

## **Цепная природа горения водорода при атмосферном давлении**

В.В. Азатян, А.Г. Мержанов

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН  
Черноголовка

В статьях [1,2] подвергается критике цикл наших работ, в том числе [3–7], посвященных исследованию цепно-теплового горения водорода и химическому управлению различным режимов процесса в области атмосферного давления. В статьях [1,2] отрицается разветвленно-цепной характер горения  $H_2$  при этом давлении и утверждается, будто взрыв вызван совместным действием гипотетической «автокаталитической реакции на стенке реактора и газофазных процессов, в которых не участвуют разветвленные цепи». При этом не конкретизированной гипотетической реакции приписывается константа скорости, не реальная по величине и по размерности.

Совершенно очевидно, что высказывания авторов статей [1,2], отрицающие цепной характер горения при атмосферном давлении, относятся не только к нашим работам, но также ко всем другим работам по исследованию горения водорода в указанных условиях и по его использованию на практике. В настоящей статье, написанной в ответ на критику, показано, что утверждения и доводы авторов [1,2] не состоятельны.

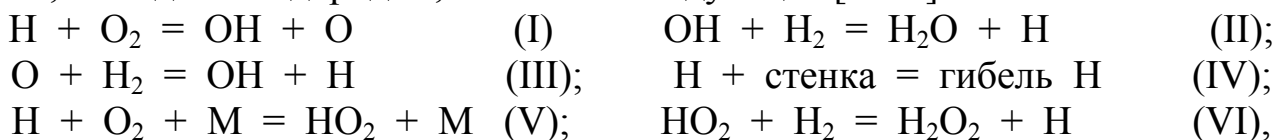
В статьях [1,2] игнорируется тот факт, что почти во всех работах по изучению горения, взрыва и детонации газов при атмосферном и повышенных давлениях процесс проводится в реакторах, стенки которых находятся при комнатной температуре и не могут вызвать горение. Более того, чаще всего горение инициируется в центре реактора, фронт пламени достигает стенок лишь по завершении процесса, и нет гетерогенных реакций, способных стимулировать горение. Во всех своих режимах процесс эффективно ингибируются специальными малыми присадками. Таким образом, уже только по тому, что статьи [1,2], отрицая цепной характер горения, игнорируют указанные выше факты, они по существу ошибочны. В указанных статьях содержится также другие неправильные утверждения. Некоторые из них анализируются в данной работе.

Напомним вкратце некоторые результаты по исследованию закономерностей горения водорода, полученные Н.Н. Семеновым и другими исследователями на базе его теории разветвлено-цепных процессов.

Открытие Н.Н. Семеновым разветвлено-цепных реакций означало выявление нового, отличного от саморазогрева фактора, также способного обеспечить газофазное горение [8,9]. Длительное время цепное горение изучали преимущественно при крайне низких давлениях, что обеспечивало протекание процесса практически в отсутствие саморазогрева. Это оказалось весьма плодотворным для выяснения особенностей химических фак-

торов, приводящих к прогрессирующему самоускорению реакций. При более высоких давлениях саморазогрев становится значительным, и закономерности горения определяются совместным действием обоих влияющих друг на друга ускоряющих факторов. Показателями разветвлено-цепной природы горения являются, например, сильная зависимость характеристик горения от малых примесей ингибиторов и промоторов, концентрации свободных атомов, радикалов и ионов в зоне пламени, на порядки превышающие термодинамически равновесные значения. Сильно развившееся цепное горение переходит в режим, в котором ускорение саморазогрева, вызванного повышением температуры, приобретает лавинный характер, происходит тепловой взрыв, сопряженный цепной лавиной: цепно-тепловой взрыв [3].

В качестве модельного разветвлено-цепного процесса обычно рассматривается горение  $H_2$  с  $O_2$  (например, [3,4,9,10–13]). Основными стадиями процесса, определяющими критические условия воспламенения смесей, не бедных водородом, являются следующие [9–13]:



В реакции (V) M это – любая частица, отводящая избыток энергии от образующегося относительно малоактивного радикала  $HO_2$ , реакции которых при не высоких температурах и давлениях приводят в основном к обрыву реакционных цепей. В этих условиях роль доля  $HO_2$ , вступающих в реакцию (VI), невелика. При обычных же температурах горения  $H_2$ , превышающих 1000K, скорость разветвления цепей, реализующегося в реакциях (I)–(III), превышает скорость реакции (V) и, тем более превышает скорость тримолекулярного обрыва.

