

# ИНИЦИИРОВАНИЕ ЦЕПНОГО И ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВОВ ПОВЕРХНОСТЬЮ РЕАКТОРА. КРИТЕРИЙ УЧАСТИЯ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ЦЕПЕЙ В ТЕПЛОМ ВЗРЫВЕ

Е. Н. Александров, Н. М. Кузнецов, С. Н. Козлов

Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, 119991 Москва, chembio@sky.chph.ras.ru

Изучено горение водорода и силана. Установлено, что реакция зарождения цепей на кварце в зоне горения водорода и силана проявляется как автокаталитическая, способная инициировать цепной взрыв и участвовать в инициировании теплового взрыва. Показано, что в случае гремучего газа предположение о разветвленно-цепном характере третьего предела не согласуется с законом Н. Н. Семенова, в котором представлена двойная экспоненциальная зависимость скорости цепной реакции от времени и температуры. Предложен критерий участия разветвленных цепей в сложных процессах по наличию-отсутствию коротких задержек теплового взрыва ( $\approx 1$  с). Взрыв при атмосферном давлении гремучего газа с задержками, заметно превышающими 1 с, согласно критерию протекает без участия разветвленных цепей и непротиворечиво объясняется совместным действием автокаталитических процессов на стенке реактора и газофазных процессов.

Ключевые слова: цепной взрыв, тепловой взрыв, разветвление цепей, атомы, радикалы, третий предел воспламенения, критерий участия разветвленных цепей в процессах.

## ВВЕДЕНИЕ

Горение водорода и силана — это разветвленно-цепные процессы (РЦП), в которых наряду с хорошо изученными газофазными реакциями при низких давлениях участвуют каталитические реакции на стенке реактора [1–14]. Представление о поверхности только как о поглотителе тепла, атомов и радикалов стало недостаточным почти одновременно с открытием РЦП [1]. В 1930 г. авторы работы [2] показали, что в условиях струи гремучий газ можно поджечь кварцевой палочкой. В [3] было установлено, что поджигание газа связано не с разветвлением, как полагали в [2], а с зарождением цепей на стенке и выбросом активных центров реакции (АЦ) в газ.

Цель настоящей работы — изучение выхода АЦ с поверхности реактора при горении водорода и силана и возможности инициирования цепного и теплового взрывов в газе продуктами каталитических гетерогенных процессов.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Детали методики описаны в [6, 8]. В процессе воспламенения порции смеси, введенной

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-03-33078).

в нагретый реактор, регистрировали изменение давления и интенсивность индуцированной резонансной флуоресценции атомов водорода.

Высокочувствительный метод резонансной флуоресцентной спектроскопии (РФС) позволял следить за АЦ в газе по обе стороны первого предела воспламенения [6, 8]. В опытах с гремучим газом давление измеряли нестандартным манометром с точностью  $\approx 5 \cdot 10^{-5}$  Торр [5], в опытах со смесью силана ( $\text{SiH}_4$ ) с кислородом — прибором «Сапфир-22Д» с чувствительностью  $\approx 10^{-3}$  Торр. Порог чувствительности РФС  $10^8$  см $^{-3}$ .

Опыты проводили при температурах  $T = 650 \div 800$  К со стехиометрической смесью  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  и смесью  $\text{SiH}_4 + \text{O}_2 + \text{He}$  в соотношении 1:9:10. Использовался силан чистотой 99.99 %.

## ИНИЦИИРОВАНИЕ ЦЕПНОГО ВЗРЫВА ГРЕМУЧЕГО ГАЗА ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Вывод о зарождении цепей на поверхности, сопровождающемся потоком АЦ со стенки нагретого реактора, использовался в ряде работ, в которых различные значения «константы»  $k_0$  скорости реакции зарождения цепей



позволили согласовать результаты расчетов и экспериментов. Эти варьируемые «констан-

ты», кроме  $k_0$  из работ [15–19], были на 1–4 порядка больше константы скорости газофазной реакции, измеренной методом ударных волн без влияния поверхности [11]. Так, например, в [4, 10] воспламенение гремучего газа описывалось количественно с помощью «гетерогенной константы»  $k_0 = 0.7 \times 10^{-18} \text{ см}^3/(\text{молекула} \cdot \text{с})$ , которая на четыре порядка превышала «газофазную константу»  $k_0 \approx 10^{-22} \text{ см}^3/(\text{молекула} \cdot \text{с})$ .

В опытах [7, 8] было обнаружено увеличение «константы»  $k_0$  в пять раз при повышении скорости горения водорода на порядок. Такое изменение  $k_0$  свидетельствует о том, что выброс АЦ в газ происходит, видимо, как стадия гетерогенного автокаталитического процесса, скорость которого зависит от интенсивности бомбардировки поверхности реактора атомами и радикалами.

