

## О ВОЗМОЖНОСТИ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА, ИНИЦИИРОВАННОГО ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕАКЦИЕЙ $H_2$ с $O_2$

Е. Н. Александров<sup>1</sup>, Н. М. Кузнецов<sup>2</sup>, С. Н. Козлов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, 28en1937@mail.ru

<sup>2</sup>Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН

Авторы настоящей работы отвечают на аргументы приведенной выше критической работы (далее обозначаем ее [КР]). В представляемой работе авторы рассматривают воспламенение гремучего газа на первом и третьем пределах, инициированное поверхностью; распространение пламени, детонация и горение углеводородов не рассматриваются.

Авторы [КР] развивают концепцию инициирования на третьем пределе взрыва гремучего газа разветвленными цепями и считают тепло вторичным фактором, ускоряющим горение лишь на второй стадии процесса. Авторы настоящей работы и [3] развивают концепцию Н. Н. Семенова [1, 2], согласно которой первичным фактором, как правило, на третьем пределе является тепло. Взрыв в этом случае происходит в результате распада перекиси водорода, основная часть которой образуется выше второго предела в цепной реакции без участия разветвленных цепей [1, 2, 4, 5]. Фактор разветвления  $\varphi_0$  в этой области отрицателен [1, 2], и доля разветвленных цепей меньше 1.

Н. Н. Семенов разветвленно-цепной третий предел считал теоретически возможным, но практически маловероятным. Так, в работе [6] (см. также [2, с. 587]), критикуя работу Н. С. Акулова о третьем пределе в реакции окисления сероводорода, Н. Н. Семенов о взрыве гремучего газа писал: «Третий цепной предел воспламенения, как это показал Воеводский, иногда возможен. Однако можно видеть, что он может возникать лишь как исключение, при очень специальных условиях проведения реакции и лишь для реакции очень редко встречающегося цепного механизма. Причиной распространенности третьего предела является неизбежность теплового взрыва при достаточно высоких давлениях. Третий предел, как общее правило, имеет тепловую природу».

Концепция В. В. Воеводского о цепном третьем пределе [7] базировалась на гипотезе

о существовании двух форм радикала  $HO_2$  с энергией связи 44 и 10 ккал/моль и объясняла цепным механизмом обнаруженное в опытах [5, 7] повышение давления на третьем пределе после промывки реактора из пирекса раствором KCl. Гипотеза не получила развития, так как радикал  $HO_2$  с малой энергией связи не был обнаружен и, видимо, не существует.

Однако проблема интерпретации повышенного третьего предела в сосуде, промытом KCl, осталась. Альтернативное объяснение этого факта участием каталитических реакций на стенке реактора в инициировании теплового взрыва [1, 8] дано в работе [3] и ниже в данной работе.

**1. Ответ на вопросы пп. 1 и 2 [КР] (кроме подп. 1.5).** В п. 1 и 2 [КР] рассмотрены теоретические доказательства возможного разветвленно-цепного третьего предела и оспариваются результаты работы [3], авторы которой пришли к выводу, что повышение третьего предела в сосуде, промытом KCl, можно объяснить уменьшением скорости реакции гетерогенного зарождения цепей.

В основу этого важного вывода положены следующие факты и соображения [3].

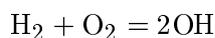
Известно, что в реакторах размером  $2.0 \div 5.5$  см разветвленно-цепное воспламенение гремучего газа заметно ускоряется теплом при низком давлении ( $\approx 1$  Торр) [1, с. 518], а при давлении  $7 \div 10$  Торр измеренный в опытах [9] разогрев реагирующего гремучего газа на порядок превысил расчетный предвзрывной разогрев теплового взрыва [1, 8]. Поэтому в опытах на первом (разветвленно-цепном) пределе при давлении  $p_1 = 10$  Торр полные выгорания, полученные в [10], объяснены в [11] превращением цепного взрыва в тепловой. В работе [3] был предложен феноменологический критерий участия разветвленных цепей на третьем пределе:

$$\tau_3 \approx \tau_1 \cdot p_1/p_3, \quad (1)$$

где  $\tau_3$  и  $\tau_1$  — средние задержки взрыва на третьем и первом пределах. Критерий (1) согласуется с теорией Н. Н. Семенова [1, гл. X, § 2], подтвержденной экспериментом (см. в [1] табл. 46, в которой в соответствии с теорией в восьми сериях опытов наблюдалось обратное пропорциональное давлению уменьшение периода индукции воспламенения при повышении давления вводимого в реактор гремучего газа. Расхождение теории и опытов Н. Н. Семенов оценивает в 10 % [1, с. 510]). Предложенный критерий, как и все подобные критерии, следует считать приближенным. Подтверждение обратно пропорциональной зависимости  $\tau$  от  $p$  расчетом [25] и экспериментами [20, 22] дано ниже. Пригодность критерия для экстраполяции в широком диапазоне давлений также будет показана ниже.