В силу разветвлено-цепного характера окисления  $H_2$  с  $O_2$  развившееся горение может протекать в разных кинетических режимах с разными критическими условиями реализации. [3,4,9,10]. Разветвленно-цепной характер процесса определяет также его подверженность влиянию примесей веществ, реагирующих с активными промежуточными частицами с образованием продуктов, которые не способны участвовать в развитии цепей и, таким образом, приводят обрыву цепей, к подавлению горения, т.е. к ингибированию. Это явление используется для управления горением, взрывом и детонацией (например, [3–7, 14]).

Одной из особенностей окисления водорода является наличие в относительно узком интервале начальных температур ниже 850K трех критических давлений воспламенения (так называемых пределов). Цепной характер нижних двух пределов является общепризнанным. Природа же третьего предела, охватывающего давления выше 0,4 атм. и возрастающего с понижением начальной температуры, дискутировалась. Энергия активации

реакции (VI) превышает 25 ккал/моль [15]. Поэтому, при не высоких температурах и давлениях, при которых роль реакции (VI) не существенна, радикалы  $\text{HO}_2$  захватываются стенками реактора:



и в итоге реакция (V) приводит к обрыву цепей. Из схемы реакции видно, что скорости реакций разветвления и развития цепей (I)–(III) пропорциональны первой степени концентрации исходных реагентов. Скорость же реакции (V) пропорциональна квадрату их концентрации. Поэтому, при этих температурах выше определенного давления обрыв, вызванный тримолекулярной реакцией (V), превалирует над разветвлением, и воспламенение становится не возможным. Это–второй предел, составляющий от одной до десяти кПа в зависимости от начальной температуры [9–11]. Выше 850 К второй и третий пределы не наблюдаются, поскольку становится существенной роль реакции (VI), регенерирующей атомарный водород и этим нивелирующей обрыв цепей, вызванной тримолекулярной реакцией (V) [9]. Совершенно очевидно, что чем выше температура и давление тем больше скорость реакции (VI) превалирует над скоростью реакции (VII) гибели радикалов  $\text{HO}_2$ , и тем меньшая доля реакций (V) приводит в итоге к обрыву цепей.

Авторы же статей [1,2] утверждают, что конкуренция разветвления и обрыва реакционных цепей при 1 атм. *«не вносит заметного вклада в горение водорода, так как согласно 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»*. Ссылки [1,20,21] в работе [1] относятся к монографиям [9, 10, 12] в нашем списке литературы. О реакции (VI) регенерирующей атомарный водород, авторами [1,2] утверждается: *«Согласно [1] эта реакция не может быть ответственной за появление цепного предела воспламенения, поскольку она является реакцией продолжения, а не разветвления или гибели»*.

Необходимо, прежде всего, обратить внимание на то, что приведенные в статьях [1,2] ссылки на указанные монографии заведомо ошибочные: этим монографиям приписываются мысли и утверждения, противоположные тем, которые на самом деле содержатся в них. Например, в монографии Н.Н. Семенова, на которую авторы [1,2] ссылаются, отрицая роль реакции (VI), наоборот, объясняется, что в области перехода второго предела на третий тримолекулярная реакция (V) редко завершается обрывом цепей, поскольку при повышении давления и температуры *«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»* (стр.545–546). На страницах 546 и 437 говорится также, что в реакторах промытых раствором  $\text{KCl}$ , третий предел является цепным, вопреки утверждениям авторов [1,2]. В статьях [1,2] эти объяснения умалчиваются.