Этот процесс в окрестности первого предела ранее не считали автокаталитическим. Автокатализ гетерогенной реакции зарождения цепей, не предусмотренный в [1, 3], мы обнаружили также в окрестности первого предела воспламенения в реакции окисления силана.

### ИНИЦИИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТЬЮ ЦЕПНОГО ВЗРЫВА СИЛАНА С КИСЛОРОДОМ

В опытах [6, 9], выполненных при низких давлениях гремучего газа, было установлено, что кинетика реакции зарождения цепей на стенке на первом пределе согласуется с теорией РЦП [1]. На рис. 1 кинетические кривые 3, 4 атомарного водорода, как как это следует из теории, выходят на плато ниже первого предела воспламенения гремучего газа [9].

На рис. 2 представлена зависимость концентрации атомов водорода [H] от времени, зарегистрированная ниже первого предела в реакции окисления силана [8]. Необычный для теории РЦП длительный рост [H] под первым пределом означает, что автокатализ как характерная черта экзотермических гомогенно-гетерогенных процессов с участием кварца проявляется значительно сильнее при горении силана, чем при горении водорода. В данном случае это обусловлено увеличением поверхности кварца при его конденсации на стенке реактора в качестве конечного продукта горения силана.

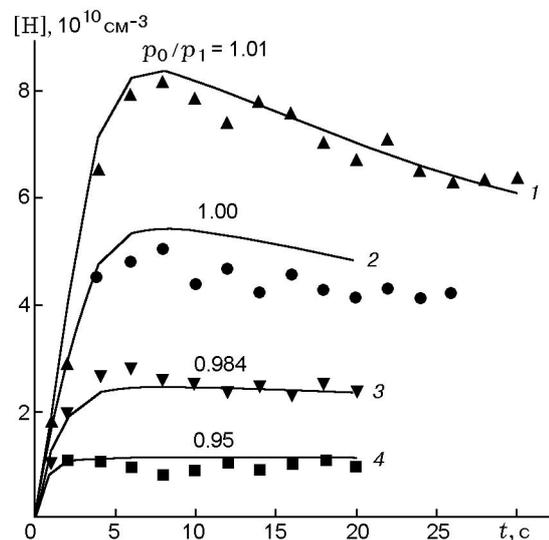


Рис. 1. Зависимости концентрации атомарного водорода от времени вблизи первого предела воспламенения гремучего газа в кварцевом реакторе при  $T = 773 \text{ K}$  и давлении на первом пределе  $p_1 = 0.668 \text{ Торр}$ :

линии — расчет с учетом реакции зарождения цепей, точки — эксперимент [6]

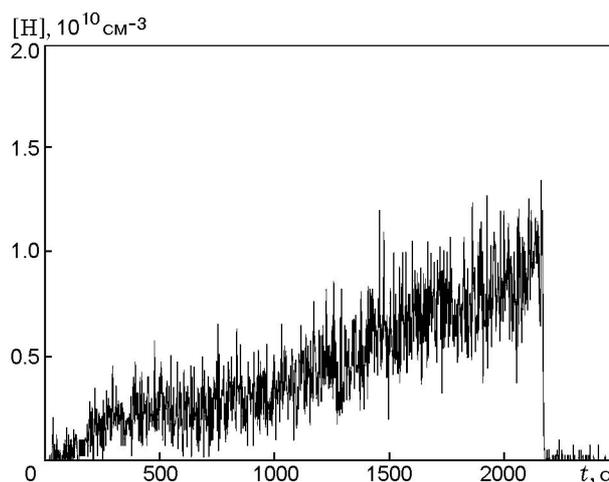
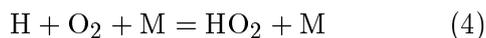
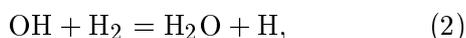


Рис. 2. Зависимость концентрации атомарного водорода от времени вне полуострова воспламенения при длительной регистрации атомарного водорода в реакции смеси  $\text{SiH}_4 + \text{O}_2 + \text{He} (1:9:10)$  при  $T = 661 \text{ K}$  в непосредственной близости от первого предела с постоянным вымораживанием продуктов реакции при температуре жидкого азота

## УЧАСТИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ В ИНИЦИИРОВАНИИ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА

Отметим, что исследователи горения водорода признали реакцию зарождения цепей гетерогенной только в тридцатые годы, после опытов работы [2], результаты которых невозможно было интерпретировать по-другому. Вместе с тем в те же годы реакция (1) в области давлений между вторым и третьим пределами была признана главной в процессе окисления водорода, который из-за изотермического самоускорения начальной стадии был признан автокаталитическим и газофазным процессом [3, 13]. Однако такая автокаталитичность вне полуострова воспламенения не следовала из известного механизма реакции в газе.