Авторы [3] сравнили средние задержки воспламенения, полученные на первом пределе при давлении  $p_1 = 10$  Торр ( $\tau = 0.4$  с [3, 10]), где цепной характер взрыва надежно установлен, с задержками воспламенения в опытах [7] на третьем пределе при  $p_3 = 760$  Торр, где характер взрыва не был однозначно определен [1]. Если бы взрыв на обоих пределах был цепным, задержки взрыва на третьем пределе при атмосферном давлении должны были бы быть в 76 раз короче, чем на первом пределе при  $p_1 = 10$  Торр [1, 3]. На цепном третьем пределе следовало ожидать  $\tau \approx 0.4 \text{ с} / 76 \approx 0.005$  с. В единственной экспериментальной работе [7], на которую Н. Н. Семенов в [6] сослался как на исключительно редкий случай, в реакторах из пирекса, промытых и не промытых КСl, наблюдали значения  $\tau = 10 \div 18$  с, превышающие величину  $\tau \approx 0.005$  с в две-три тысячи раз. Это означает, что механизм реакции на первом [10] и третьем [7] пределах принципиально разный и что в реакторах [7], промытых и не промытых КСl, происходил тепловой и только тепловой взрыв.

В работе [14] было сделано предположение, что время протекания сложного многостадийного процесса можно оценить по характерному времени реакции зарождения цепей в газе



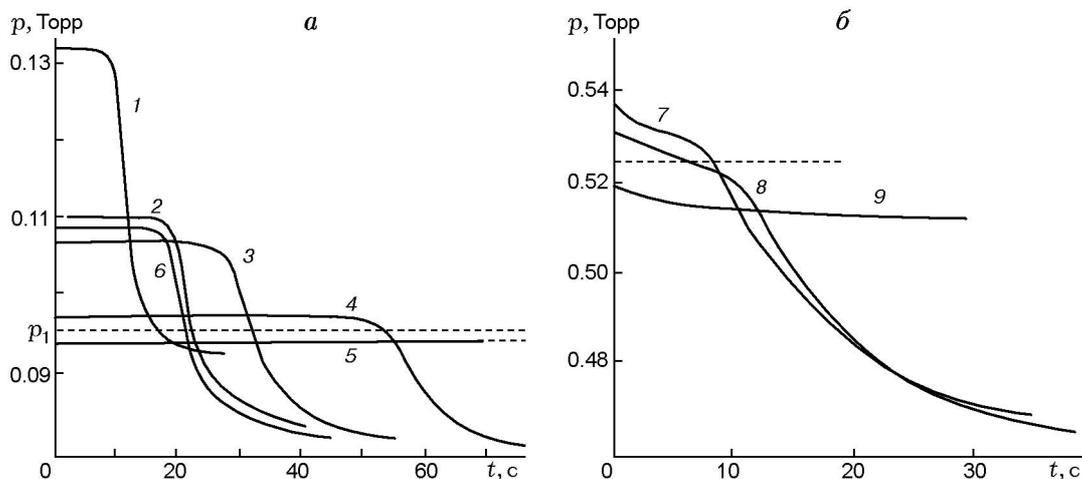
с константой скорости  $k_0 = 2 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Получив время этой реакции ( $t \approx 1800$  с) на два порядка больше времени задержек взрыва в опытах [7], автор [14] посчитал доказанной гипотезу о разветвленно-

цепном третьем пределе. Расчет по более полной схеме, состоящей из 44 реакций, выполнен в работе [15]. В [15] получены задержки взрыва  $\tau = 10 \div 20$  с, хорошо согласующиеся с опытами [7]. Расчет [15] прямо указал на тепловой характер взрыва, так как в нем переход от  $\varphi < 0$  к  $\varphi > 0$  происходил после разогрева газа, превышающего в несколько раз предвзрывной разогрев теплового взрыва [8]. В работе [15] использована газофазно-гетерогенная величина  $k_0$  [16], в которой доля гетерогенной реакции близка к 0.8.

