

**О возможности теплового взрыва, инициированного
гетерогенной реакцией H_2 с O_2**

Азатян В.В.¹, Бакланов Д.И.², Болодьян И.А.³, Ведешкин Г.К.⁴,
Иванова А.Н.⁵, Набоко И.М.², Рубцов Н.М.¹, Шебеко Ю.Н.³

¹Институт структурной макрокинетики РАН,

²Институт теплофизики экстремальных состояний ОИВТ РАН,

³ФГУ ВНИИПО МЧС России,

⁴Центральный институт авиационного моторостроения,

⁵Институт проблем химической физики РАН

Хорошо известно, что ингибирование горения газов и образование сверхравновесных концентраций атомов и радикалов, в том числе при атмосферном давлении, в пламени являются прямыми показателями разветвленно-цепного характера реакции (например, [1–6]).

В работе [7], однако, разветвленно-цепной характер горения H_2 при этом давлении отрицается и утверждается, будто взрыв вызван совместным действием гипотетической «автокаталитической реакции на стенке реактора и газофазных процессов, в которых не участвуют разветвленные цепи». Гипотетической 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, фронт пламени достигает стенок лишь по завершении процесса, и нет гетерогенных реакций, способных стимулировать горение. Во всех своих режимах процесс эффективно ингибируется специальными малыми присадками. Наряду с названным ошибочным глобальным утверждением статья [7] дополнительно содержит ряд противоречий с теорией цепных процессов [1,8], которые анализируются ниже.

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



и утверждая, будто при 830К (температура третьего предела самовоспламенения при 1 атм.) скорость обрыва намного больше скорости разветвления. Все, что противоречит этому, в статье [7] умалчивается. Кроме того, авторы статьи [7] позволяют себе в цитируемой ими литературе приписывать авторам мысли и утверждения, противоположные тем, которые на самом деле содержатся в этих публикациях. Примеры приводятся ниже.

1. На стр.545–546 монографии [1] Н.Н. Семенова переход второго предела в третий объясняется тем, что при повышении давления и температуры

тримолекулярная реакция образования радикалов 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 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 работу [1], где, наоборот, после слов «Возникает третий предел» следующими предложениями объясняется, что это вызвано реакцией HO_2 с H_2 . Говорится также, что в реакторах, промытых раствором KCl , третий предел является цепным.

2. В статье [7] со ссылкой на работу [1] говорится, будто конкуренция разветвления и обрыва цепей не вносит заметного вклада в горение водорода на третьем пределе. Между тем, на странице 437 этой монографии о третьем пределе сказано обратное: *«можно считать, что воспламенение в сосудах, обработанных KCl , имеет не тепловую, а цепную природу»*. Фактически то же самое сказано на стр. 546 после объяснения роли реакции HO_2 с H_2 .

3. Отрицая сказанное в [1] о роли реакции HO_2 с H_2 , авторы [7] ссылаются также на монографию Льюиса и Эльбе [2]. Между тем, в ней наоборот, объясняется, что в результате этой реакции скорость обрыва цепей меньше, чем скорость тримолекулярной реакции (VI). Доля образованных в (VI) радикалов HO_2 , приводящих к обрыву цепей, в [2] выражена дробью: $k_{12} / \{k_{12} + k_{11}[\text{H}_2]\}$, где k_{11} и k_{12} – константы скорости гибели радикалов HO_2 и их реакции с H_2 , регенерирующей атомы H . В [2] (стр. 39) сказано также, что с повышением температуры или давления в области третьего предела реакция (XI) начинает преобладать над гибелью HO_2 ,

4. Полученное Н.Н. Семеновым [8] уравнение трех пределов цепного воспламенения легко представить в виде, в котором указанная дробь является множителем константы скорости тримолекулярного обрыва цепей и, вопреки статье [7], показывает, что к обрыву приводит лишь некоторая доля реакций (VI).

5. Такая же дробь, учитывающая уменьшение скорости обрыва цепей в результате реакции радикалов HO_2 с H_2 , входит в выражения условия цепного воспламенения в статьях [9,10]. Это объяснено также в текстах статей. Эти фразы и формулы в работах [1,2,8–10], вопреки [7], поясняют, что не каждая реакция (VI) приводит к обрыву цепей. Хорошо известно (например, [1,2,11,12]), что условия воспламенения изменяются при варьировании не только скорости разветвления, но также скорости обрыва. Это широко используется на практике. Реакция HO_2 с H_2 , регенерирующая атомарный водород, в существенной мере нивелирует обрыв по реакции (VI). Легко убедиться, что при 830К и 1атм. в стехиометрической смеси H_2 с O_2 указанная дробь меньше 0,1. Поэтому скорость обрыва цепей отнюдь не больше скорости разветвления. При обычных же температурах горения H_2 (выше

1000K), скорость разветвления больше скорости реакции (VI) и, значит, превышает скорость обрыва независимо от реакции (XI).