На основе полученных результатов мы в [7, 8] предположили, что процесс окисления водорода вне полуострова в окрестности первого предела и процесс между вторым и третьим пределами [13] один и тот же. В начале процесса основной, видимо, является гетерогенная реакция (1) с выходом гидроксила в газ. Затем в газе по цепочке реакций



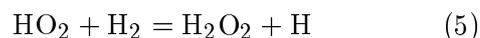
образуется радикал  $\text{HO}_2$ , который погибает на поверхности или участвует в последующих реакциях с образованием перекиси водорода [20, 21]. Согласно [20] распад перекиси происходит на поверхности реактора. Автокатализ в гомогенно-гетерогенном процессе окисления водорода вне полуострова воспламенения осуществляется, видимо, на стенке при распаде перекиси.

Процесс гетерогенного разложения перекиси водорода, образовавшейся в нагретом реакторе в период индукции воспламенения, обеспечивает в соответствии с выводами работ [1, 3, 13, 14, 20, 21] предвзрывной разогрев и тепловой взрыв на третьем пределе воспламенения. Поток АЦ, выходящих с поверхности ( $\text{OH}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{HO}_2$ ), в условиях отрицательного фактора разветвления ( $\varphi$ ) не может обеспечить развитие цепной лавины, так как «разветвляющий» атом  $\text{H}$ , появившийся в газе, погибает по реакции (4) с вероятностью, сильно превышающей вероятность его вступления в реакцию (3).

Ранее авторы [14], обнаружившие, что условия воспламенения на третьем пределе зависят от материала покрытия стенки реактора, сочли этот факт связанным с неизвестным каналом разветвления цепей. Было предложено объяснение, базирующееся на гипотезе о существовании и участии в реакции двух видов радикалов  $\text{HO}_2$  с прочностью связи 10 и 50 ккал/моль. Согласно [14] радикал со слабой связью мог легко реагировать с  $\text{H}_2$ , продолжая цепи. Эта гипотеза была оставлена, так как выяснилось, что радикала  $\text{HO}_2$  со слабой связью не существует. Различия в кинетике воспламенения, связанные с поверхностью, в соответствии с [3, 20] можно объяснить разной каталитической активностью стенки и разной вероятностью гетерогенной гибели радикалов  $\text{HO}_2$ .

В работах [15–19] была возрождена гипотеза об иницировании взрыва на третьем пределе разветвленными цепями, однако канал разветвления указан не был. При сравнении выводов [1, 20] с выводами [15–19] обнаружались серьезные противоречия, которые мы сочли необходимым проанализировать.

Фундаментальное противоречие связано со следующим утверждением в [17]: «На примере горения водорода и метана в воздухе показано, что учет конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей в качестве основного фактора, определяющего воспламенение и интенсивность горения, совместно с передачей выделившегося в ходе цепного горения тепла в прилегающие слои газовой смеси позволяет объяснить все особенности критических условий распространения пламени». Однако на самом деле указанная в цитате конкуренция не вносит заметного вклада в горение водорода, так как согласно газофазному механизму из [1, 20, 21] доля и роль разветвленных цепей ничтожны на третьем пределе, где скорость гибели цепей в газе почти на порядок выше скорости их разветвления. Авторы [17, с. 779] предложили считать реакцию



«играющей основную роль в появлении третьего предела при давлениях, значительно превышающих второй предел». Согласно [1] эта реакция не может быть ответственной за появление цепного предела воспламенения, поскольку она является реакцией продолжения, а не разветвления или гибели цепей. Вместо предложенной реакции (5) авторы [15–19] могли

бы указать конкретную цепочку превращений с увеличением числа валентностей, способную реализоваться без участия тепла. Однако согласно нашему анализу такая цепочка, видимо, отсутствует в известном механизме горения водорода [1, 3].

