

## ДИСКУССИЯ

УДК 541.124.7+541.126

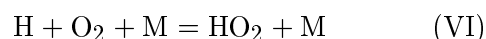
О ВОЗМОЖНОСТИ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА,  
ИНИЦИИРОВАННОГО ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕАКЦИЕЙ  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$ В. В. Азатян<sup>1</sup>, Д. И. Бакланов<sup>2</sup>, И. А. Болодьян<sup>3</sup>, Г. К. Ведешкин<sup>4</sup>,  
А. Н. Иванова<sup>5</sup>, И. М. Набоко<sup>2</sup>, Н. М. Рубцов<sup>1</sup>, Ю. Н. Шебеко<sup>3</sup><sup>1</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черногловка<sup>2</sup>Институт теплофизики экстремальных состояний ОИВТ РАН, 125412 Москва<sup>3</sup>ФГУ ВНИИПО МЧС России, 143903 Москва<sup>4</sup>Центральный институт авиационного моторостроения им. П. И. Баранова, 111116 Москва<sup>5</sup>Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черногловка

Хорошо известно, что ингибирование горения газов, образование в пламени атомов и радикалов в концентрациях, сравнимых с концентрациями исходных реагентов даже в отсутствие теплового взрыва, в том числе при атмосферном давлении, наличие двух разных кинетических режимов развившегося цепного горения являются прямыми показателями разветвленно-цепного характера реакции (см., например, [1–6]). При горении водорода, в том числе при атмосферном давлении, все эти особенности проявляются.

В работе [7], однако, разветвленно-цепной характер горения и взрыва  $\text{H}_2$  при атмосферном давлении отрицается и утверждается, что взрыв вызван совместным действием гипотетической «автокаталитической реакции на стенке реактора и газофазных процессов, в которых не участвуют разветвленные цепи». Гипотетической автокаталитической реакции авторы [7] приписывают нереально большую константу скорости. При этом игнорируется тот факт, что почти во всех работах по изучению горения, взрыва и детонации газов при атмосферном и повышенных давлениях, в том числе в наших работах, процесс проводится в реакторах, стенки которых находятся при комнатной температуре и не могут вызвать горение. Более того, чаще всего горение инициируется в центре реактора. Поэтому фронт пламени достигает стенок лишь по завершении процесса, и гетерогенные реакции, способные стимулировать горение, отсутствуют. В обоих режимах цепное горение эффективно ингибируется специальными малыми присадками. Наряду с названным ошибочным глобальным утверждением,

статья [7] содержит также ряд утверждений, противоречащих теории цепных процессов [1, 8], которые анализируются ниже.

1. Отрицание реакционных цепей в процессе горения водорода при атмосферном давлении авторы [7] пытаются обосновать, отождествляя обрыв цепей с тримолекулярной реакцией



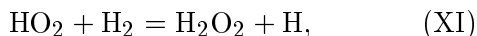
и утверждая, будто при температуре  $T = 830 \text{ K}$  (температура третьего предела самовоспламенения при давлении  $p = 1 \text{ атм}$ ) скорость обрыва намного больше скорости разветвления. Все, что противоречит этому, в статье [7] умалчивается. Кроме того, при цитировании литературы в тексте статьи [7] некоторым авторам приписываются мысли и утверждения, противоположные тем, которые на самом деле содержатся в их публикациях. Примеры приводятся ниже.

1.1. На с. 545–546 монографии Н. Н. Семёнова [1] переход второго предела в третий объясняется тем, что при повышении давления и температуры тримолекулярная реакция образования радикалов  $\text{HO}_2$  в этих условиях редко завершается фактическим обрывом цепей, поскольку «начинает идти с заметной скоростью реакция  $\text{HO}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$ , и образование  $\text{HO}_2$  перестает вести к обрыву цепей». Авторы [7] отрицают это объяснение, утверждая, что данная реакция не может быть ответственна за появление предела. При этом они ссылаются на эту же работу [1], где, наоборот, после слов «Возникает третий предел» последующи-

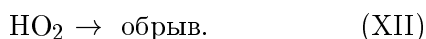
ми предложениями объясняется, что это вызвано реакцией  $\text{HO}_2$  с  $\text{H}_2$ .

**1.2.** В статье [7] со ссылкой на работу [1] утверждается, будто конкуренция разветвления и обрыва цепей «не вносит заметного вклада в горение водорода на третьем пределе». Между тем на с. 437 монографии [1] о третьем пределе сказано обратное: «Можно считать, что воспламенение в сосудах, обработанных  $\text{KCl}$ , имеет не тепловую, а цепную природу». Фактически то же самое сказано на с. 546 после объяснения роли реакции  $\text{HO}_2$  с  $\text{H}_2$ .

