 2023

Ատենախոսության թեման հաստատվել է ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. Նալբանդյանի անվ.
Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտի Գիտական խորհրդի կողմից

Գիտական ղեկավար՝ քիմ. գիտ. դոկտոր Սերգեյ Դմիտրիի Արսենյան

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝

քիմ. գիտ. դոկտոր, պրոֆեսոր, Ռոմիկ Սուրենի Հարությունյան
քիմ. գիտ. թեկնածու, Միքայել Զհանգիրի Պողոսյան

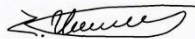
Առաջատար կազմակերպություն՝ ՀՀ ԳԱԱ Մ.Գ.Մանվելյանի անվան
Ընդհանուր և անօրգանական քիմիայի ինստիտուտ

Պաշտպանությունը կայանալու է 2023 թ. դեկտեմբերի 15-ին, ժամը 14:30-ին ՀՀ
ԳԱԱ Ա. Բ. Նալբանդյանի անվան Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտում գործող
«Քիմիայի» 017 մասնագիտական խորհրդում (0014, Երևան, Պ. Սևակի փող., 5/2):

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. Նալբանդյանի անվան
Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտի գրադարանում:

Սեղմագիրն առաքված է 2023 թ. նոյեմբերի 9 -ին:

Մասնագիտական խորհրդի գիտական քարտուղար,
Ֆիզ. -մաթ. գիտ. թեկնածու



Հ.Պ. Սարգսյան

Тема диссертации утверждена Учёным советом Института химической физики им.
А.Б. Налбандяна НАН РА

Научный руководитель: доктор хим. Наук Сергей Дмитриевич Арсентьев

Официальные оппоненты

доктор хим. наук, профессор Ромик Суменович Арутюнян
кандидат хим. наук Микаел Джангирович Погосян

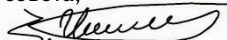
Ведущая организация: Институт Общей и Неорганической Химии
им. М.Г.Манвеляна НАН РА

Защита диссертации состоится “15” декабря 2023 г. в 14:30 часов на заседании
Специализированного совета 017 ВАК РА "Физическая и неорганическая химия",
действующего при Институте химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА
(0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химической физики
НАН РА.

Автореферат разослан “9” ноября 2023 г.

Учёный секретарь специализированного совета,
кандидат физ.-мат. наук



Г.П. Саркисян

Ատենախոսության թեմայի արդիականությունը

Ներկայումս ջերմային էներգիա ստանալու նպատակով հիմնականում օգտագործվում են ինչպես բնական ածխաջրածնային հումքի, այպես էլ ածխի այրման գործընթացները: Բնական գազը, նավթը և ածուխը այրելիս դրանցում պարունակվող ծծումբն օքսիդանում է՝ առաջացնելով հիմնականում երկու միացություն՝ ծծմբի երկօքսիդ (SO_2 , ծծմբային գազ) և ծծմբի եռօքսիդ (SO_3 , ծծմբական անհիդրիդ): Ծծումբը և նրա որոշ միացություններ առկա են հանածո վառելանյութերում՝ բնական գազ, նավթ, ածուխ: Ծծմբի երկօքսիդը առկա է նաև մետալուրգիական արտանետումների մեջ՝ պայմանավորված նրանով, որ արդյունահանված և վերամշակված հանքաքարում գոյություն ունեն ծծմբի միացություններ:

Ծծմբի երկօքսիդի ազդեցությունը կարող է առաջացնել շնչառական դիսֆունկցիա և շնչառական տարբեր հիվանդությունների զգալի աճ: Մասնավորապես կարող է ազդել լորձաթաղանթի, քթի խոռոչի, շնչափողի, բրոնխների վրա՝ առաջացնելով հազ, խռպոտության և կոկորդի ցավ: Բացի այդ՝ ծծմբային գազը հանգեցնում է հողի թթվայնացման, կենդանիների և բույսերի թունավորման՝ զգալի վնաս պատճառելով շրջակա միջավայրին:

Ծծմբական անհիդրիդը հեշտությամբ ուտիլզացվում է, քանի որ այն ջրի մեջ կլանվում է և վեր է ածվում ծծմբական թթվի: Սակայն SO_2 -ը չունի նմանատիպ հատկություն, և նրա վերաօգտագործումը ավելի բարդ խնդիր է:

Ջերմակայանների և մետալուրգիական արտադրությունների կողմից արտանետվող գազերի հետ մեկտեղ մթնոլորտ արտանետվող ծծմբական գազի վնասազերծման խնդիրը միանգամայն արդիական է դարձնում վերջինիս անվնաս միացությունների փոխակերպման ռացիոնալ ուղիների որոնումը: Այս աշխատանքում սահմանվել է, որ ջրածնաթթվածնային խառնուրդների ցածր ջերմաստիճանային նոսրացված բոցերի ռեժիմում SO_2 -ի հավելումը ենթարկվում է վերականգնման՝ տարրական ծծմբի գոյացմամբ:

Ծծումբը արդյունահանում են ինչպես ազատ ծծումբ պարունակող, այնպես էլ ծծմբի միացությունների հանքավայրերից: Արտադրված ծծմբի մոտ կեսն օգտագործվում է ծծմբական թթվի արտադրության մեջ, իսկ մյուս մասը՝ կաուչուկի վուկանացման, գյուղատնտեսական վնասատուների ոչնչացման համար, օրգանական սինթեզի մեջ, բժշկության, լուցկու, պիրոտեխնիկական կոմպոզիցիաների, ծխացող վառողի արտադրության մեջ և այլն: Բացի այդ, ծծումբ-բիտում կոմպոզիցիաների կազմում ծծումբն օգտագործվում է ծծմբային ասֆալտ ստանալու համար, իսկ որպես պորտլանդական ցեմենտի փոխարինող՝ ծծմբային բետոն ստանալու համար:

Ազատ ռադիկալների մասնակցությամբ բարդ քիմիական ռեակցիաների մեխանիզմների ուսումնասիրության նպատակը գործնականում դրանց կիրառման

առավել արդյունավետ ուղիներ գտնելն է: ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. Նալբանդյանի անվան Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտում սկսել և զարգանում է նոր ուղղություն, որը հիմնված է շղթայական ռեակցիաների ազդեցության և անօրգանական նյութերով զուգորդված փոխակերպման գործընթացների իրականացման վրա: Այս մոտեցման հիմքում քիմիական փոխակերպման հիմնարար տեսությունն է, ըստ որի ազատ ռադիկալները փոխազդում են վալենտապես հագեցած մոլեկուլների ատոմների հետ՝ համեմատաբար ցածր ակտիվացման էներգիայով: Այդ պատճառով ցածր ջերմաստիճաններում քիմիական պրոցեսն ընթանում է բարձր արագությամբ, իսկ շղթայական ռեակցիայի միջավայրն ազատ ռադիկալների և ատոմների բարձր կոնցենտրացիայով միջավայր է: Հետևաբար անօրգանական նյութերը, այդ թվում նաև SO₂-ը, կարող են շղթայական ռեակցիայի միջավայրում ազատ ռադիկալների հետ փոխազդել ավելի մեծ արդյունավետությամբ:

Աշխատանքի նպատակը և խնդիրները

Աշխատանքում նպատակ է դրվել ռաումնասիրել SO₂-ի ազդեցությունը ջրածին-թթվածին շղթայական ռեակցիայի վրա, ցածրջերմաստիճանային ռեժիմում, որի ընթացքում SO₂-ը փոխակերպվում է ծծմբի և հետագոտել այդ փոխարկման մեխանիզմը: Դրված նպատակին հասնելու համար լուծվել են հետևյալ խնդիրները.