**2. Ответ на критику, изложенную в пп. 3, 4 [КР].** Процессы зарождения цепей на стенке авторы [КР] в подп. 3.4 оспаривают, в то время как в [17] и в критикуемой ими работе [3] количественно изучена гетерогенная реакция  $\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{OH}$ , скорость которой возрастает в процессе обработки (активации) стенки реактора пламенем. Вместе с тем выход частиц с поверхности кварца при горении водорода они признают. В п. 5 [КР] сказано, что цепным является гетерогенное воспламенение гремучего газа над кварцем, обнаруженное в [18].

В работе [18] была доказана возможность инициирования взрыва поверхностью. В своих опытах авторы [18] поджигали гремучий газ кварцевым стержнем, вводя его в поток газа при температуре стержня на  $20^\circ$  ниже температуры газа. В [18] результаты этих опытов были объяснены гетерогенным разветвлением цепей. Позже выяснилось [2, 13, 19], что причиной была гетерогенная реакция зарождения цепей, которая на стенке протекала значительно быстрее, чем в газе. Таким образом, отметив реальность гетерогенного процесса воспламенения в опытах [18], авторы [КР] считают нереальной гетерогенную реакцию  $\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{OH}$  в работах [3, 16, 21]. Отказ от учета вклада гетерогенных реакций в брутто-процесс противоречит результатам работ [1, 2, 12, 13, 17, 19, 21, 23], в которых на основе [1, 13, 18] такой вклад по возможности учитывался. В связи с тем, что наши оппоненты подвергают сомнению качество наших экспериментов, для доказательства своей концепции мы воспользуемся их опубликованными экспериментальными данными.

На представленном здесь рисунке, взятом из работ [20, 22], видно, как меняется картина воспламенения гремучего газа после очистки реактора от вакуумной смазки. На части *a* рисунка приведены кинетические кривые, полу-



Зависимость давления смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  от времени при воспламенении гремучего газа:

*а* — система, контактировавшая со смазкой ( $T = 748 \text{ K}$ ,  $p_1 = 0.095 \text{ Торр}$  [4]), 1 —  $p_0 = 0.131 \text{ Торр}$ , 2 —  $p_0 = 0.112 \text{ Торр}$ , 3 —  $p_0 = 0.108 \text{ Торр}$ , 4 —  $p_0 = 0.0965 \text{ Торр}$ , 5 —  $p_0 = 0.0935 \text{ Торр}$ , 6 —  $p_0 = 0.11 \text{ Торр}$ ; *б* — система, не контактировавшая со смазкой (на входе в реактор установлен металлический бессмазочный вентиль,  $T = 743 \text{ K}$ ,  $p_1 = 0.525 \text{ Торр}$ , 7 —  $p_0 = 0.536 \text{ Торр}$ , 8 —  $p_0 = 0.531 \text{ Торр}$ , 9 —  $p_0 = 0.52 \text{ Торр}$ . Здесь  $p_0$ ,  $p_1$  — соответственно начальное давление и давление гремучего газа на первом пределе

ченные при воспламенении гремучего газа, введенного в кварцевый реактор, обработанный в нагретом состоянии парами углеводородной вакуумной смазки. На рисунке *б* даны кривые изменения давления во времени при воспламенении гремучего газа в реакторе, на входе в который был поставлен металлический «бессмазочный» вентиль и поверхность которого не подвергалась обработке парами вакуумной смазки. Мы видим, что в реакторе со смазкой период индукции воспламенения (время до появления признаков реакции) вблизи предела равен 50 с (рисунок *а*) и при удалении паров смазки из реактора (рисунок *б*) он уменьшился до значения, равного времени впуска газа в реактор ( $0.1 \div 0.2 \text{ с}$ ). Значение  $k_0$  при этом увеличилось приблизительно на три порядка [3]. Малая скорость зарождения цепей на стенке реактора при наличии в нем паров смазки, видимо, указывает на отравление гетерогенного катализатора смазкой или продуктами ее разложения. Падение давления в чистом реакторе в течение первых 10 с на кривых выше предела составило 0.01 Торр, что соответствует скорости реакции расходования кислорода  $1.3 \cdot 10^{13} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Из выражения  $W = k_0[\text{H}_2][\text{O}_2]$  по результатам эксперимента [20, 22] авторы [3] получили оценку  $k_0 \approx 10^{-18} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Авторы [КР] в двух пунктах из пяти утверждают нереальность большого значения  $k_0$  [3], полученного из опытов [3, 22, 23] и якобы противоречащего величинам  $k_0$ , полученным в других работах. Сильное возрастание скорости каталитической реакции на кварце и константы  $k_0$  (см. рисунок), наблюдаемое после устранения паров вакуумной смазки из реактора, означает, что противоречия нет. Дело в том, что все без исключения малые значения  $k_0$  получены в реакторах со смазкой, т. е. в реакторах с каталитически малоактивной поверхностью. Только в опытах [23], выполненных в реакторе со смазкой, в которых в течение двух месяцев проводилась чистка реактора путем тщательного выжигания поверхности разреженным пламенем гремучего газа, удалось получить величину  $k_0 = 0.7 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , близкую к оцененной нами из опытов работы [22] в чистом от смазки реакторе.