**1.3.** Отрицая сказанное в [1] о роли реакции  $\text{HO}_2$  с  $\text{H}_2$ , авторы [7] ссылаются также на монографию [2]. Между тем в ней, наоборот, объясняется, что в результате этой реакции скорость обрыва цепей меньше, чем скорость тримолекулярной реакции (VI). Доля образованных в реакциях (VI) радикалов  $\text{HO}_2$ , приводящих к обрыву цепей, в [2] выражена отношением  $k_{12}/(k_{12} + k_{11}[\text{H}_2])$ , где  $k_{11}$  — константы скорости реакции  $\text{HO}_2$  с  $\text{H}_2$ , регенерирующей атомы  $\text{H}$ :



$k_{12}$  — константа скорости гибели этих радикалов:



В [2, с. 39] сказано также, что с повышением температуры или давления в области третьего предела реакция (XI) начинает преобладать над гибелью  $\text{HO}_2$ . Полученное Н. Н. Семеновым [8] уравнение трех пределов цепного воспламенения легко представить в виде, в котором указанное выше отношение является множителем константы скорости тримолекулярного обрыва цепей и, вопреки статье [7], показывает, что к обрыву приводит лишь некоторая доля реакции (VI).

**1.4.** Такое же отношение, учитывающее уменьшение скорости обрыва цепей в результате реакции радикалов  $\text{HO}_2$  с  $\text{H}_2$ , входит в условие цепного воспламенения в статьях [9, 10]. В работах [1, 2, 8–10], вопреки [7], объяснено, что не каждая реакция типа (VI) приводит к обрыву цепей. Хорошо известно (например, [1, 2, 11, 12]), что условия воспламенения изменяются при варьировании не только скорости разветвления, но и скорости обрыва. Это широко используется на практике. Реакция  $\text{HO}_2$  с  $\text{H}_2$ , регенерирующая атомарный водород, в существенной мере нивелирует влияние обрыва

по реакции (VI). С учетом известных констант скорости легко убедиться, что при  $T = 830$  К и  $p = 1$  атм в смеси  $2\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$  указанное отношение меньше 0.1. Поэтому скорость обрыва цепей отнюдь не больше скорости разветвления. При обычных же температурах горения  $\text{H}_2$  (выше 1000 К) скорость разветвления больше скорости реакции (VI) и, значит, превышает скорость обрыва независимо от реакции (XI).

**1.5.** В статье [7] не упомянуты также другие публикации, в которых анализируются реакция  $\text{HO}_2$  с  $\text{H}_2$  и распад  $\text{H}_2\text{O}_2$  на  $2\text{OH}$ , в том числе [8, 13–15]. В [14] представлен цикл разветвления с участием реакции (XI) и распада  $\text{H}_2\text{O}_2$ , дано аналитическое решение уравнений и численно показан разветвленно-цепной характер третьего предела, смоделирован переход цепного горения в цепно-тепловой взрыв.

Таким образом, гипотеза, отрицающая важную роль реакционных цепей в горении  $\text{H}_2$  при  $p = 1$  атм и игнорирующая заключения, сделанные в [1, 8] касательно цепного третьего предела воспламенения, опровергается фактом горения  $\text{H}_2$  в отсутствие контакта с поверхностями, способными стимулировать процесс, наличием атомов и радикалов в концентрациях, сравнимых с концентрациями  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ , а также фактами ингибирования горения и детонации.

**2.** Авторы [7], выбрав частный случай нагретого реактора, выдвигают гипотезу о тепловом взрыве, вызванном гетерогенным зарождением активных частиц, реагирующих в газовой фазе без разветвленных цепей. Рассмотрим далее частный случай горения в нагретом реакторе.

**2.1.** Поскольку горение  $\text{H}_2$  и его ингибирование наблюдаются в отсутствие контакта со стенками, то совершенно очевидно, что при прочих равных условиях цепному горению в нагретом реакторе может помешать только гетерогенный обрыв цепей, если его скорость быстрее скорости разветвления. Развивающееся цепное горение в определенных условиях переходит в цепно-тепловой взрыв [4, 13–15].