Статья [7] обходит молчанием также много других публикаций, в том числе [13–15], в которых приведены реакция HO_2 с H_2 и распад H_2O_2 на 2OH . В [14] приведен цикл разветвления с участием реакции (XI) и распада H_2O_2 , показан разветвленно-цепной характер третьего предела, численно смоделирован переход цепного горения в цепно-тепловой взрыв.

Таким образом гипотеза, отрицающая важную роль реакционных цепей в горении H_2 при 1 атм., игнорирующая сказанное в [1,8] о цепном третьем пределе воспламенения, опровергается фактом горения H_2 в отсутствие контакта с поверхностями, способными стимулировать процесс, фактом ингибирования горения и детонации. Реакция (XI) конкурирует с (XII). Совершенно очевидно, что если радикал помимо реакции продолжения цепей вступает также в реакцию обрыва, то закономерности цепного процесса и, в том числе, критическое условие воспламенения, определяются скоростями обеих этих конкурирующих между собой реакций.

II. 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 теперь частный случай горения в нагретом реакторе.

1. Поскольку в отсутствие контакта со стенками горение H_2 и его ингибирование наблюдаются, то совершенно очевидно, что при прочих одинаковых условиях цепному горению в нагретом реакторе может помешать только гетерогенный обрыв цепей, если он быстрее разветвления. Развивающееся цепное горение становится цепно-тепловым [4,13–15].

2. Н.Н. Семенов, считавший третий предел в общем случае тепловым, вместе с тем, в работе [8] специально показывает, что если в горении H_2 гетерогенный обрыв цепей лимитируется диффузией активных частиц к стенке, то уравнение пределов цепного воспламенения является кубическим и все три его корня в определенных условиях являются положительными. 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 KCl . Такая обработка поверхности усиливает гетерогенный обрыв цепей и уменьшает скорость реакции H_2 с O_2 под третьим пределом во много раз [2,8,16–18]. Цепной характер третьего предела воспламенения H_2 с O_2 над KCl признается также в монографиях [3,18,19].

Соотношения констант скорости основных стадий таковы, что реакционные цепи горения H_2 с O_2 являются разветвленными (например, [1,3,8,15,18,19]).

3. Авторы [7] отрицают роль реакционных цепей в горении при атмосферном давлении не только в горячих реакторах с любого типа поверхностью, в том числе обработанных КСl, но также в реакторах с не нагреваемыми стенками, при распространении пламени и детонации.

При этом они ссылаются на работу [2]. В этой монографии, однако, реакция между H_2 и O_2 под третьим пределом рассматривается наоборот, только на базе цепного механизма. В [2] показано также, что цепи зарождаются в объеме, вопреки гипотезе статьи [7].

III. Величина $k_0=10^{-18} \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1} \text{ с}^{-1}$, предлагаемая в [7], с такой размерностью как константа скорости гетерогенного зарождения активных частиц, противоречит известным экспериментальным данным.

1. Измеренная Хиншельвудом и Томсоном [20] максимальная скорость образования воды и, значит, скорость расходования H_2 в смеси $2H_2 + O_2$ в кварцевом реакторе при 822К и 615Тор равна 0,6 Тор/с. Это на три порядка меньше, чем было бы при предлагаемой в статье [7] величине 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 625 Тор, равна 9,0 Тор/мин (стр.42). Это в 3300 раз меньше, чем наблюдалось бы при предлагаемой в статье [7] величине k_0 , которая как мы видим, является не реальной. Приведенная авторами [7] k_0 противоречит также всем измеренным периодам индукции реакции под пределом, в том числе рассмотренному ими же периоду индукции (более 10с). Легко убедиться, что при такой величине k_0 более 80% H_2 и O_2 израсходовались бы за доли секунды, и никакого периода индукции не было бы.

2. Упрекая автора [10] за отказ от использованной в [21] величины $k_0 = 7 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1} \text{ с}^{-1}$, статья [7] умалчивает, что в упоминаемой ею диссертации [22] этого автора указано (стр.301,302) на неточность этой величины k_0 и метода ее определения. В работах автора [10], выполненных совместно с Н.Н. Семеновым и с другими [23,24] после статьи [21], в том числе с первым автором статьи [7], приводится величина, на порядки меньшая и согласующаяся с [1].

3. В [7] умалчивается специальная фраза в работе [10] о том, что само-разогрев в отсутствии цепей, рассчитанный с использованием величины k_0 из монографии Н.Н. Семенова [1], также незначителен, как и при использовании величин k_0 , полученных методом ударных волн.