Поэтому выглядит неубедительным объяснение разветвленными цепями «всех особенностей критических условий распространения пламени» в гремучем газе на третьем пределе, так как в рассмотренном в [17] процессе отсутствует главная «особенность» РЦП — действующая реакция разветвления цепей. Поэтому объяснение авторами [17] теплового взрыва при атмосферном давлении разветвлением цепей без предъявления конкретной реакции не может быть признано достоверным, так как противоречит основным положениям теории РЦП [1]. В фундаментальных трудах [1, 20, 21] намечено основное направление непротиворечивого объяснения теплового взрыва — образование и разложение перекиси водорода на стенке реактора, которым авторы [15–19], к сожалению, пренебрегли. (Здесь и ниже достоверным мы называем объяснение, относящееся к теме исследования и не противоречащее основным положениям классической теории РЦП Н. Н. Семенова и С. Н. Хиншельвуда, взвешенные формулировки которой базируются на огромном фактическом материале.)

Фундаментальное противоречие возникает также в связи с утверждением [15]: «Показано, что вопреки общепринятым до последнего времени представлениям воспламенение и горение водорода с кислородом (воздухом) в области третьего предела, в том числе при атмосферном давлении, протекает практически целиком по разветвленно-цепному механизму, который в основном и определяет важнейшие закономерности процесса в этих условиях, как и при более низких давлениях». Слово «вопреки» означает, что выводы [15–19] не согласуются с выводами классических работ [1, 20, 21], в которых на основе анализа большого фактического материала были сформулированы указанные «общепринятые до последнего времени представления». Это противоречие является следствием целенаправленного отбора в [15–19] только части важных фактов из [1, 11, 20, 21] и из [4, 10]. Так, в статье [19] в качестве основной рассмотрена газофазная реакция зарождения цепей (1) и оставлена вне рассмотрения во много раз более быстрая реакция гетерогенно-

го зарождения цепей (см. ниже). В [19] было показано, что в случае учета только газофазной реакции (при  $k_0 \approx 10^{-22}$  см<sup>3</sup>/(молекула·с)) в реакторе стандартного размера при  $T \approx 800$  К время реакции (1824 с) на три порядка больше времени отвода тепла из газа в стенку ( $\approx 1$  с). Поэтому сделан вывод, что без гипотезы о цепном характере третьего предела невозможно объяснить наблюдаемый тепловой взрыв гремучего газа при атмосферном давлении. Если бы для расчета времени реакции авторы [15–19] использовали константу скорости реакции (1)  $k_0 = 7 \cdot 10^{-19}$  см<sup>3</sup>/(молекула·с), примененную В. В. Азатыном и Н. Н. Семеновым для другого расчета при близких температурах [4, 10], то расчетное время реакции сократилось бы в  $\approx 7000$  раз и гипотеза о цепном характере третьего предела могла не понадобиться. При рассмотрении опытов из [14] авторы [15–19] не заметили, что учет гетерогенного канала в данном случае обязателен, так как в опытах [14] типичные задержки воспламенения в окрестности третьего предела при  $T \approx 800$  К составляли  $10 \div 15$  с, а время диффузии реагентов от стенки до центра реактора по оценке автора [19] приблизительно равно 1 с. Это означает, что во время задержек воспламенения продукты газофазных и гетерогенных процессов в опытах [14] успевали хорошо перемешаться. В результате реакция (1), протекающая в газе и на стенке, авторами [15–19] была учтена с ничтожным коэффициентом  $0.001 \div 0.0001$ . Действующая реакция (1) таким способом была практически удалена из механизма процесса, что и привело авторов [15–19] к расхождению с классическими результатами и реальностью.

В [15–19], к сожалению, не учтено также, что образование перекиси водорода [21] и каталитический распад ее на стенке [20] — это источник потока атомов и радикалов с поверхности в газ, который способен инициировать тепловой взрыв.

В [15–17] в качестве обоснования гипотезы о разветвленно-цепном характере третьего предела ссылаются также на результаты опытов по ингибированию процесса горения водорода при высоких давлениях. Однако утверждение об одинаковой эффективности ингибиторов при низких давлениях в окрестности первого и второго пределов и при атмосферном давлении в окрестности третьего предела не подкреплено количественными данными. Непо-

нятное действие ингибитора на третьем пределе на разветвленные цепи [15–17], где их нет, можно предположительно отнести к процессам на поверхности реактора, если допустить возможность ингибирования гетерогенных реакций.