**2.2.** Н. Н. Семенов, считавший третий предел в общем случае тепловым, вместе с тем в работе [8] специально показал, что если гетерогенный обрыв цепей лимитируется диффузией активных частиц к стенке, то уравнение пределов цепного воспламенения является кубическим и все три его корня в определенных условиях положительны. Соответственно, один

из этих корней он относит к цепному третьему пределу воспламенения. В качестве примера цепного третьего предела Н. Н. Семенов приводит изученный в работе [16] третий предел воспламенения в реакторе, промытом раствором КСl. Такая обработка поверхности усиливает гетерогенный обрыв цепей и уменьшает скорость реакции  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$  под третьим пределом во много раз [2, 8, 16–18]. Ингибирование горения при  $p = 1$  атм — один из важных показателей цепной природы горения при этом давлении. Цепной характер третьего предела в условиях интенсивного гетерогенного обрыва цепей признается также в монографиях [3, 18, 19]. Соотношения констант скоростей основных стадий таковы, что реакционные цепи горения  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$  являются разветвленными (см., например, [1, 3, 8, 15, 18, 19]).

**2.3.** Авторы [7] отрицают роль разветвленных реакционных цепей в горении при атмосферном давлении не только в горячих реакторах с поверхностью любого типа, в том числе обработанных КСl, но также при распространении пламени и детонации в реакторах с ненагреваемыми стенками. При этом они ссылаются на работу [2]. В этой монографии, однако, взаимодействие  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$  под третьим пределом рассматривается, наоборот, только на базе разветвленно-цепного механизма. В [2] показано также, что цепи зарождаются в объеме, вопреки гипотезе статьи [7].

3. Величина  $k_0 = 10^{-18}$  см<sup>3</sup> · молекула<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>, предлагаемая в [7] для константы скорости гетерогенного зарождения активных частиц, противоречит всем известным экспериментальным данным, в том числе приведенным на рис. 1 этой же статьи.

**3.1.** Измеренная в работе [20] максимальная скорость образования воды и, значит, скорость расходования  $\text{H}_2$  в смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  в кварцевом реакторе при  $T = 822$  К и  $p = 615$  Торр равна 0.6 Торр/с. Это на три порядка меньше, чем было бы при предлагаемом в статье [7] значении  $k_0$ . В монографии [2], как и в работах [9, 12–17], рассматриваются измеренные величины третьего предела и скорости реакции под пределом в реакторе, промытом КСl. Скорость реакции, например, при  $p = 625$  Торр равна 9.0 Торр/мин [2, с. 42]. Это в 3300 раз меньше, чем наблюдалось бы при предлагаемом в статье [7] значении  $k_0$ . Приведенное авторами [7] значение  $k_0$  противоречит также всем измеренным периодам индукции реакции под пре-

делом, в том числе рассмотренному ими же периоду индукции (более 10 с). 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.

**3.2.** Упрекая автора [10] за отказ в этой работе от использованной в [21] величины  $k_0 = 7 \cdot 10^{-19}$  см<sup>3</sup> · молекула<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>, авторы статьи [7] умалчивают, что в упоминаемой ими диссертации [22] указано (с. 301, 302) на неточность этого значения величины  $k_0$  и метода ее определения. В работах автора [10], выполненных совместно с Н. Н. Семеновым и другими исследователями [23, 24] после выхода статьи [21] (в том числе и с первым автором статьи [7]), приводится величина, на порядки меньшая и согласующаяся с [1].

**3.3.** В [7] умалчивается заключение, сделанное в работе [10], что саморазогрев в отсутствие цепей, рассчитанный с использованием значения  $k_0$  из монографии Н. Н. Семенова [1], также незначителен, как и рассчитанный при использовании значений  $k_0$ , полученных методом ударных волн.

**3.4.** Предлагая значение  $k_0 = 7 \cdot 10^{-19}$  см<sup>3</sup> · молекула<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup> со ссылкой на работу [21], авторы [7] забывают упомянуть, что совсем недавно в [25] ими же получено значение  $k_0$ , на три порядка меньшее и равное  $5.6 \cdot 10^{-22}$  см<sup>3</sup> · молекула<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup> при  $T = 773$  К. Не говорится и о работе [26], в которой при участии одного из авторов [7] была изучена реакция  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$  над разными поверхностями и определено значение  $k_0$ , также на три порядка меньшее при  $T = 830$  К, чем предлагаемое в [7]. В работе [26], вопреки гипотезе статьи [7], показано, что активные частицы зарождаются в объеме. Эти данные вошли в диссертацию [27] одного из авторов статьи [7]. Данным рис. 1 статьи [7] также соответствует значение  $k_0$ , меньшее  $10^{-21}$ , т. е. на три порядка меньшее, чем предлагают ее авторы.