Нисколько не соответствует действительности также ссылка на монографию [9] во второй процитированной нами выше фразе авторов [1,2]. Ни в одной работе Н.Н. Семенова не сказано и не могло быть сказано, что реакции продолжения цепей, конкурирующие с обрывом, не влияют на критические условия воспламенения. Совершенно очевидно, что в той мере, в какой радикал помимо реакции продолжения цепей вступает также в реакцию обрыва, закономерности цепного процесса и, в том числе, критическое условие воспламенения, определяются скоростями обеих этих конкурирующих между собой реакций. Это объяснено также в монографиях [9] (стр.. 497–499), [10,12,13], в курсах химической кинетики, в статьях.. В данном случае важную роль реакции продолжения цепей (VI) в возникновении третьего предела Н.Н. Семенов объясняет не только в монографии [9], о чем было сказано выше, но также в статье [11]. Считая третий предел воспламенения в общем случае тепловым, он, однако, обратил внимание на то, что при относительно высоких давлениях становится важной реакция (VI), регенерирующая атомарный водород и тем самым нивелирующая обрыв. Им на базе приведенной выше схемы окисления  $H_2$  методом квазистационарных концентраций было получено уравнение пределов цепного воспламенения [11]. Было учтено, что, если захват радикалов  $HO_2$  и атомов  $H$  стенками реактора лимитирован диффузией, то  $k_7$  и  $k_4$  обратно пропорциональны давлению, уравнение является кубическим, и в определенных условиях все три его корня положительны. Они соответствуют трем пределам цепного воспламенения. Полученное в [11] уравнение цепных пределов, представленное в виде:

$$2k_1[O_2] = \frac{k_7}{k_7 + k_6[H_2]} k_5[M][O_2] + k_4, \quad (1)$$

показывает, что к обрыву цепей приводит лишь та доля тримолекулярных реакций (V), за которыми следует, захват образующихся радикалов  $HO_2$  стенкой, а не реакция (VI). В работах [9,11] в качестве примера третьего цепного предела  $H_2$  с  $O_2$  приводятся данные статьи [16].

Из величин  $k_6$  и  $k_7$ , соответствующих, третьему пределу самовоспламенения в реакторе, обработанном  $KCl$  (830К и 1 атм.) [10,13,16], следует, что действительно, дробь, стоящая перед  $k_5$  в уравнении (1), меньше 0,1, и поэтому, скорость разветвления цепей больше скорости обрыва. Соответственно, воспламенение является цепным также в этих условиях и проявляет все характерные признаки цепного горения.

Статьи [1,2] обходят молчанием также работы [17–19], в которых на базе общепринятого механизма горения водорода с использованием известных констант скорости основных стадий показан цепной характер воспламенения водорода с кислородом при 1 атм. В работах [18, 19] численно смоделированы все три цепные пределы воспламенения  $H_2$  с  $O_2$ , согласую-

щиеся с экспериментом, а также переход цепного горения в цепно-тепловой взрыв.

Ошибка авторов работ [1,2] при оценке скоростей разветвления и обрыва не только в отрицании роли реакции (VI), но также в игнорировании того, что обычные температуры горения водородо-воздушных смесей, содержащих более 10%  $H_2$ , превышают 1000К. При таких температурах скорость разветвления превышает скорость тримолекулярной реакции (V) и, значит, скорость обрыва даже независимо реакции от (VI), которая, конечно, очень важна. Работы [1,2] не учитывают также такой важный показатель разветвленно-цепной природы горения  $H_2$ , как сверхравновесные концентрации атомов и радикалов в пламени. Между тем, концентрации, например, атомарного водорода в пламени при 1 атм. составляют 1–6% (например, [20,21]). Учитывая, что, даже при 1700 К константа скорости реакции  $O_2$  с атомами Н более, чем на четыре порядка величины превышает константу скорости реакции с молекулами  $H_2$  [15,22], убеждаемся, что практически весь кислород расходуется в реакции (I). Образующиеся при этом атомы О и радикалы ОН немедленно реагируют с  $H_2$  в силу очень больших констант скорости реакций (2) и (3) [15], т.е. протекает разветвлено-цепная реакция, обеспечивающая наблюдаемые сверх равновесные концентрации атомов и радикалов, саморазогрев, ускоряющийся по законам разветвлено-цепного механизма, ингибирование.

Выдвигая гипотезу о взрыве, вызванном зарождением активных частиц на стенках, статьи [1,2] рассматривают лишь очень редкий случай: реакции в нагретом реакторе. Поскольку в отсутствии контакта со стенками цепное горение и его ингибирование наблюдаются, то совершенно очевидно, что при прочих одинаковых условиях эти процессы осуществляются также в нагретом реакторе. Этому может помешать только гетерогенный обрыв цепей, если он быстрее разветвления.