В работе [3] сделан обоснованный вывод о высокой вероятности инициирования теплового взрыва стенкой в случае, если в условиях третьего предела реализуется величина  $k_0 \approx 10^{-18} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Фраза в подп. 3.1 [КР]: «Легко убедиться, что при таком значении  $k_0$  более 80 %  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  израсходовались бы за доли секунды и никакого периода индукции не было бы» — верная. Она согласуется с

утверждением работы [3], что при  $k_0 \approx 10^{-18}$  см<sup>3</sup> · молекула<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup> тепловой взрыв возможен и без выхода атомов и радикалов в газ за счет нагрева пристеночного слоя газа быстрой каталитической реакцией на поверхности реактора.

Так же легко убедиться в том, что возможна и на порядок более быстрая каталитическая реакция. Так, например, в работах [19, 24] сообщалось об опытах в реакторе из серебра, в котором гремучий газ превращался в воду в каталитической реакции на стенке в процессе ввода гремучего газа в реактор в течение 0.1 с при температуре 600 °С и давлении в реакторе 20 ÷ 30 Торр. То есть реально и величина  $k_0 \approx 10^{-17}$  см<sup>3</sup> · молекула<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>, рассчитанная по скорости образования воды в [19, 24].

При протекании быстрой гетерогенной реакции в диффузионном режиме при  $p = 760$  Торр время перемешивания и теплопередачи (выравнивания температуры) становится больше времени тепловыделения. При этом зарождение активных центров в пристеночном слое осредняется не по всему объему реактора, как это происходит при низком давлении, а по слою  $r - r_d$ , где  $r_d$  — радиус, на котором время теплопередачи от поверхности равно времени тепловыделения,

$$r - r_d \approx \sqrt{4\chi t}, \quad (2)$$

$\chi$  — коэффициент температуропроводности газа,  $t$  — время, отсчитываемое от «момента» ввода газа в реактор. Объем такого слоя в сферическом и цилиндрическом случаях равен соответственно  $\approx 4\pi r^2(r - r_d)$  и  $\approx 2\pi r(r - r_d)L$ , где  $L$  — длина цилиндра. Дополнительный нагрев слоя  $r - r_d$  относительно остальной (центральной) части реактора составит

$$\Delta T = \frac{k_{0,s}Q}{[c_p(r - r_d(t))] \int_0^t (r - r_d(t)) d\tau} - \frac{k_0Q}{[c_p r_d^3(t)] \int_0^t r_d^3(t) d\tau - S\delta(t)c_r}, \quad (3)$$

где  $c_p$  и  $c_r$  — теплоемкость единицы объема газа и стенки реактора соответственно,  $S$  — площадь поверхности реактора,  $\delta(t)$  — толщина слоя стенки реактора, прогревая за время  $t$ ,

$$\delta(t) \approx \sqrt{4\chi_s t}, \quad (4)$$

$\chi_s$  — коэффициент температуропроводности материала стенки реактора. Если  $\delta(t)$  больше толщины стенки реактора  $\delta_r$ , то в формуле (3) следует заменить  $\delta(t)$  на  $\delta_r$ . Не приводя подробных результатов решения уравнения (3), отметим лишь то, что  $\Delta T/t$  как функция от  $t$  проходит через максимум и нагрев газа в приповерхностном слое  $r - r_d$  при быстрой гетерогенной реакции  $\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{OH}$  может быть достаточным для теплового взрыва.