1. Հետազոտվել են SO₂-ի փոխարկման առանձնահատկությունները ջրածին-թթվածին օքսիդացման ռեակցիայում՝ ստատիկ և դինամիկ պայմաններում:
2. Հետազոտվել է ջրածին-թթվածին-ծծմբի երկօքսիդ խառնուրդների ռեակցիաների առանձնահատկությունների կախվածությունը ֆիզիկական պարամետրերից՝ ճնշումից, ջերմաստիճանից, ռեագենտների կոնցենտրացիաներից և այլն:
3. Սահմանվել են ուղիներ SO₂-ի օգտահանման համար, որպես վերջնական արդյունք՝ տարրական ծծմբի փոխակերպման նպատակով:
4. Թվային մոդելավորման մեթոդով իրականացնվել է հետազոտված քիմիական ռեակցիայի մեխանիզմի կինետիկական վերլուծությունը:
5. Հետազոտվել է ռեակցիայի փոխակերպման հետևանքով առաջացած պինդ արգասիքի՝ ծծմբի քիմիական և ֆիզիկական հատկությունները:

Աշխատանքի գիտական նորույթ

- Նորարարությունը հիմնված է ծծմբի երկօքսիդի փոխակերպման զուգորդված գործընթացի իրականացման վրա, որն ընթանում է ջրածնի օքսիդացման ճյուղավորված շղթայական ռեակցիայով:
- Ցույց է տրված, որ ցածրջերմաստիճանային և ճնշման պայմաններում ջրածնի օքսիդացման շղթայական ռեակցիայում առաջանում են H₂O-ատոմները և OH ազատ ռադիկալներ, որոնք զուգորդված պրոցեսում SO₂-ը փոխակերպում են S-ատոմային ծծմբի:
- Ի տարբերություն բարձր ջերմաստիճանային տիրույթի, ընդհատվող բոցային ռեժիմում SO₂-ի հավելումները ջրածնի ցածրջերմաստիճանային այրման

Ժամանակ չեն ունենում արգելակող ազդեցություն, այլ արագացնում են ռադիկալային շրթայական պրոցեսը:

Աշխատանքի գործնական նշանակությունը

1. Ստացված արդյունքները հնարավորություն են տալիս ավելի լավ հասկանալ ջրածնի օքսիդացման շրթայական ռեակցիայի ազդեցությամբ անօրգանական միացությունների, մասնավորապես՝ ծծմբի երկօքսիդի քիմիական փոխակերպման գործընթացների մեխանիզմը և այս գիտական հիմքով մոտենալ բնապահպանական խնդիրների լուծմանը:
2. Ծծմբի երկօքսիդի ավելացմամբ ջրածնի օքսիդացման շրթայական ռեակցիայի ուսումնասիրությունից ստացված տվյալները կարող են գործնական կիրառություն ունենալ ջերմային էլեկտրակայաններից և մետաղագործական գործարաններից ջերմային արտանետումների ժամանակ ծծմբի երկօքսիդի օգտահանման համար:
3. Ստացված արդյունքները կարող են օգտակար լինել SO₂-ի առկայությամբ ածխաջրածինների, մասնավորապես մեթանի նպատակային այրման գործընթացի օպտիմալացման համար:

Աշխատանքի հրատարակումները

Ատենախոսության հիմնական մասը հրատարակվել է 8 հոդվածում, որոնցից 4-ը տեղական, իսկ 4-ը՝ Scopus և Web of Science Group- ում գրանցված միջազգային ամսագրերում: Ատենախոսության արդյունքները ներկայացվել են տեղական և միջազգային գիտաժողովներում և հրապարակվել է 5 թեզիսներում:

Ատենախոսության կառուցվածքն ու ծավալը

Ատենախոսությունը բաղկացած է բովանդակությունից, ներածությունից, 4 գլխից՝ գրական ակնարկից, փորձի մեթոդաբանությունից (ցածր ջերմաստիճանային բոցերի առանձնահատկությունների փորձարարական եղանակով ուսումնասիրությունից), զուգորդված գործընթացի մաթեմատիկական մոդելավորումից (ծծմբի առաջացման մեխանիզմի ուսումնասիրությունը), եզրակացություններից և օգտագործված գրականության ցանկից: Աշխատանքը շարադրված է 113 էջում, պարունակում է 34 նկար, 6 աղյուսակ և 124 գրական հղում:

Աշխատանքի փորձաքննությունը

Ատենախոսությունը քննարկվել և հրապարակային պաշտպանության է երաշխավորվել ՀՀ ԳԱԱ Նալբադյանի անվան Քիմիական Ֆիզիկայի ինստիտուտի Ածխաջրածինների օքսիդացման լաբորատորիայում և ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. Նալբադյանի անվան Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտի 2023թ. սեմինարում: Ատենախոսության արդյունքները զեկուցվել են հետևյալ գիտաժողովներում:

- II Научная Конференция Армянского Химического Общества (с международным участием) “Новые материалы и процессы” 4-8 октября 2010г. Ереван-Горис, Армения.
- International conference “Current problems of chemical physics”. Dedicated to the 50th anniversary of the Institute of Chemical Physics NAS RA. 9-12 octobr 2012. Yerevan, Armenia.
- IV Научная Конференция Армянского Химического Общества (с международным участием) “Достижения и проблемы”, 7-11 октября 2014 г. Ереван-Ванадзор, Армения.
- V Научная Конференция Армянского Химического Общества (с международным участием) “Актуальные задачи фундаментальной и прикладной химии” 3-7 октября 2017г. Ереван, Армения.
- 15th International Conference on Environmental Science and Technology. Rhodes, Greece, 31 August to 2 September 2017.

Գլուխ 1. Գրական ակնարկ

Գրական ակնարկը բաղկացած է 2 հիմնական բաժիններից. առաջին բաժնում ներկայացված են ջրածին-թթվածին ճյուղավորված շղթայական ռեակցիայի մեխանիզմը և ինքնաբոցավառման սահմանները: Երկրորդ բաժնում ներկայացված է SO₂-ի ազդեցությունը շղթայական ռեակցիաների վրա:

Գլուխ 2. Փորձարարական մաս

Աշխատանքում ներառված փորձերն իրականացվել են վակուումային համակարգում: Վակուումային սարքի վրա փորձերը կատարվել են գլանաձև կվարցիե ռեակտորում: Համակարգն ունի ելք դեպի գրանցող սարք, որը հնարավորություն է տալիս արձանագրել ռեակցիայի հետևանքով առաջացած բռնկումներն «ընդհատվող բոցերի» ռեժիմում:

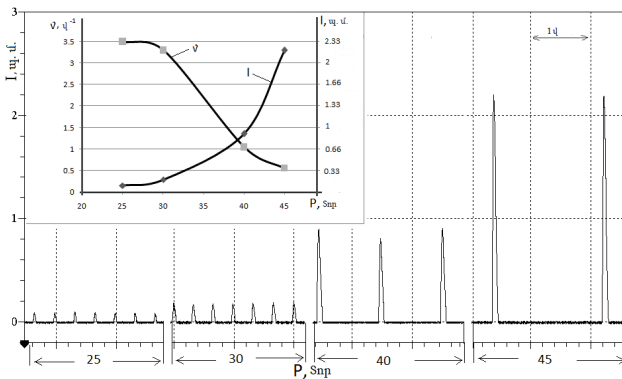
Ուսումնասիրվել են հետևյալ բաղադրությունների խառնուրդները համապատասխան պարզիալ ճնշումային հարաբերությամբ 10H₂:O₂:SO₂:0.5CO₂; 10H₂:O₂:1.5N₂; 10H₂:O₂:0.5SO₂:N₂; 10H₂:O₂:SO₂:0.5N₂: Գործընթացը մանրազնին ուսումնասիրվել է երեք ջերմաստիճանի պայմաններում՝ 470, 490 և 510 °C:

Փորձերի ընթացքում պարբերաբար կատարվել են նմուշառումներ՝ էլանյութերի ծախսի որոշման նպատակով: Էլանյութերի և վերջանյութերի բաղադրությունը ուսումնասիրվել է քրոմատոգրաֆային, էլեկտրոնային մանրադիտակի և ռենգենաֆազային անալիզիների եղանակներով: Փորձերի ընդացքում դիտարկված լուսարձակումների գրանցումը իրականացվել է լուսային կլանման եղանակով, որը իրականացվել է S-recorder-2 սարքի միջոցով:

Գլուխ 3. SO₂-ի առկայությամբ ջրածնաթթվածնային խառնուրդի ցածր ջերմաստիճանային բոցերի առանձնահատկությունների ուսումնասիրումը փորձարարական եղանակով

«Ընդհատվող բոցերի» երևույթը նկատվում է որոշակի բաղադրությամբ նախապես միախառնված փոխակերպման գործընթացի ջրածնաթթվածնային խառնուրդների իրականացման հոսքային ռեժիմում, որոնք պարունակում են ծծմբի երկօքսիդի (SO₂) հավելումներ: Գործընթացն իրականացվում է P≤80 Տոր, T=470-510 °C պարամետրերի պայմաններում, որոնք բնութագրում են ինքնաբոցավառման տիրույթը: Փորձերը կատարվել են 470, 490 և 510 °C ջերմաստիճաններում, և գրանցվել են համապատասխան արդյունքները: Ստատիկ պայմաններում կատարված փորձերը ցույց են տալիս, որ SO₂ պարունակող և չպարունակող ռեակցիոն խառնուրդներն ինքնաբոցավառվում են մոտավորապես միևնույն ճնշումների պայմաններում՝ P≈2-3 Տոր:

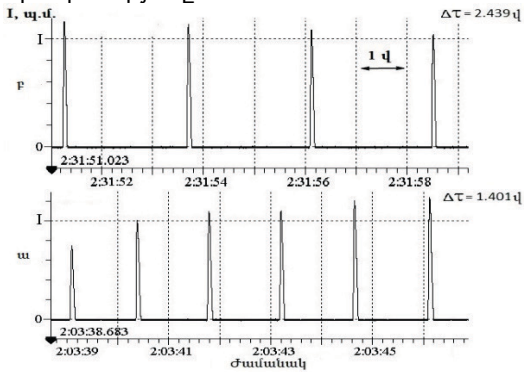
Վիզուալ դիտարկումները ցույց են տվել, որ SO₂ չպարունակող խառնուրդները ռեակտոր բաց թողնվելիս հոսքային պայմաններում ռեակցվում են բոցային ռեժիմում, որն էլ բնութագրվում է բաց երկնագույն լուսավորմամբ: Գործընթացը սկսվում է 2-3 Տոր ճնշման պայմաններում, և ռեակտորում ճնշման բարձրացման հետ մեծանում է լուսարձակման պայծառությունը: Մինչդեռ, SO₂-ի հավելումներով խառնուրդները մինչև 10 Տոր ճնշման և 470 °C ջերմաստիճանի պայմաններում, ինչպես նաև 15 և 20 Տոր ճնշումների և համապատասխանաբար 490 ու 510 °C ջերմաստիճանների պայմաններում «ընդհատվող բոցերը» սկսում են համապատասխան ճնշումներից ավելի բարձր պայմաններում: Հետագա ճնշման բարձրացման հետ մեծանում է լուսարձակումների ինտենսիվությունը: Յուրաքանչյուր լուսարձակման իմպուլսը ընդգրկում է ռեակտորի ողջ ծավալը:



Նկար 1. «Ընդհատվող բոցեր» լուսարձակումների համակարգչային ֆիքսումը տարբեր ճնշումների պայմաններում. P=25, 30, 40 և 50 Տոր, T=470 °C: Ռեակցիոն խառնուրդի բաղադրությունը՝ 10H₂:O₂:SO₂:0.5N₂:

Նկ 1-ում բերված է այն լուսարձակումների համակարգչային գրանցումը, որը բնութագրում է ռեակցիոն խառնուրդի տարբեր ճնշումների և ռեակտորում 470°C ջերմաստիճանի պայմաններում ստացված «ընդհատվող բոցերը»: Ինչպես երևում է ներկայացված տվյալներից, ճնշման մեծացման հետ մեծանում է նաև լուսարձակումների ինտենսիվությունը և նվազում է լուսարձակումների հաճախականությունը:

Հաստատուն ճնշման պայմաններում բռնկումների հաճախականությունը կախված է կոնտակտի ժամանակից (τ_k): Կոնտակտի ժամանակի մեծացման հետ, մեծանում է բռնկումների միջև ընկած ժամանակահատվածը այսինքն՝ նվազում է բռնկումների հաճախականությունը:

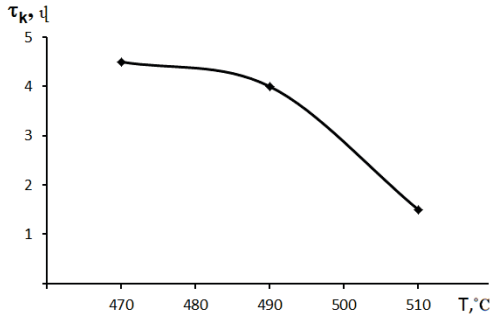


Նկար 2. Տատանումների փուլում «ընդհատվող բոցերի» լուսարձակումների հաճախականության կախվածությունը կոնտակտի ժամանակից ա) $\tau_k=0.8$ վ և բ) $\tau_k = 3.2$ վ: Ռեակցիոն խառնուրդի բաղադրությունը՝ 10H₂:O₂:SO₂:0.5N₂, T=470 °C, P=40 Տոր: Արսցիս առանցքով նշված է ժամանակն ըստ բացարձակ ժամանակի սանդղակի՝ ժամը, րոպեն, վայրկյանը:

Նկ. 2-ում ներկայացված է բռնկումների լուսարձակումների համակարգչային գրանցումը, որը ստացվել է T = 470 °C և P = 40 Տոր պայմաններում՝ կոնտակտի երկու ժամանակների համար: $\tau_k = 3.2$ վ և 0.8 վ: Ռեակցիոն խառնուրդի բաղադրությունը՝ 10H₂:O₂:SO₂:0.5N₂: Ինչպես երևում է նկ. 2-ից երկու հաջորդական բռնկումների միջև ընկած ժամանակահատվածը (տատանումների փուլում) կազմում է $\Delta\tau = 1.4$ վ երբ $\tau_k = 0.8$ վ, և $\Delta\tau = 2.44$ վ երբ $\tau_k = 3.2$ վ:

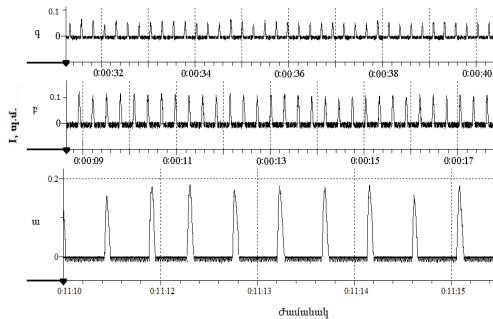
Բոլոր ջերմաստիճաններում «ընդհատվող բոցերի» ռեժիմը դիտվում է կոնտակտի ժամանակի փոքր արժեքների դեպքում: Սահմանափակող կոնտակտի ժամանակը, կախված է ջերմաստիճանից, երբ այս ռեժիմը դադարում է գոյություն ունենալ (նկ.3): Այսպիսով՝ ջերմաստիճանի աճի հետ ժամանակը նվազում է $\tau_k \approx 4.5$ վ-ից T = 470 °C-ում մինչև $\tau_k \approx 1.5$ վ T = 510 °C-ում: Հաստատուն ջերմաստիճանում

ճնշման իջեցումը նաև բերում է կոնտակտի ժամանակի սահմանային նվազեցման, երբ «ընդհատվող բոցերը» դադարում են գոյություն ունենալ:



Նկար 3. Սահմանային կոնտակտի ժամանակի կախվածությունը ջերմաստիճանից, P = 80 Տորում, երբ «ընդհատվող բոցերը» դադարում են գոյություն ունենալ: Ռեակցիոն խառնուրդի պարզիալ բաղադրությունը՝ 10H₂:O₂:SO₂:0.5N₂:

Լուսարձակումների հաճախականությունը և ինտենսիվությունը կախված են նաև ջերմաստիճանից: Կոնտակտի հաստատուն ժամանակի և ռեակտորում հաստատուն ճնշման պայմաններում ջերմաստիճանի բարձրացման հետ մեծանում է լուսարձակումների հաճախությունը և նվազում է ինտենսիվությունը: Փորձարարական արդյունքները, որ ստացվել են 470, 490 և 510 °C պայմաններում, ներկայացված են նկ. 4-ում:



Նկար 4. Հաջորդական լուսային բռնկումներն «ընդհատվող բոցերի» ռեժիմում տարբեր ջերմաստիճանների պայմաններում. ա) T = 470 °C, բ) 490 °C, գ) 510 °C, P = 30 Տոր: Ռեակցիոն խառնուրդի բաղադրությունը՝ 10H₂:O₂:SO₂:0.5N₂: Աբսցիս առանցքով նշված է ժամանակն ըստ բացարձակ ժամանակի սանդղակի՝ ժամը, րոպեն, վայրկյանը:

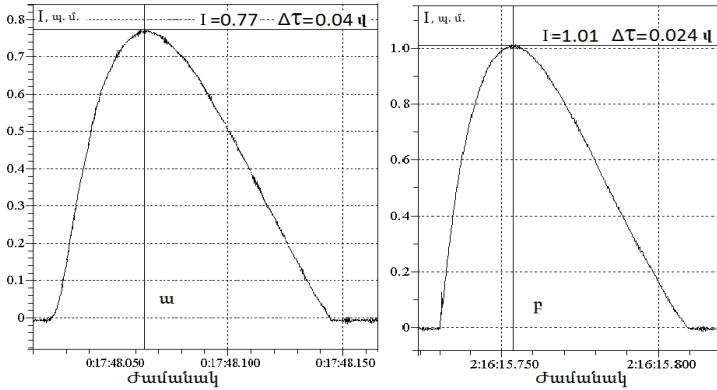
Տարբեր ջերմաստիճաններ ունեցել են համապատասխան բռնկումների միջև ժամանակի ինտերվալ՝ $T = 470\text{ }^\circ\text{C}$ -ում $\Delta\tau = 0.64$ վ; $T = 490\text{ }^\circ\text{C}$ -ում $\Delta\tau = 0.29$ վ; $T = 510\text{ }^\circ\text{C}$ -ում $\Delta\tau = 0.24$ վ:

Տեղեկատվական են հանդիսանում հենց լուսարձակումների պիկային գրանցումները, որոնք ստացվում են տարբեր պայմաններում ռեակցիոն խառնուրդի տարբեր բաղադրությունների համար: Ինչպես արդեն նշվել է, համակարգչով ֆիքսվող առանձին լուսարձակումների պիկային գրանցումները կարելի է պատկերել կորդինատներով փոված տեսքով: Դա թույլ է տալիս ունենալ ժամանակի մեջ լուսային ճառագայթման գործընթացի զարգացման տեսանելի պատկերը, հետևաբար նաև քիմիական պրոցեսի՝ պայթյունի (բռնկման) գործընթացի դինամիկան: Տվյալները, որ ստացվել են ռեակցիոն խառնուրդի տարբեր բաղադրությունների համար փորձի անցկացման տարբեր պայմաններում, այդ թվում՝ ստատիկ պայմաններում, թույլ են տալիս դատել լուսարձակումների վրա SO_2 -ի հավելումների ունեցած ազդեցությունների մասին, և հետևաբար նաև ինքնաբոցավառման ֆիզիկաքիմիական ամբողջ գործընթացի մասին:

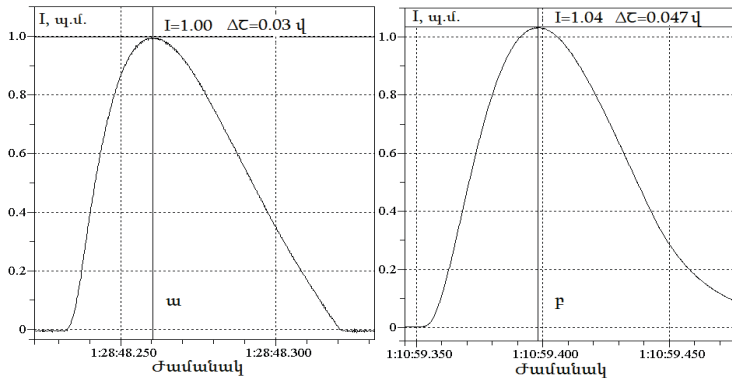
Նկ. 5 և 6 -ում մեծացված տեսքով ներկայացված են բռնկումների պիկային պատկերները, որոնք ստացվել են $470\text{ }^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանում և ստատիկ պայմաններում, (նկ. 5), ինչպես նաև «ընդհատվող բոցերի» ռեժիմում SO_2 -ի տարբեր բաղադրությամբ խառնուրդների համար (նկ. 6): Ստատիկ պայմաններում իրականացված փորձերը ցույց են տալիս, որ դեպի ռեակտոր ռեակցիոն խառնուրդներ բաց թողնելու պահին ինքնաբոցավառում նկատվում է 2-3 Տոր ճնշման դեպքում, ինչպես SO_2 պարունակող, այնպես էլ SO_2 չպարունակող խառնուրդների համար (նկ. 5ա և 5բ): Աբսցիսների առանցքով նշված է լուսային ճառագայթման գործընթացի ժամանակը, իսկ օրդինատների առանցքով՝ լուսային բռնկման ինտենսիվությունը պայմանական միավորներով, որը կախված է ռեակցիոն խառնուրդի ճնշումից, որի պայմաններում իրականացվել է բռնկման գրանցումը: Ժամանակի ինտերվալը՝ բռնկումների մեկնարկի τ_1 -ից մինչև լուսավորման τ_2 առավելագույնին հասնելը, ակնհայտորեն, բնութագրում է բոցավառման գործընթացի զարգացման ժամանակը՝ $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$:

Ստատիկ պայմաններում ստացված SO_2 չպարունակող և պարունակող խառնուրդների համար ինքնաբոցավառման գործընթացի զարգացման ժամանակը (նկ. 5.) կազմում է, համապատասխանաբար, $\Delta\tau_1 = 0.04$ վ և $\Delta\tau_2 = 0.03$ վ (նկ. 5ա և 5բ): Նմանատիպ ժամանակները բնութագրում են բռնկումները «ընդհատվող բոցերի» ռեժիմում՝ $\Delta\tau_3 = 0.03$ վ և $\Delta\tau_4 = 0.047$ վ և միևնույն ջերմաստիճանում (նկ.6ա և 6բ): Այսպիսով՝ SO_2 -ի հավելումներով և առանց հավելումների ռեակցիոն խառնուրդների ինքնաբոցավառման պրոցեսի զարգացման դինամիկայի վերաբերյալ փորձարարական տվյալները, որոնք ստացվել են ինչպես «ընդհատվող բոցերի» ռեժիմում, այնպես էլ ստատիկ պայմաններում, վկայում են գործընթացի վրա SO_2 -ի նկատելի արգելակող ազդեցության բացակայության մասին: SO_2 -ի հավելումները զգալի ազդեցություն չեն ունենում ջրածնա-թթվածնային

խառնուրդների ինքնաբոցավառման շղթայական գործընթացի զարգացման ժամանակի վրա:



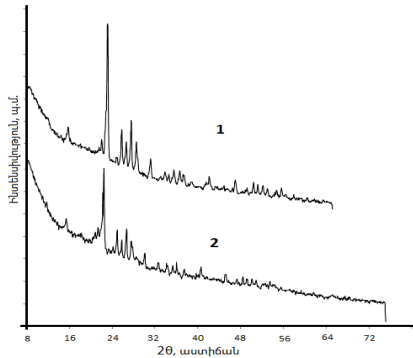
Նկար 5. Ինքնաբոցավառումների լուսային ճառագայթման եզակի ազդանշանների պիկային պատկերները՝ ստացված ստատիկ պայմաններում, SO₂ չպարունակող (ա) և պարունակող (բ) խառնուրդների համար: Ռեակցիոն խառնուրդերնի բաղադրությունները համապատասխան՝ 10H₂:O₂:1.5N₂ և 10H₂:O₂:SO₂:0.5N₂, T=470 °C: Աբսցիս առանցքով նշված է ժամանակը՝ ըստ բացարձակ ժամանակի սանդղակի. Ժամը, րոպեն, վայրկյանը:



Նկար 6. «Ընդհատվող բոցերի» ռեժիմում եզակի պիկային պատկերները հետևյալ բաղադրությունների խառնուրդների համար. (ա) – 10H₂:O₂:SO₂:0.5N₂ և (բ) – 10H₂:O₂:0.5SO₂:N₂ T = 470 °C, P = 40 Տոր: Δt գործընթացի զարգացման ժամանակը վայրկյաններով, ինչպես նաև բռնկումների I ինտենսիվությունը՝ պայմանական միավորներով: Աբսցիս առանցքով նշված է ժամանակը՝ ըստ բացարձակ ժամանակի սանդղակի. Ժամը, րոպեն, վայրկյանը:

10H₂:O₂:SO₂:0.5N₂ բաղադրության խառնուրդի համար ռեակցիայի զարգացման ժամանակը SO₂-ի ավելի մեծ պարունակության դեպքում ավելի փոքր է ($\Delta\tau_1 = 0.02-0.03$ վ), քան SO₂-ի ավելի քիչ պարունակության դեպքում ($\Delta\tau_2 = 0.04-0.05$ վ): Դրա հետ մեկտեղ, ռեակցիոն խառնուրդում SO₂-ի պարունակության նվազման հետևանքով արգելակող ազդեցությունը պետք է պակասեր, այլ ոչ թե հակառակը: $\Delta\tau_1$ և $\Delta\tau_2$ մեծություններում տարբերությունը գտնվում է փորձարարական ձևով չափված մեծությունների հնարավոր շեղման սահմանում:

Նկ. 7 -ում բերված են մեր կողմից ռեակտորում ստացված և համեմատության համար որպես ստանդարտ վերցված Supleco ֆիրմայի ծծումբների դիֆրակտոգրամները: Համեմատելով ստանդարտի և նմուշի անալիզի պիկերը ակնհայտ է դառնում, որ ստանդարտ ծծմբի անալիզի պատկերը և մեր կողմից ստացված ծծմբի անալիզի պատկերները գրեթե նույնն են և տարբերվում են միայն պիկերի ինտենսիվությամբ (նկ. 7.): Ռենտգենաֆազ հետազոտությունը ցույց է տվել որ դիֆրակտոգրամները համապատասխանում են ծծմբի օրթոռոմբիկ վիճակին:



Նկար 7. Ծծմբի Supleco ֆիրմայի ստանդարտի (1) և մեր կողմից ռեակտորում ստացված նմուշի (2) դիֆրակտոգրամներ:

SO₂-ի՝ ծծմբի վերածվելու աստիճանը կախված է ռեակցիոն խառնուրդի բաղադրությունից, ճնշումից և ջերմաստիճանից: Սակայն հարկ է նշել, որ որոշակի դեպքերում SO₂-ի վերականգնվելու աստիճանը կարող է գերազանցել անգամ 50%-ը:

Գլուխ 4. Զուգորդված գործընթացի մաթեմատիկական մոդելավորումը

Ջրածնի օքսիդացման շղթայական ռեակցիան, որը գեներացնում է H·, ·O· ատոմներն ու ·OH ռադիկալը, ներկայացված է զուգորդված գործընթացի մոդելում հիմնական (4.1-4.8) տարրական ռեակցիաների նվազագույն քանակով, որոնք որոշում են ջրածնաթթվածնային խառնուրդների ինքնաբռնկման գործընթացը (աղ. 1):

Աղյուսակ 1. Ռեակցիաներ, որոնք պատասխանատու են ջրածնաթթվածնային խառնուրդների ինքնաբռնկման համար

№	Ռեակցիաներ	K=AT ⁿ exp(-E/RT)		
		A	n	E
4.1	H ₂ +O ₂ →2·OH	7.95 ·10 ¹⁴	0.0	44950.0
4.2	·OH+H ₂ →H ₂ O+H·	2.20 ·10 ¹³	0.0	5140.0
4.3	H·+O ₂ →·OH+·O·	9.75· 10 ¹³	0.0	14850.0
4.4	·O·+H ₂ →·OH+H·	4.78 ·10 ⁴	2.67	6290.0
4.5	H·+O ₂ +M→HO ₂ [·] +M	1.10 ·10 ¹⁵	0.0	0.0
4.6	HO ₂ [·] +HO ₂ [·] →H ₂ O ₂ +O ₂	2.00· 10 ¹²	0.0	0.0
4.7	H ₂ O ₂ →·OH+·OH	3.00·10 ¹⁴	0.0	50700.0
4.8	H ₂ O ₂ +M→·OH+·OH+M	1.21·10 ¹⁷	0.0	47500.0

Ծծմբի երկօքսիդ և ծծումբ պարունակող մասնիկների մասնակցությամբ տարրական ռեակցիաները, որոնց ընթանալու արագության հաստատունների տվյալները հայտնի են և կարող են որոշել SO₂-ից տարրական ծծմբի քիմիական փոխարկման զուգորդված գործընթացը ներկայացված է աղ. 2-ում:

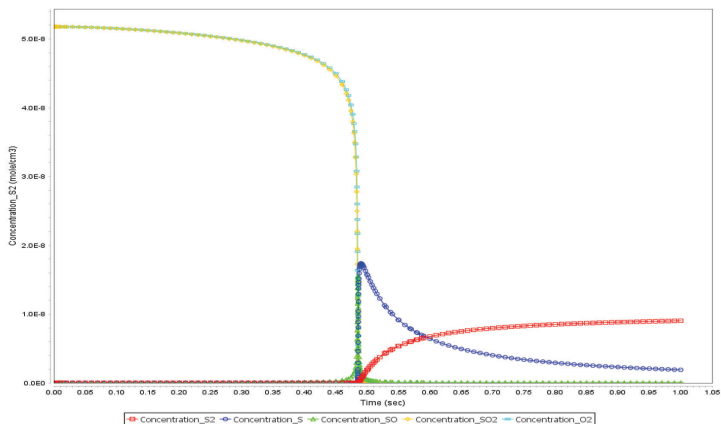
Օգտագործելով SENKIN: CHEMKIN-II ծրագիրը, կատարվել են SO₂-ի տարրական ծծմբի քիմիական փոխակերպման կինետիկան գործընթացի մոդելի հաշվարկներ ջրածնաթթվածնային խառնուրդների ցածր ջերմաստիճանային ընդհատվող բոցերի ռեժիմում:

Աղյուսակ 2. SO₂-ի քիմիական փոխակերպման տարրական ռեակցիաներ

№	Ռեակցիաներ	K=AT ⁿ exp(-E/RT)		
		A	n	E
4.9	H·+SO ₂ →SO+·OH	1.35·10 ²²	-2.30	30965.0
4.10	H·+SO ₂ →HSO ₂ [·]	5.31·10 ⁸	1.59	2470.0
4.11	H·+SO ₂ →HOSO [·]	2.33·10 ⁸	1.63	7300.0
4.12	HSO ₂ [·] +M→SO+·OH+M	3.01·10 ²²	0.0	0.0

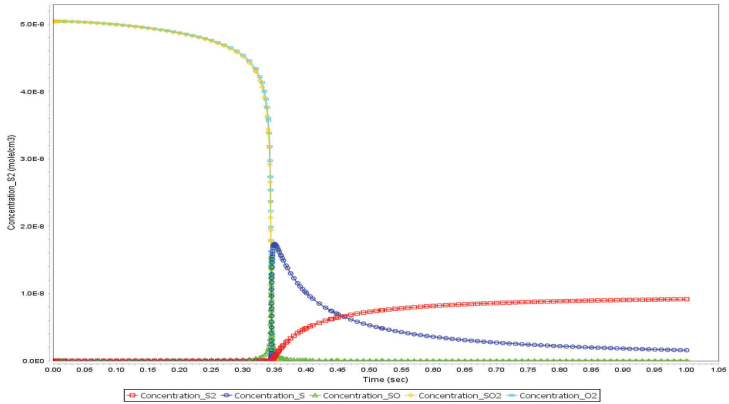
4.13	$\text{HO}\cdot\text{SO}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{SO}$	$1.66 \cdot 10^{16}$	-0.32	67724.0
4.14	$\text{SO} + \text{SO} \rightarrow \text{S} + \text{SO}_2$	$1.21 \cdot 10^{11}$	0.0	0.0
4.15	$\text{SO} + \cdot\text{O} \rightarrow \text{S} + \text{O}_2$	$2.05 \cdot 10^{13}$	0.0	14150.0
4.16	$\text{SO} + \cdot\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{M}$	$1.81 \cdot 10^{17}$	0.0	0.0
4.17	$\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO} + \cdot\text{O}$	$5.18 \cdot 10^4$	2.4	-1907.0
4.18	$\text{SO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \cdot\text{O}$	$9.63 \cdot 10^{10}$	0.0	4531.0
4.19	$\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO} + \text{SO}$	$5.88 \cdot 10^{12}$	0.0	9034.0
4.20	$\text{S} + \text{S} + \text{M} \rightarrow \text{S}_2 + \text{M}$	$7.18 \cdot 10^{14}$	0.0	-407.0
4.21	$\text{SO}_2 + \cdot\text{O} \rightarrow \text{SO} + \text{O}_2$	$5.00 \cdot 10^{12}$	0.0	19460.0
4.22	$\text{H} + \text{HSO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{SO}_2$	$1.57 \cdot 10^{12}$	0.0	0.0
4.23	$\cdot\text{OH} + \text{HSO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$	$4.58 \cdot 10^{12}$	0.0	0.0
4.24	$\text{SO}_2 + \cdot\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{SO}_3 + \text{M}$	$1.80 \cdot 10^{15}$	0.0	0.0
4.25	$\text{HO}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \cdot\text{OH}$	$5.36 \cdot 10^8$	0.0	0.0

Նկ. 8-10-ում բերված են արդյունքները, որոնք ստացվել են $10\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2:0.5\text{N}_2$ բաղադրության խառնուրդի, 30 Տոր ճնշման և տարբեր ջերմաստիճանների համար:

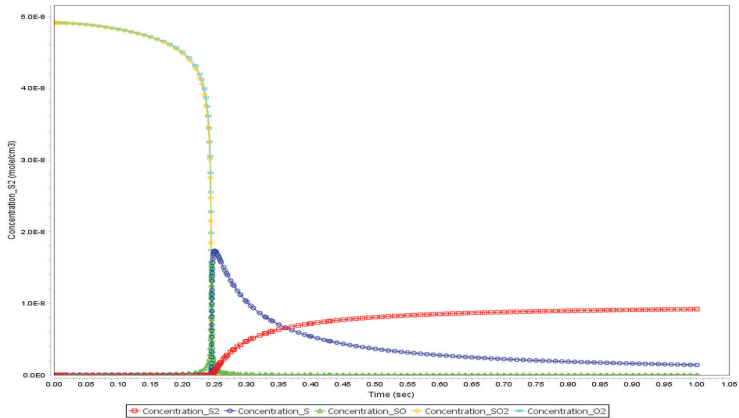


Նկար 8: Թթվածնով ջրածնի օքսիդացման կինետիկան ծծմբի երկօքսիդի հավելումով խառնուրդում՝ հաշվարկված SENKIN: CHEMKIN-III ծրագրով, $10\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2:0.5\text{N}_2$ բաղադրությամբ, $T = 470 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 30 \text{ Տոր}$

Նկ. 4-ի (փորձարարական) համեմատությունը նկ. 8-10-ի հետ (հաշվարկային) ցույց է տալիս բավականին մոտ համապատասխանությունն օգտագործվող մոդելի և փորձարարական արդյունքների հետ: Օրինակ, 470 °C-ում բոցավառումների միջև ժամանակը՝ 0.64 վ, ինդուկցիայի ժամանակը՝ 0,49 վ, 490 °C-ում բոցավառումների միջև ժամանակը՝ 0.29 վ, ինդուկցիայի ժամանակը՝ 0.35 վ, 510°C -ում բոցավառումների միջև ժամանակը՝ 0.24 վ, ինդուկցիայի ժամանակը՝ 0.25 վ (աղ. 3):



Նկար 9: Թթվածնով ջրածնի օքսիդացման կինետիկան ծծմբի երկօքսիդի հավելումով խառնուրդում՝ հաշվարկված SENKIN: CHEMKIN-III ծրագրով, 10H₂:O₂:SO₂:0.5N₂ բաղադրությամբ, T = 490 °C, P = 30 Տոր