Предположение [2, 20] об участии стенки реактора в процессе окисления водорода согласуется с каталитической активностью поверхности реактора, которую обнаруживали в экспериментах разные исследователи [3–10]. Активность поверхности проявилась также в опытах по воспламенению гремучего газа, проведенных в реакторах из нержавеющей стали и из кварца, покрытого оксидом магния [4–6]. Выполненные на первом пределе при начальном давлении  $p_0 = 8.5 \div 10$  Торр и при  $T = 795 \div 800$  К, эти эксперименты отличались малыми задержками воспламенения и переходом цепного взрыва в тепловой. Воспламенение в стальном реакторе происходило с выбросом части несгоревшего газа в холодный объем реактора. Конечное выгорание составило 60 %. В случае изотермического горения оно должно было составить  $\approx 2$  %. В реакторе, покрытом оксидом магния, воспламенение не было столь быстрым и выброс несгоревшей смеси в холодный объем реактора был незаметен [4, 5]. Конечное выгорание составило около 100 %. Разогрев газа в [4–6] не измеряли, но согласно результатам опытов [1, 12] аномально высокие выгорания при  $p \approx 9 \div 10$  Торр могли быть вызваны только теплом. Так, в [1, с. 518] было отмечено, что при давлении, равном всего 1.2 Торр, саморазогрев гремучего газа искажал измеренную константу скорости разветвления цепей, вычисленную для изотермического режима горения, а в [12] саморазогрев при  $p = 7$  Торр был измерен и превысил 200 К.

Наше предположение о гетерогенном иницировании теплового взрыва нужно согласовать с положениями теории [1] и сопоставить тепловой взрыв, развившийся из цепного на первом пределе [4, 5], с взрывом на третьем пределе, который согласно [15–19] должен быть разветвленно-цепным. В опытах [4, 5] при  $p \approx 9$  Торр взрыв, начавшийся на первом пределе как цепной, превращался в тепловой [5, 6]. При этом в полной мере проявился закон Н. Н. Семенова [1], характеризующийся необычно сильной зависимостью («экспонента в экспоненте») скорости реакции  $W$  от температуры  $T$  и времени  $t$ :

$$W = W_0 e^{\varphi t}, \quad (6)$$

где аррениусовская экспонента содержится в факторе разветвления  $\varphi$ . (Значение  $\varphi t$  в опытах [3, 4] при  $t > 0.25$  с превышает единицу.)

Сильная зависимость  $W$  от  $T$  и  $t$  объясняет малые значения средней задержки воспламенения  $\langle \tau \rangle$ , обнаруженные на первом пределе в [5] и изученные в лаборатории Н. Н. Семенова [4, 6]. После ввода смеси в стальной реактор вспышка происходила в среднем спустя 0.2 с. В опытах в реакторе, покрытом MgO,  $\langle \tau \rangle = 0.32$  с.

Таким образом, уже в 1970–1980-е годы был изучен переход цепного взрыва в тепловой на первом пределе воспламенения [4–6].

Для выяснения роли РЦП в иницировании теплового взрыва гремучего газа в разных условиях в реакторах стандартного размера (7 ÷ 8 см) на основании сопоставления задержек воспламенения предлагается приближенный критерий:

$$\langle \tau \rangle \leq 10/p, \quad (7)$$

где давление стехиометрической смеси  $p$  дано в торрах,  $\langle \tau \rangle$  — в секундах. Здесь знак  $\leq$  соответствует участию цепей в иницировании теплового взрыва, ранее изученного при  $p = 10$  Торр. В случае  $\langle \tau \rangle > 10/p$  на третьем пределе (при  $p = 1$  атм) наблюдаемый взрыв иницирован без участия разветвленных цепей. В опытах [14], где при  $p = 1$  атм условия для отвода тепла в стенку были много хуже, чем при  $p \approx 9 \div 10$  Торр, в случае цепного воспламенения задержки должны быть на два порядка короче, чем значение  $\langle \tau \rangle$ , полученное в опытах [4–6]. По результатам 42 опытов на третьем пределе [14]  $\langle \tau \rangle = 14.7$  с. С целью сравнения результатов [4–6] и [14] мы вычли из 14.7 с время впуска газа в реактор ( $\approx 1$  с), отнесенное к основной части опытов в [14], и время прогрева газа ( $\approx 1$  с), оцененное в [19]. Уточненная таким образом задержка воспламенения составила  $12 \div 13$  с [22].

Сопоставив это значение с ожидаемым по критерию (7) ( $\langle \tau \rangle \approx 0.2 \div 0.3$  с), мы видим, что развитие теплового взрыва гремучего газа при давлении на третьем пределе ( $p_3$ ), без сомнения, происходит без участия разветвленных цепей.