**3. Ответ на критику, изложенную в подп. 1.5 и п. 5.** В. Полтораки и В. Воеводский [7] сочли реакцию  $\text{HO}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$  достаточно быстрой, чтобы компенсировать реакцию тримолекулярного обрыва цепей. Автор [14] с той же целью предложил реакцию распада перекиси водорода с очень высокой константой скорости. Выполненную в 1998 г. работу [25] можно считать заметным вкладом в теорию. В ней впервые была создана расчетная модель третьего цепного предела, в которой подбором констант скорости реакций удалось получить детальную картину трех пределов. Расчет [25] можно считать модельным для случая цепного третьего предела, тогда как расчет работы [15], видимо, можно считать модельным для случая теплового предела.

Выше было показано, что согласно критерию участия разветвленных цепей на третьем пределе (1) [3] задержка взрыва в сосудах, промытых и не промытых KCl [7], должна равняться тысячным долям секунды, в то время как в опытах [7] она близка к 15 с.

Очень важен вопрос, верен ли критерий, предложенный в [3], на основе которого сделан вывод об отсутствии цепного третьего предела в опытах [7]. Ответ дает расчет, выполненный в работе [25], в которой на рис. 2–4 показаны задержки воспламенения меньше секунды.

Сравните, например, величину  $\tau = 0.002 \div 0.003$  с на рис. 2 в работе [25] с  $\tau = 0.005$  с, которая получена по критерию (1) [3] (см. п. 1 настоящей работы). Как видим, расчет [25] неплохо согласуется с критерием (1), из которого получено значение  $\tau = 0.005$  с [3].

Читатель может убедиться, что обратная пропорциональность величин  $\tau$  и  $p$  хорошо видна из рисунков *a* и *b* при сопоставлении их между собой и с данными работ [3, 10, 17]. Для примера рассмотрим ближние к давлению на первом пределе в опытах [20, 22] кривые 4 и кривые 7, 8 в сравнении с данными, полученными на первом пределе в опытах [3, 10, 17]. За-

держкой воспламенения на приведенных кривых [20, 22], как и в опытах [3, 10, 17], будем считать отрезок времени после ввода газа в реактор до момента максимального ускорения реакции (до точки максимальной кривизны). Рассмотрим данные экспериментов:

- А)  $\tau_A = 0.4$  с и  $p_A = 10$  Торр из работ [10, 11], примененные в [3] для расчета  $\tau$  при  $p = 760$  Торр [3];
- В) осредненные по кривым 7, 8 величины  $\tau_B = 10$  с и  $p_B = 0.53$  Торр [22];
- С) полученные по кривой 4 величины  $\tau_C = 52$  с и  $p_C = 0.095$  Торр [20].

С помощью критерия (1) из данных С и отношения давлений  $p_B/p_C$  рассчитаем величину  $\tau_B$ . При экстраполяции от С к В по критерию (1) мы получили  $\tau_B = 9$  с при  $p = 0.53$  Торр. При экстраполяции тем же способом от С к А получили  $\tau_A = 0.5$  с при  $p = 10$  Торр.

Отличие экспериментально наблюдаемой величины 0.4 с от как бы предсказанного по критерию значения 0.5 с, полученного при экстраполяции от С к А по давлению на 2 порядка, как видим, составило 20 %. То есть надежность критерия (1) вполне приемлемая. Поэтому критерий (1) можно рекомендовать для использования другим исследователям.

Таким образом, прояснился вопрос о надежности критерия (1) и природе взрыва на третьем пределе в сосуде, промытом КСl. Ныне, видимо, единственным объяснением повышенного третьего предела в таком сосуде является очень малая скорость наблюдаемой реакции ниже третьего предела в [5, 7] и, соответственно, малая скорость гетерогенного зарождения цепей. По результатам [25] можно предложить направление поиска цепного третьего предела, который пока остается чисто теоретическим. В расчете [25] цепной третий предел получен ценой завышения на несколько порядков константы скорости распада перекиси, известной из справочника [26]. Видимо, цепной третий предел следует искать в реакторах, поверхность которых способна сильно ускорить процесс распада перекиси. При этом с учетом результатов модельного расчета [25] и критерия (1) цепной третий предел легко отличить от теплового по характеристически малым задержкам воспламенения.

## ВЫВОДЫ

- Результаты исследований [3, 15, 25] показывают, что теория Н. Н. Семенова может быть дополнена двумя модельными расчетами и критерием участия разветвленных цепей на третьем пределе воспламенения гремучего газа, который был предложен в [3], обоснован теорией [1], расчетами [25] и экспериментами [11, 20, 22].