Авторы статей [1,2], отрицая без основания все сказанное Н.Н. Семеновым в монографии [9] и в статье [11] о цепном третьем пределе и о роли реакции продолжения цепей (VI) в возникновении этого предела, для подтверждения своих ошибочных высказываний ссылаются на его же монографию. Такой же, заведомо неправильной является ссылка на монографию [10], в которой вопреки утверждению авторов [1,2], специально объяснено, что скорость обрыва цепей зависит от конкуренции реакций (VI) и (VII). Отметим также следующее. В статье [2] приводится цитата из работы [11], в которой указывалось на ошибочный вывод Н.С. Акулова о цепном третьем пределе. При этом, однако, авторы статьи [2] опускают, что это замечание Н.Н. Семенов относил к неправильной реакционной схеме и расчету предела сероводорода, а не  $H_2$ . Более того, как мы увидели выше, в той же статье [11] Н.Н. Семенов, показал реальность цепного третьего предела воспламенения  $H_2$  с  $O_2$  вопреки утверждениям статей [1,2].

Таким образом, наряду с неправильными утверждениями, авторы [1,2] вместо научной аргументации приводят заведомо ошибочные ссылки на известные монографии и статьи, несмотря на то, что в этих работах сказано диаметрально противоположное их высказываниям. В ряде случаев умалчиваются важные факты. Такие статьи могут дезориентировать читателей, непосредственно не занимающихся данной проблемой, что особенно недопустимо в этой важной области науки и техники.

### Список литературы

1. Александров Е.Н., Кузнецов Н.М., Козлов С.Н. Критерий участия разветвления цепей в тепловом взрыве. // Физика горения и взрыва. 2007. Т. 43. № 5. С. 44–51.
2. Александров Е.Н., Кузнецов Н.М. Количественная кинетика пламени гремучего газа, взаимодействующего с поверхностью реактора. Наука и технология в промышленности. 2007. №1–2. С. 120–128.
3. Азатян В.В., Мержанов А.Г. Цепно-тепловой взрыв. Сб.Химическая физика на пороге XXI века. М.; 1996. Наука. С.74–81.
4. Азатян В.В., Мержанов А.Г. Химическое регулирование процессов газофазного горения и новые подходы к проблемам водородной техники. Тяжелое машиностроение. 2001. №7. С.40–46.
5. Азатян В.В., Айвазян Р.Г., Калачев В.И. Мержанов А.Г. Патент №2081892. 1997
6. Азатян В.В., Павлов В.А., Шаталов В.А. Ингибирование горения и детонации водородо-воздушных смесей за фронтом ударной волны. // Кинетика и катализ. 2006. Т.48. № 6. С. 835–846.
7. Азатян В.В., Бакланов Д.И., Мержанов А.Г. и др. Докл. Академии наук.2001. Т. 376. № 1.С.55–58.
8. Н.Н. Семенов. Цепные реакции. Ленинград. 1934. Госхимтехиздат. 555 с.
9. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР.1958. 686 с. Т.81.№ 4. С. 645–648.
10. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, взрывы и пламя в газах. М.: Мир, 1968. 592 с.
11. Н.Н. Семенов К вопросу о трех пределах воспламенения. Доклады АН СССР.1951.
12. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика газофазных реакций. М., 1973, Наука. 558с. 13.Налбандян А.Б., Воеводский В.В. Механизм окисления и горения водорода 1948.М.; Изд– во АН СССР. 190 с.
13. Налбандян А.Б., Воеводский В.В. Механизм окисления и горения водорода. 1948. М; Изд-во АН СССР. 190 с

14. Шебеко Ю.Н., Ильин А.Б., Иванов А.В. Экспериментальное исследование концентрационных пределов воспламенения смесей: водород, кислород, разбавитель. // Журнал физ. Химии. 1984. Т. 58. № 4. С. 862–865.
15. Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A. *at al.* Summary table of evaluated kinetic data for combustion modeling. Supplement 2. // Comb.Flame. 1994. V.98. N 1, P.441.
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. 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.
18. 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.
19. 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.
20. Peters N, Rogg B. Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems. 1993. Springer–Verlag. Berlin, Heidelberg. 300 p.
21. Korobeinichev O.P., Rybitskaya I.V., Rnyazkov D.A. *at al.* // Proceedings of “Journées d’études –selected topics in Combustion”. Vay 6–8. Ghent. Belgium (in print)..
22. Michael J.V., Sutherland J.W., Wagner A.F. // Proc. Comb. Institute, 2000. Vol.28. P. 1471–1478.