Следует подчеркнуть феноменологический характер критерия (7), в основе которого лежит фундаментальный закон Н. Н. Семенова (6), исключаяющий при  $T \approx 800$  К появление

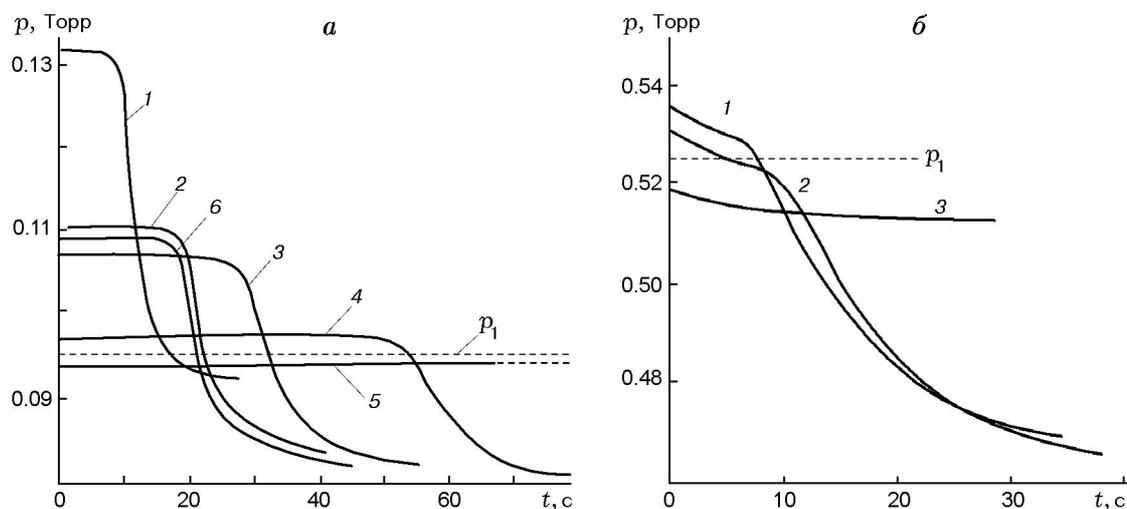


Рис. 3. Зависимость давления смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  от времени при воспламенении гремучего газа:  
*a* — система со смазкой,  $T = 748 \text{ K}$ ,  $p_1 = 0.095 \text{ Торр}$  [4],  $p_0$ , Торр: 1 — 0.132, 2 — 0.11, 3 — 0.106, 4 — 0.097, 5 — 0.093, 6 — 0.108; *б* — система с металлическими вентилями,  $T = 743 \text{ K}$ ,  $p_1 = 0.525 \text{ Торр}$  [23],  $p_0$ , Торр: 1 — 0.533, 2 — 0.530, 3 — 0.518

задержек воспламенения гремучего газа на цепном третьем пределе, превышающих 1 с.

Поскольку  $\langle \tau \rangle \gg 1 \text{ с}$ , можно уверенно утверждать, что наблюдаемый третий предел в основном связан с автокаталитическим процессом, главные стадии которого — реакции зарождения цепей и распада перекиси водорода на стенке.

В качестве первого приближения мы оценили возможный разогрев стенки реактора в опытах [14] в предположении, что доля АЦ, выходящих в газ, равна нулю. В [14] при  $T = 825 \text{ K}$  взрыв в пирексовом реакторе диаметром 7.4 см происходил при выгорании около 5 % и при скорости падения давления  $W_3 = 3 \text{ Торр/с}$ . Из равенства  $W_3 = k_0[\text{H}_2][\text{O}_2]$  нашли  $k_0 = 6 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3/(\text{молекула} \cdot \text{с})$ . Доли тепла, уходящего в газ и стенку, в данном случае оказались равными 0.001 и 0.999 соответственно. Сделав несложный расчет, получили нагрев внутренней стенки реактора и газа  $\approx 5 \text{ K}$ . Эта величина в семь раз меньше предвзрывного разогрева для опытов [14] (35 K), рассчитанного по формуле  $\Delta T = RT_0^2/E$  (здесь  $E$  — энергия активации реакции зарождения цепей,  $E = 39\,000 \text{ ккал/моль}$  [3, 5]). То есть тепловой взрыв в [14] мог быть инициирован только с участием газовой фазы.

В условиях разреженных пламен на хорошо очищенном кварце реакция (1) часто протекает с «константой» скорости  $k_0 = 10^{-19} \div$