4. Предлагая $k_0 = 7 \cdot 10^{-19}$ со ссылкой на работу [21] 1972 г., авторы [7] забывают, что совсем недавно [25] ими же получена величина k_0 , на три порядка меньшая и равная $5,6 \cdot 10^{-22}$ при 773К. Не говорят также о работе [26], в которой при участии одного из авторов [7], была изучена реакция H_2 с O_2 над разными поверхностями и определена k_0 , которая при 830К тоже на три порядка меньше, чем предлагается в [7]. В работе [26] вопреки гипотезе ста-

ты [7] показано также, что активные частицы зарождаются в объеме. Эти данные вошли в диссертацию [27] автора статьи [7].

5. Еще важнее то, что предел самовоспламенения и характеристики горения 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 [1,10,11,12,18,21,27], 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 $k_0 = 7 \cdot 10^{-19}$, несмотря на ее неправильность, отмеченную в [22].

Из сказанного выше очевидно, что использование в работе [10] k_0 , относящейся к гомогенной реакции, а также ее величины, соответствующей, например, указанной в [1], было вполне обоснованным. Вопрос же о k_0 в [7] поднят для оправдания неправильной гипотезы.

IV. Роль цепной лавины проиллюстрируем на примере горения смеси 7,5% H_2 в воздухе. Горение, инициированное в центре реактора, протекает только в объеме. Адиабатическая температура близка к 850К. Используя константы скорости реакции молекул H_2 с O_2 , например, из работ [26–31], убеждаемся, что ее характеристическое время больше 100с, т.е. молекулярная реакция сама по себе никак не может обеспечить наблюдаемое горение.

V. Известно, что тепловой взрыв H_2 с O_2 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. В первой из этих работ сказано наоборот: «разогревы значительно меньше характерных для теплового взрыва величин» (стр.63). В выводе № 7 (стр.123) 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 к общепринятой процедуре 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 (не расшифрованных) 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 и ингибирования в отсутствие твердой поверхности. Для оправдания этой гипотезы в статье [7] умалчиваются отдельные факты, в искаженном виде представле-

но содержание отдельных публикаций, в том числе монографий [1,2], относящихся к важной области науки и техники.

Список литературы

1. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 686с.
2. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, взрывы и пламя в газах. М.: Мир, 1968. 592с.
3. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 491с.
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. T.M. Jajaweera, C.F. Melius, W.J. Pitz at al. Flame inhibition by phosphorus containing compounds. // Comb. Flame. 2005. V. 140, № 2. P. 103–115.
6. Бунев В.И., Намятов И.Г., Бабкин В.С. О механизме ингибирования пропаном пламени водорода // Химическая физика. 2007. Т. 26, № 9. С. 39 – 45.
7. Александров Е.Н., Кузнецов Н.М., Козлов С.Н. Инициирование цепного и теплового взрывов поверхностью реактора. Критерий участия разветвления 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. // Доклады АН СССР. 1951. Т. 81, № 4. С. 645–648.
9. Азатян В.В., Болодьян И.А., Навцеля 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.1984; Высшая школа. 334с.
12. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика газофазных реакций. М., 1973, Наука. 58с.
13. Петрова Л.Д. Азатян В.В. Баратов А.Н и др. Об изотермическом самовоспламенении водорода на третьем пределе. // Сб. Горение и взрыв. М.: Наука, 1976. С. 526–528.
14. Иванова А.Н., Андрианова З.С., Азатян В.В. Применение общего подхода к получению пределов воспламенения в реакции окисления водорода // Химическая 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., 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 combination. Formation of hydrogen peroxide and the influence of surface nature. // Journ. 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. 180.с.
19. *Зельдович Я.Б., Баренблат Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М.* Математическая теория горения М.: Наука, 1980. 478с.
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: Дисс. 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., М.Г. Нейгауз, Е.Н. Александров.* Роль само-разогрева 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. // Доклады Академии наук. 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: Дисс. канд. хим. наук. ИХФ АН СССР. М., 1975. 129с.
28. *Кондратьев В.Н.* Константы скорости химических реакций. М.: Наука, 1970. 351с.
29. *Азатян В.В., Марголис Л.Я., Наморадзе М.А., Склярченко В.И.* Изучение кинетики спонтанного зарождения цепей и каталитического превра-

щения 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. 461с.

31. *Michael. J.V., Sutherland J.W., Harding L.B., Wagner A.F.* // Proc. Comb. 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, В.А. Калканов, А.А. Шавард* Тепловой взрыв в процессе окисления силана при низких давлениях. // Химическая 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.