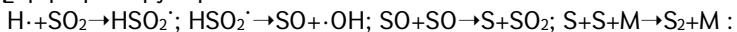
Նկար 10: Թթվածնով ջրածնի օքսիդացման կինետիկան ծծմբի երկօքսիդի հավելումով խառնուրդում՝ հաշվարկված SENKIN: CHEMKIN-III ծրագրով, 10H₂:O₂:SO₂:0.5N₂ բաղադրությամբ, T = 510 °C, P = 30 Տոր

Աղյուսակ 3. Փորձարարական և հաշվարկային տվյալների համեմատությունը
 $T = 470^\circ\text{C}, 490^\circ\text{C}, 510^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանների համար

Ջերմաստի- ճան, $^\circ\text{C}$	բռնկումների միջև ընկած ժամանակը (փորձնական եղանակով), վ	ինդուցիայի ժամանակը (հաշվարկային եղանակով), վ
470 $^\circ\text{C}$	0.64	0.49
490 $^\circ\text{C}$	0.29	0.35
510 $^\circ\text{C}$	0.24	0.25

Աղյուսակ 3-ում ներկայացված են փորձարարական և հաշվարկային տվյալները: Որոնց համեմատությունը ցույց է տալիս բավականին մոտ համապատասխանությունն օգտագործվող մոդելի և փորձարարական արդյունքների միջև:

Հնարավոր տարրական ռեակցիաների մոդելի թվային անալիզը, որոնք կարող են տեղ գտնել SO_2 -ի քիմիական փոխակերպման գործընթացում՝ ինքնաբռնկող կամ ցածրջերմաստիճանային ընդհատվող բոցերի ռեժիմում ջրածնի օքսիդացման շղթայական ռեակցիայի միջավայրում, հնարավորություն տվեց ի հայտ բերել ծծմբի կազմավորման գործում պատասխանատու հիմնական տարրական ռեակցիաների ընթանալու որոշակի հաջորդականությունը: Այդ փոխակերպումը կարող է ներկայացված լինել հիմնական տարրական փուլերի հետևյալ հաջորդականությամբ.



ԵԶՐԱԿԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Ամփոփելով կատարված աշխատանքի արդյունքները՝ եկել ենք հետևյալ եզրակացությունների.

1. Ցույց է տրվել, որ ծծմբի երկօքսիդի առկայության դեպքում ջրածին-թթվածին օքսիդացման շղթայական ռեակցիան կարող է անցնել տատանողական ռեժիմի:
2. Առաջին անգամ ցույց է տրվել, որ, ի տարբերություն գրականության տվյալների, ծծմբի երկօքսիդը կարող է ոչ միայն դանդաղեցնել, այլև արագացնել թթվածնով ջրածնի օքսիդացման գործընթացը:
3. Հաստատվել է, որ տատանումների հաճախականությունը և ինտենսիվությունը կախված են սկզբնական խառնուրդում ծծմբի երկօքսիդի կոնցենտրացիայից, ռեակտորի ջերմաստիճանից, ռեակցիայի խառնուրդի ճնշումից և հոսքի արագությունից:
4. Հետազոտված պրոցեսի հիմնական արգասիքներն են ջուրը և տարրական ծծումբը:
5. Ուսումնասիրված պայմաններում ծծումբ պարունակող այնպիսի միացություններ, ինչպիսիք են H_2S -ը և SO_3 -ը, չեն առաջանում:

6. Գործընթացի ընթացքում առաջացած տարրական ծծումբն ունի բարձր քիմիական ակտիվություն: Մասնավորապես, ծծմբի նստեցման ժամանակ՝ ռեակտորից դուրս գալուց հետո, տեղի է ունենում փոխազդեցություն այլոմինեն թիթեղի սառը և պինդ մակերեսի հետ :
7. Ելնելով ստացված փորձարարական տվյալներից և մաթեմատիկական թվային մոդելավորման անալիզից հաստատվել է, որ դիտարկվող ազդեցությունները պայմանավորված են ակտիվ կենտրոններով (այդ թվում ծծումբ պարունակող), որոնք առաջանում են ջրածնի և ծծմբի երկօքսիդի զուգորդված օքսիդացումով:
8. Թվային մոդելավորման մեթոդը ցույց է տվել, որ ծծմբի երկօքսիդի արագացնող ազդեցությունը ջրածնի օքսիդացման գործընթացի վրա պայմանավորված է նրանով, որ փոխակերպման ընթացքում առաջացող ծծմբի ատոմները փոխազդեցության մեջ են մտնում ատոմների և ռադիկալների հետ՝ ազդելով գործընթացի զարգացման վրա:
9. Առաջին անգամ կիրառվել է գործընթացի ժամանակային միջակայքի բացման մեթոդն ինչպես փորձարարական, այնպես էլ թվային մոդելավորման եղանակով, որը կարող է օգտագործվել պայթյունային գործընթացների համար, որոնք տեղի են ունենում բարձր արագությամբ, կարճ ժամանակային ընդմիջումներով:

Ատենախոսության հիմնական դրույթներն ու արդյունքներն արտացոլված են հեղինակի կողմից հրատարակված հետևյալ աշխատանքներում.

Տողվածներ.

1. Манташян А.А., Макарян Э.М., Аветисян А.М., Хачатрян С.Р. и **Арутюнян А.А.** Прерывистые” пламена водород-кислородных смесей с добавками диоксида серы. Параметрические характеристики по светоизлучению. Химический журнал Армении, 2010, Т. 63, №1, С. 27–37.
2. Манташян А. А., Макарян Э. М., Аветисян А. М., **Арутюнян А. А.** Геворгян Г. М. Особенности низкотемпературного горения водород-кислородных смесей, содержащих SO₂. “Прерывистые пламена”// Химический журнал Армении, 2014, Т. 67, №1, С. 9–26.
3. Mantashyan A. A., Makaryan E. M., Avetisyan A. M., **Arutyunyan A. A.**, and Gevorgyan G. M. Effect of SO₂ on the Chain Reaction of Hydrogen Oxidation: Intermittent Flames// Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2014, Vol. 50, No. 1, pp. 1–9. DOI:10.1134/S0010508214010018
4. Манташян А. А.; Макарян Э. М.; **Арутюнян А. А.** Кинетика химического превращения SO₂ в элементарную серу в режиме низкотемпературного разреженного пламени водород-кислородных смесей. // Химический журнал Армении, 2016, Т. 69, №1, С. 487–492.
5. Mantashyan A. A., Makaryan E. M., **Arutyunyan A. A.** and Gevorgyan G. M. Chemical Conversion of SO₂ in Low-Temperature and Low-Pressure Oxyhydrogen

- Flames. 1. Kinetic Analysis of the Process. // Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2016, Vol. 52, No. 6, pp. 643–650. DOI: 10.1134/S0010508216060034.
6. Mantashyan A. A., Makaryan E. M., Arutyunyan A. A. and Gevorgyan G. M. Chemical Conversion of SO₂ in Low-Temperature and Low-Pressure Oxyhydrogen Flames. 2. Mechanism of Formation of Elemental Sulfur. // Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2016, Vol. 52, No. 6, pp. 651–658. DOI: 10.1134/S0010508216060046
7. **Арутюнян А. А.** Феноменологические характеристики прерывистых пламен водород-кислородных смесей с добавками SO₂. Химический журнал Армении, 2017, Т. 70, №4, С. 487–492.
8. **Arutyunyan A.A.** The conversion of SO₂ by hydrogen oxidation branching chain reaction. // Global NEST Journal, 2022, Vol 2 No 4, pp 590-593. <https://doi.org/10.30955/gnj.004377>.

Չհրատարակված թեզիսներ.