$10^{-18} \text{ см}^3/(\text{молекула} \cdot \text{с})$  [4, 6, 10]. Если вместо  $k_0 = 6 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3/(\text{молекула} \cdot \text{с})$ , полученной в опытах [14], в расчет включить, например, величину  $k_0 = 10^{-19} \text{ см}^3/(\text{молекула} \cdot \text{с})$ , типичную для горения водорода над хорошо очищенным кварцем при низких давлениях, то взрыв по оценке должен произойти с задержкой не больше 1 с. При столь большом значении  $k_0$  разогрев стенки в условиях [14] произошел бы в течение 1 с. Каталитическая гетерогенная реакция (1) с высокой «константой»  $k_0$ , продукты которой содержали не более 1 % АЦ, была зарегистрирована в [23]. В этой работе авторы с целью очистки реактора от следов вакуумной смазки, влияющей на воспламенение гремучей смеси [5, 6], заменили на входе в реактор вентиль со смазкой на металлический без смазки. На рис. 3 видно, как изменилась кинетика горения гремучей смеси при переходе от опытов в реакторе со смазкой (рис. 3, *a*) к опытам в чистом реакторе (рис. 3, *б*). В периоде индукции на рис. 3, *б* появился участок монотонного падения давления, отсутствующий на рис. 3, *a*. Начальные участки кривых на рис. 3, *б* отображали суперпозицию двух одновременных процессов — РЦП и каталитическую реакцию на поверхности, в основном производящую не АЦ, а конечный продукт (воду). Оценка удельной скорости реакции зарождения цепей и выхода АЦ в газ (предположительно гидроксила) сделана нами по выпуклой вверх части кривых 1

и 2 на рис. 3, б. Определенная таким образом константа  $k_0 \approx 10^{20}$  см<sup>3</sup>/(молекула·с) соответствует выходу АЦ в газ  $\approx 10^{11}$  частиц в секунду. Значение  $k_0 \approx 10^{-18}$  см<sup>3</sup>/(молекула·с) получено из скорости образования воды без выхода АЦ в газ, так как рассчитано из монотонных участков падения давления без учета выпуклости вверх на начальных участках кривых 2 и 3 рис. 3, б, т. е. из участков кривых без признаков РЦП. Скорость выхода воды в газ близка к  $10^{13}$  молекул в секунду и соответствует  $k_0 \approx 10^{-18}$  см<sup>3</sup>/(молекула·с). То есть на один АЦ, выходящий в газ с чистого кварца в опытах [23], образовалось около 100 молекул воды. Скорость образования воды при  $k_0 \approx 10^{-18}$  см<sup>3</sup>/(молекула·с), оцененная по кривым на рис. 3, б, вполне достаточна, чтобы при атмосферном давлении произошел тепловой взрыв вследствие достижения предвзрывного разогрева стенкой, на которой может протекать быстрая каталитическая реакция, выделяющая много тепла и мало АЦ, выходящих в газ.

Это означает, что достаточно быстрая каталитическая реакция на стенке может оказаться определяющей для формирования теплового взрыва в газофазно-гетерогенной системе за счет быстрого нагрева стенки. Слабый поток АЦ со стенки в газ в этом случае выглядит вспомогательным. Таким образом, реакция, приводящая к взрыву, может формировать предвзрывной разогрев при ведущей роли как АЦ, появляющихся в газе, так и тепловыделения на поверхности реактора. Вышедший в газ гидроксил должен приводить к продолжению и обрыву цепей с тепловыделением в реакциях  $\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{H} + 14$  ккал/моль и  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M} + 48$  ккал/моль. Отсутствие количественных данных о механизме конкуренции реакций с тепловыделением в газе и на стенке пока не позволяет получить достоверные данные о кинетике такого газофазно-гетерогенного процесса расчетным путем. Нужен эксперимент с измерением в ходе реакции температуры внутренней поверхности реактора и скорости превращения в нем.

В заключение отметим, что сообщение [15, 18] об одинаково эффективном действии ингибиторов горения при низком и атмосферном давлении гремучего газа должно быть подтверждено опубликованием количественных данных. При атмосферном давлении в газовой фазе вне полуострова воспламенения ин-

гибитор, видимо, может быть эффективным, действуя на короткие прямые цепи в процессах пламени, в том числе для предотвращения перехода дефлаграции в детонацию [16, 18]. Вывод [15–19] об эффективном действии ингибитора в газе на разветвленные цепи на третьем пределе неверен, поскольку их там нет или, точнее, их доля и влияние ничтожно малы. В этом случае, видимо, должна идти речь об ингибировании других процессов.

Нужно учитывать, что завышенная оценка эффективности ингибитора, предлагаемая в [16], может привести к нежелательным последствиям на производстве. Мы надеемся, что наша критика поможет разобраться в этой важной проблеме объективно и без привлечения гипотез.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что реакция зарождения цепей на кварце в зоне горения водорода и сила проявляется как автокаталитическая, способная инициировать цепной взрыв и участвовать в инициировании теплового взрыва.

2. Показано, что взрыв при атмосферном давлении с наблюдаемыми средними задержками воспламенения, превышающими 10 с, непротиворечиво объясняется совместным действием автокаталитических процессов на стенке реактора и газофазных процессов, в которых не участвуют разветвленные цепи.