**3.5.** Важно отметить, что предел самовоспламенения и характеристики горения  $\text{H}_2$  после периода индукции не зависят от скорости зарождения цепей [1, 11, 12, 18, 21]. Поэтому при рассмотрении начавшегося горения Н. Н. Семенов и другие [1, 11, 12, 18, 21, 27], в том числе первый автор статьи [7], в расчетах и при обработке результатов эксперимента скорость зарождения не учитывают. По той же причине на результатах статьи [21] не сказались использование величины  $k_0 = 7 \cdot 10^{-19}$

$\text{см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , несмотря на ее неточность, отмеченную в [22].

Из сказанного выше очевидно, что использование в работе [10] константы  $k_0$ , относящейся к гомогенной реакции, а также ее значения, соответствующего, например, указанному в [1], было вполне обоснованным. Вопрос же о значении  $k_0$  в [7] создан для оправдания неправильной гипотезы.

4. Роль цепной лавины проиллюстрируем на примере горения смеси 7.5 %  $\text{H}_2$  с воздухом. Горение, инициированное в центре реактора, протекает только в объеме. Адиабатическая температура близка к 850 К. Используя константы скорости реакции молекул  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$ , например, из работ [26–31], убеждаемся, что характеристическое время реакции больше 100 с, т. е. молекулярная реакция сама по себе никак не может обеспечить наблюдаемое горение.

5. Известно, что тепловой взрыв  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$ , как и многих других газов, возникает лишь на базе развившегося цепного горения [4, 32]. Это относится также к обнаруженному и изученному в [4, 32–34] гетерогенному самовоспламенению и цепно-тепловому взрыву силана. Цепным является и гетерогенное воспламенение водорода над кварцем [35]. Отметим, что утверждение статьи [7] об изучении перехода цепного взрыва в тепловой со ссылкой на работы [4, 5] (по нумерации статьи [7]) также не соответствует действительности. Например, в первой из этих работ сказано наоборот: «Разогревы значительно меньше характерных для теплового взрыва величин» (с. 63). Кроме того, в тексте диссертации [27] (ссылка [4] по нумерации статьи [7]) а также в выводе № 7 этой диссертации сказано, что саморазогрев мал и роли не играет.

Высказывание авторов [7] об искажающем действии вакуумной смазки на результаты изучения цепного горения относится к их собственной работе [36], выполненной на недостаточно откачанной установке. Попытка же приписать эту ошибку общепринятой процедуре проведения экспериментов противоречит данным других авторов, в том числе подтверждающим основные положения теории Н. Н. Семенова [1]. На это указывалось и ранее, например, в [37].

Таким образом, гипотеза о гетерогенных (нерасшифрованных) реакциях, вызывающих тепловой взрыв без цепного воспламенения, игнорирует не только общепринятые методы и

результаты изучения горения, взрыва и детонации в газах, но и факты горения в отсутствие твердой поверхности, основные закономерности этих процессов, показывающих их разветвленно-цепной характер. Для оправдания этой гипотезы в статье [7] умалчиваются отдельные факты и в искаженном виде излагается содержание отдельных публикаций, в том числе монографий [1, 2]. Представляется, что приведенная в настоящем сообщении информация должна способствовать выработке объективных представлений о процессах горения и взрыва водорода.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
2. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, взрывы и пламя в газах. М.: Мир, 1968.
3. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
4. Азатян В. В., Мержанов А. Г. Цепно-тепловой взрыв и его особенности // Химическая физика на пороге XXI века. М.: Наука, 1996. С. 74–88.
5. Jajaweera T. M., Melius C. F., Pitz W. J. et al. Flame inhibition by phosphorus containing compounds // Combust. Flame. 2005. V. 140, N 2. P. 103–115.
6. Бунев В. И., Намятов И. Г., Бабкин В. С. О механизме ингибирования пропаном пламени водорода // Хим. физика. 2007. Т. 26, № 9. С. 39–45.
7. 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.
8. Семенов Н. Н. К вопросу о трех пределах воспламенения // Докл. АН СССР. 1951. Т. 81, № 4. С. 645–648.
9. Азатян В. В., Болодьян И. А., Навценя В. Ю., Шебеко Ю. Н. Доминирующая роль конкуренции разветвления и обрыва цепей в формировании концентрационных пределов распространения пламени // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76, № 5. С. 775–784.
10. 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.
11. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1984.

12. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика газофазных реакций. М.: Наука, 1973.
13. Петрова Л. Д., Азатян В. В., Баратов А. Н. и др. Об изотермическом самовоспламенении водорода на третьем пределе // Горение и взрыв. М.: Наука, 1977. С. 526–528.
14. 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.
15. Азатян В. В., Андрианова З. С., Иванова А. Н. Роль цепной лавины в развившемся горении смесей водорода с воздухом при атмосферном давлении // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80, № 7. С. 1194–1199.
16. Полторак В. А., Воеводский В. В. Экспериментальное изучение реакции окисления водорода и третьего предела воспламенения // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24, № 2. С. 299.
17. Pease R. N. The thermal hydrogen-oxygen combustion. Formation of hydrogen peroxide and the influence of surface nature // J. Amer. Chem. Soc. 1930. V. 52. P. 5106.
18. Налбандян А. Б., Воеводский В. В. Механизм окисления и горения водорода. М.: Изд-во АН СССР, 1948.
19. Зельдович Я. Б., Баренблат Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. Математическая теория горения М.: Наука, 1980.
20. Hinshelwood C. N., Thomson H. W. // Proc. Roy. Soc. A. 1928. V. 118. P. 170.
21. Семенов Н. Н., Азатян В. В. О роли отрицательного взаимодействия цепей и гетерогенных реакций активных центров при горении водорода // Горение и взрыв. М., 1972. С. 625–633.
22. Азатян В. В. Новые закономерности разветвленно-цепных процессов: Дис. ... д-ра хим. наук / ИХФ АН СССР. М., 1978.
23. Александров Е. Н., Поройкова А. И., Азатян В. В., Семенов Н. Н. Изучение кинетики горения водорода вблизи нижнего предела воспламенения // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14, № 3. С. 543–546.
24. Азатян В. В., Коган А. М., Нейгауз М. Г., Александров Е. Н. Роль саморазогрева при горении водорода вблизи первого предела воспламенения // Кинетика и катализ. 1976. Т. 16, № 3. С. 577–584.
25. Александров Е. Н., Кузнецов Н. М., Козлов С. Н. Количественное описание разреженного пламени гремучей смеси с учетом гетерогенного взаимодействия цепей // Докл. АН. 2005. Т. 402, № 4. С. 492–495.
26. 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.
27. Александров Е. Н. Некоторые особенности горения водорода и окиси углерода вблизи первого предела воспламенения: Дис. ... канд. хим. наук / ИХФ АН СССР. М., 1975.
28. Кондратьев В. Н. Константы скорости химических реакций. М.: Наука, 1970.
29. Азатян В. В., Марголис Л. Я., Наморадзе М. А., Скляренко В. И. Изучение кинетики спонтанного зарождения цепей и каталитического превращения на оксиде магния в реакции водорода с кислородом // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17, № 4. С. 828–833.
30. Химия горения / Под ред. У. Гардинера. М.: Мир, 1988.
31. Michael J. V., Sutherland J. W., Harding L. B., Wagner A. F. Initiation in  $H_2/O_2$ : Rate constants for  $H_2 + O_2 \rightarrow H + HO_2$  at high temperature // Proc. Combust. Inst. 2000. V. 28. P. 1471–1478.
32. Азатян В. В. Длина реакционных цепей и температурная зависимость разветвленно-цепных реакций // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. С. 282.
33. Азатян В. В., Айвазян Р. Г. Гетерогенное цепное самовоспламенение силана с кислородом при участии поверхности в разветвлении цепей // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27, № 5. С. 1086–1095.
34. Азатян В. В., Вартамян А. А., Калканов В. А., Шавард А. А. Тепловой взрыв в процессе окисления силана при низких давлениях // Хим. физика. 1989. Т. 8, № 12. С. 1290–1291.
35. Alea H. N., Haber F. Ignition of hydrogen-oxygen mixture by quartz rod // J. Phys. Chem. 1930. V. B10. P. 193.
36. Александров Е. Н., Арутюнов В. С., Дубровина В. В., Козлов С. Н. Окисление водорода вблизи первого предела воспламенения в кинетической области обрыва цепей // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57, № 10. С. 2448–2452.
37. Азатян В. В., Арутюнян Г. А., Дзоценидзе З. Г. и др. О кинетике цепного горения в условиях гетерогенного обрыва цепей // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61, № 12. С. 3151–3165.