1. А.М. Аветисян, Э.М. Макарян, А.А. Манташян, С.Р. Хачатрян, **А.А. Арутюнян.** Сопряженный процесс восстановления серы из диоксида серы под воздействием цепной реакции окисления водорода. II Научная Конференция Армянского Химического Общества (с международным участием) “Новые материалы и процессы” Ереван-Горис, Армения, 2010г, 4-8 октября с. 154.
2. Макарян Э.М., **Арутюнян А.А.**, Геворгян Г. М., Аветисян А. М., Манташян А. А., Низкотемпературное цепное горение водорода в присутствии добавок SO₂ “Прерывистые пламена”. International conference “Current problems of chemical physics”. Dedicated to the 50th anniversary of the Institute of Chemical Physics NAS RA, Yerevan, Armenia. 2012, 9-12 octobr, p. 110.
3. **Арутюнян А.А.**, Геворгян Г.М.. Закономерности превращения SO₂ в элементарную серу в процессе цепного горения водорода в режиме “Прерывистых пламен” IV Научная Конференция Армянского Химического Общества(с международным участием) “Достижения и проблемы”. Ереван-Ванадзор, Армения. 2014г, 7-11 октября с. 132.
4. **Арутюнян А.А.**, Манташян А.А. Феноменологические характеристики прерывистых пламен водород-кислородных смесей с добавками SO₂. V Научная Конференция Армянского Химического Общества (с международным участием) “Актуальные задачи фундаментальной и прикладной химии”. Ереван, Армения. 2017г, 3-7 октября, с. 101.
5. **Harutyunyan H.**, Mantashyan A. - Recycling Of SO₂: Its Conversion Into Elemental Sulfur 15th International Conference on Environmental Science and Technology. Rhodes, Greece, 2017, 31 August to 2 September.

ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПЛАМЕНИ ВОДОРОДНО-КИСЛОРОДНОЙ СМЕСИ В ПРИСУТСТВИИ SO_2

РЕЗЮМЕ

Целью данной работы является изучение влияния SO_2 на цепную реакцию окисления водорода в низкотемпературном режиме, в ходе которой SO_2 превращается в серу. Был исследован механизм этого превращения. Исследовано прерывистое пламя, образующееся в водородно-кислородной смеси с добавкой SO_2 .

Полученные результаты позволяют лучше понять механизм процессов химического превращения неорганических соединений, в частности, диоксида серы под воздействием цепной реакции окисления водорода и на этой научной основе подойти к решению экологических проблем.

Эксперименты проводились как в проточных, так и в статических условиях. Исследовались смеси составов $H_2:O_2:SO_2$ и $H_2:O_2$. Процесс детально изучался при трех температурах: 470, 490 и 510 °C. На основе данных о термодинамических характеристиках и константах скорости элементарных реакций, в ходе исследований по математическому моделированию рассмотрен набор возможных реакций в низкотемпературном режиме "прерывистых пламен". В цепной реакции окисления водорода в условиях низких температуры и давления образуются атомы H, O и свободные радикалы OH, которые в сопряженном процессе превращают SO_2 в атомарную серу S. Кинетический анализ на основе этих реакций позволил выявить основные пути превращения SO_2 в элементарную серу в сложном радикально-сопряженном процессе.

Подводя итоги работы, мы пришли к следующим выводам:

1. Показано, что, в присутствии сернистого газа, цепная реакция окисления водорода кислородом может переходить в колебательный режим.
2. Впервые показано, что, в отличие от литературных данных, диоксид серы может не только тормозить, но также и ускорять процесс окисления водорода кислородом.
3. Установлено, что частота и интенсивность колебаний зависят от концентрации диоксида серы в исходной смеси, температуры в реакторе, давления реакционной смеси и скорости потока.
4. Основными продуктами исследованного процесса являются вода и элементарная сера. Такие серосодержащие соединения, как H_2S и SO_3 , в исследованных условиях не обнаруживаются.

5. Элементарная сера, образовавшаяся в ходе процесса, обладает высокой химической активностью. В частности, при её осаждении после выхода из реактора, на холодной поверхности алюминиевой пластины происходит её взаимодействие с твёрдой поверхностью.
6. На основании полученных экспериментальных данных и численного моделирования подтверждено, что наблюдаемые эффекты обусловлены сопряженным окислением водорода и диоксида серы, вызванным активными центрами (в том числе серосодержащими).
7. Метод численного моделирования показал, что ускоряющее действие диоксида серы на процесс окисления водорода обусловлено тем, что образующиеся при превращении атомы серы взаимодействуют с другими атомами и радикалами, влияя на развитие процесса.
8. Впервые применена методика раскрытия временного интервала процесса, как экспериментально, так и методом численного моделирования, которая может быть использована для взрывных процессов, протекающих с большой скоростью в малые промежутки времени.

THE FEATURES OF LOW TEMPERATURE FLAME OF HYDROGEN-
OXYGEN MIXTURE IN THE PRESENCE OF SO₂

SUMMARY

The purpose of this work is to study the effect of SO₂ on the low-temperature chain reaction of hydrogen oxidation, during which SO₂ is converted into sulfur. The mechanism of this transformation has been researched. It has been studied the intermittent flame formed in a conversion of inorganic compounds, in particular, sulfur dioxide under the influence of a chain reaction of hydrogen oxidation, and to approach the solution of ecological issues on this scientific basis.

The experiments were carried out under both flow and static conditions. The mixtures of the compositions H₂:O₂:SO₂ and H₂:O₂ have been studied. The process was thoroughly studied at three temperatures: 470, 490 and 510 °C. A set of possible elementary reactions in a low-temperature intermittent flame regime have been considered in the course of numerical simulation study based on thermodynamic characteristics and constants of reaction rate data. H, O atoms and OH free radicals are formed in the chain reaction of hydrogen oxidation under low temperature and pressure conditions, which in a coupled process convert SO₂ into atomic sulfur S. Kinetic analysis based on these reactions made it possible to identify the main pathways for the conversion of SO₂ into elemental sulfur in a complex conjugated process.

Summarizing the work, we came to the following conclusions:

1. It has been shown that, in the presence of sulfur dioxide, chain reaction of hydrogen oxidation can switch into an oscillatory mode.
2. It was shown for the first time that, unlike the literature data, sulfur dioxide can not only inhibit, but also accelerate the process of chain reaction of hydrogen oxidation.
3. It has been established that the frequency and intensity of oscillations depend on the concentration of sulfur dioxide in the initial mixture, the temperature in the reactor, the pressure of the reaction mixture and the flow rate as well.
4. The main products of the studied process are water and elemental sulfur. Sulfur-containing compounds such as H₂S and SO₃ are not found under conditions of the study.
5. Elemental sulfur formed during the process is chemically highly reactive. In particular, after leaving the reactor, when it is deposited on the cold surface of the aluminum plate the interaction with the solid surface takes place.
6. Based on the obtained experimental data and the numerical simulation, it was confirmed that the observed effects are conditioned by the conjugated oxidation of

hydrogen and the sulfur dioxide caused by active centers (including sulfur-containing ones).

7. The numerical simulation method showed that the accelerating effect of sulfur dioxide on the process of hydrogen oxidation is conditioned by the fact that the sulfur atoms formed during the conversion interact with other atoms and radicals affecting on the development of the process.
8. For the first time, a technique was used both experimentally and by numerical simulation, to reveal the time intervals of the process which can be used for explosive processes occurring at high speed in short periods of time.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Zhang' or similar, located in the lower right quadrant of the page.