3. Установлено, что предположение о разветвленно-цепном характере третьего предела [14] не согласуется с законом Н. Н. Семенова; это следует из сравнения задержек цепного взрыва, переходящего в тепловой взрыв на первом пределе воспламенения, с задержками теплового взрыва при атмосферном давлении, длительность которых, согласно (7), должна была бы равняться долям секунды, в то время как в реальном взрыве на третьем пределе она превышает 10 с.

4. Предложен к использованию критерий участия разветвленных цепей в сложных процессах (7), который согласован с теорией РЦП и проверен сравнением с экспериментом.

Авторы посвящают эту работу 110-летию со дня рождения своего учителя Н. Н. Семенова.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
2. Aluya H. N., Haber F. Ignition of hydrogen-oxygen mixture by quartz rod // J. Phys. Chem. 1930. V. B-10. P. 193.
3. Налбандян А. В., Воеводский В. В. Механизм окисления и горения водорода. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1949.
4. Азатян В. В. Новые закономерности в газофазных РЦП: Дис. ... д-ра хим. наук / ИХФ АН СССР. М., 1978.
5. Александров Е. Н. Некоторые особенности горения водорода и окиси углерода вблизи первого предела воспламенения: Дис. ... канд. хим. наук / ИХФ АН СССР. М., 1975.
6. Александров Е. Н. Кинетическая резонанс-флуоресцентная спектроскопия разреженных пламен: Дис. ... д-ра хим. наук / ИХФ АН СССР. М., 1986.
7. Александров Е. Н., Козлов С. Н., Кузнецов Н. М. Влияние процессов на поверхности реактора на разреженное пламя водорода // Изв. РАН. Сер. хим. 2006. № 8. С. 1301–1308.
8. Александров Е. Н., Козлов С. Н., Кузнецов Н. М. и др. Стимулирование каталитических процессов на поверхности кварца активными продуктами горения водорода и силана // Докл. АН. 2006. Т. 409, № 3. С. 345–350.
9. Александров Е. Н., Козлов С. Н., Кузнецов Н. М. Гетерогенное развитие цепей на поверхности кварца // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42, № 3. С. 42–52.
10. Азатян В. В., Семенов Н. Н. О роли отрицательного взаимодействия цепей и гетерогенных реакций активных центров цепей при горении водорода // Горение и взрыв. М., 1972.
11. Химия горения / Под ред. У. Гардинера. М.: Мир, 1988.
12. Кондратьев В. Н., Зискин М. И. Радикалы OH в пламени водорода при низких давлениях // Журн. физ. химии. 1937. Т. 9. С. 542.
13. Чирков Н. М. Автокаталитическая реакция окисления водорода // Аста Physicochimica, URSS. 1937. № 6. С. 1915.
14. Полтораки В. А., Воеводский В. В. Экспериментальное изучение медленного окисления водорода и третьего предела воспламенения // Журн. физ. химии. 1946. Т. 24, № 3. С. 299–310.
15. Азатян В. В. Роль цепного механизма в воспламенении и горении водорода с кислородом в области третьего предела // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37, № 4. С. 512–520.
16. Азатян В. В., Бакланов Д. И., Гвоздева Л. Г. и др. Ингибирование развившейся детонации водородо-воздушных смесей // Докл. АН. 2001. Т. 376, № 1. С. 55–58.
17. Азатян В. В., Болодян И. А., Навценя В. Ю. и др. Доминирующая роль конкуренции и обрыва реакционных цепей в формировании концентрационных пределов распространения пламени // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76, № 5. С. 775–784.
18. Азатян В. В., Вагнер Г. Г., Ведешкин Г. К. Влияние химически активных добавок на детонацию в смесях водорода с водородом // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78, № 6. С. 1036–1044.
19. Азатян В. В. Цепной характер третьего предела самовоспламенения смесей водорода с кислородом и распространения пламени при атмосферном давлении // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80, № 1. С. 1–5.
20. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, взрывы и пламя в газах. М.: Изд-во АН СССР, 1948.
21. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
22. Александров Е. Н., Давыдова О. Н., Козлов С. Н., Кузнецов Н. М. Влияние поверхности реактора на разреженное пламя водорода и силана. Иницирование поверхностью цепного и теплового взрывов // Докл. АН. 2007. Т. 412, № 4. С. 1–4.
23. Азатян В. В., Шавард А. А. О закономерностях разветвленно-цепных процессов при низких давлениях и некоторые вопросы методики эксперимента // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. С. 1285–1298.

Поступила в редакцию 29/VI 2006 г.