- В связи с отсутствием в настоящее время экспериментальных доказательств существования цепного третьего предела воспламенения и на основе результатов работ [3, 25] намечено направление поиска условий для реализации в эксперименте цепного третьего предела воспламенения гремучего газа в реакторах, поверхность которых должна быть сильным катализатором реакции распада перекиси водорода.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
2. Семенов Н. Н. Избранные труды. Т. 2: Горение и взрыв. М.: Наука, 2005. С. 587.
3. Александров Е. Н., Кузнецов Н. М., Козлов С. Н. Иницирование цепного и теплового взрывов поверхностью реактора. Критерий участия разветвленных цепей в тепловом взрыве // Физика горения и взрыва. 2007. Т. 43, № 5. С. 44–51.
4. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, взрывы и пламя в газах. М.: Мир, 1968.
5. Pease R. N. The thermal hydrogen-oxygen combination. Formation of hydrogen peroxide and the influence of surface nature // J. Amer. Chem. Soc. 1930. V. 52. P. 5106.
6. Семенов Н. Н. К вопросу о трех пределах воспламенения // Докл. АН СССР. 1951. Т. 81, № 4. С. 645–648.
7. Полторак В. А., Воеводский В. В. Экспериментальное изучение реакции окисления водорода и третьего предела воспламенения // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24, № 2. С. 299.
8. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
9. Кондратьев В. Н., Зискин М. И. Радикалы ОН в пламени водорода при низких давлениях // Журн. физ. химии. 1937. Т. 9. С. 542.
10. Александров Е. Н. Некоторые особенности горения водорода и окиси углерода вблизи первого предела воспламенения: Дис. ... канд. хим. наук / ИХФ АН СССР. М., 1975.

11. **Александров Е. Н.** Кинетическая резонансно-флуоресцентная спектроскопия разреженных пламен: Дис. ... д-ра хим. наук. М., 1986.
12. **Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е.** Кинетика газофазных реакций. М.: Наука, 1973.
13. **Налбандян А. Б., Воеводский В. В.** Механизм окисления и горения водорода М.: Изд-во АН СССР, 1948.
14. **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.
15. **Бабушок В. И., Крахтинова Т. В., Бабкин В. С.** Структура предела цепочно-теплового самовоспламенения // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25, № 1.
16. **Азатян В. В., Александров Е. Н., Трошин А. Ф.** О скорости зарождения цепей в реакции водорода и дейтерия с кислородом // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16, № 2. С. 306–311.
17. **Александров Е. Н., Кузнецов Н. М.** Количественная кинетика пламени гремучего газа, взаимодействующего с поверхностью реактора. (Развитие научного наследия академика Н. Н. Семенова) // Наука и технологии в промышленности. 2007. № 1–2. С. 120–128.
18. **Alea H. N., Haber F.** Ignition of hydrogen-oxygen mixture by quartz rod // J. Phys. Chem. B. 1930. V. 10. P. 193.
19. **Налбандян А. Б.** Фотохимическое и цепное окисление водорода: Дис. ... д-ра хим. наук / ИХФ АН СССР. М., 1942.
20. **Азатян В. В.** Новые закономерности разветвленно-цепных процессов: Дис. ... д-ра хим. наук / ИХФ АН СССР. М., 1978.
21. **Азатян В. В., Семенов Н. Н.** Роль отрицательного взаимодействия цепей и гетерогенных реакций при горении водорода // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13, № 1. С. 17.
22. **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.
23. **Кармилова Л. В., Налбандян А. Б., Семенов Н. Н.** Исследование кинетики горения водорода над нижним пределом воспламенения // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. С. 1193.
24. **Hinshelwood C. N., Williamson T. W.** The Reaction between Hydrogen and Oxygen. Oxford, 1934. (со ссылкой на работу: Hinshelwood C. N., Moevin-Hyghes J. K., Rolf H. // Proc. Roy. Soc. 1933. A. V. 139. P. 521).
25. **Иванова А. Н., Андрианова З. С., Азатян В. В.** Применение общего подхода к получению пределов воспламенения в реакции окисления водорода // Хим. физика. 1998. Т. 17, № 8. С. 91–100.
26. **Baulch D. L., Drysdale D.D., Horne D. G., Lloid A. C.** Evaluated Kinetic Data for high Temperature Reactions. London: Butterworths, 1972. V. 1.