

УДК 536.46,533.6.08

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ TiO_2 НА СКОРОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ МЕТАНОВОЗДУШНОГО ПЛАМЕНИ

Т. А. Большова¹, О. П. Коробейничев¹, К. В. Торопецкий²,
А. Г. Шмаков^{1,3}, А. А. Чернов¹

¹Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск
bolshova@kinetics.nsc.ru

²Сибирский государственный университет геосистем и технологий, 630108 Новосибирск

³Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

При изучении методом PIV бунзеновского конического пламени предварительно перемешанной метановоздушной смеси установлено наличие сложной газодинамической структуры внутренней части конуса. В данной системе скорость набегающего на фронт пламени потока газа в различных частях конуса пламени непостоянная, а трубки тока не являются прямолинейными. Обсуждается эффект Ландау — Маркштейна при интерпретации экспериментальных данных. Предложенная авторами методика обработки результатов PIV-измерений позволила повысить точность определения скорости горения и количественно определить каталитическое влияние субмикронных частиц TiO_2 , которое пропорционально площади поверхности частиц. Относительное увеличение скорости горения составило 2 % на каждые $\approx 0.01 \text{ см}^2/\text{см}^3$ (поверхность частиц / объем газа) суммарной удельной площади поверхности частиц. Моделирование с использованием известных в литературе данных по детальному механизму химических реакций и механизму каталитического окисления метана кислородом на оксидах металлов хорошо описывает полученные экспериментальные данные.

Ключевые слова: бунзеновское пламя, метан, PIV, скорость горения, катализ.

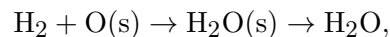
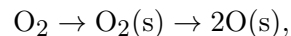
DOI 10.15372/FGV20160204

ВВЕДЕНИЕ

Для исследования сложной газодинамической структуры течений в пламенах часто используется оптическая диагностика с помощью метода трековых измерений скорости газового потока (particle image velocimetry, PIV). Трасерами в основном выступают мелкодисперсные частицы TiO_2 . Как известно, Ti и TiO_2 не являются активными катализаторами, но они применяются в промышленности в качестве носителей катализаторов окисления водорода и углеводородов.

Хорошо известно, что оксиды переходных металлов уступают металлам по удельной каталитической активности в отношении окисления молекулярного водорода [1]. При окис-

лении молекулярного водорода на поверхности оксидов, в отличие от металлов, не происходит диссоциативной адсорбции молекулярного водорода, и каталитическое превращение в случае стадийного механизма протекает по схеме



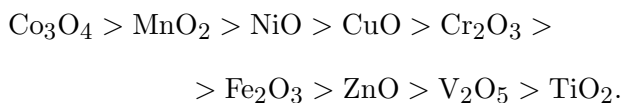
индекс s соответствует поверхности.

Вторая стадия схемы может включать в себя промежуточное образование гидроксидов на поверхности катализатора. При большом избытке кислорода в реакционной смеси первую стадию можно рассматривать в рамках равновесия адсорбции и десорбции кислорода. Энергия активации десорбции кислорода более 60 ккал/моль и в наших условиях не играет существенной роли, так же как и адсорбция кислорода, вследствие ее высокой скорости [2]. По каталитической активности оксиды металлов

Работа выполнена при финансовой поддержке СО РАН в рамках междисциплинарного интеграционного проекта № 24 (2012–2014 гг.).

© Большова Т. А., Коробейничев О. П., Торопецкий К. В., Шмаков А. Г., Чернов А. А., 2016.

4-го периода можно расположить в следующей последовательности [1, 3]:



TiO_2 является наименее активным катализатором, и в температурном интервале $743 \div 793$ К его энергия активации реакции каталитического окисления водорода равна 22 ± 1 ккал/моль, а скорость реакции на четыре порядка меньше, чем, например, для Co_3O_4 [1].

Для изучения каталитических процессов применяются самые разнообразные методы, однако в литературе мало примеров использования непосредственного измерения скорости распространения пламени. Одним из таких современных методов является PIV. В статье [4] исследованы ограничения пространственного и временного разрешения метода PIV при измерении скорости в ламинарном конусном пламени. В этих условиях погрешность измерения главным образом определяется ограничением пространственного разрешения метода PIV. Показано, что частицы размером менее 2 мкм удовлетворительно отслеживают скорость потока газа во фронте пламени и обеспечивают максимальное пространственное разрешение ± 200 мкм, однако при большой концентрации частиц фронт пламени искажается.

В настоящей работе приведена методика интерпретации выполненных методом PIV измерений скорости газа в предварительно перемешанном ламинарном метановоздушном пламени для определения газодинамической структуры пламени, скорости его распространения и оценки химического влияния частиц TiO_2 на скорость горения. В этой связи также важно отметить, что TiO_2 слабо поглощает инфракрасное излучение пламени [5, 6].

Цель данной работы заключалась в определении каталитического влияния частиц TiO_2 на скорость распространения метановоздушного пламени. Описание и учет закономерностей этого явления важны при определении точности PIV-визуализации процессов горения [4], при изучении влияния «инертных» частиц на эффективность гашения детонационных волн в шахтах [7, 8], для уточнения кинетики при моделировании фильтрационного горения [9], при исследовании влияния инертных частиц на взрывоопасность [10, 11].

1. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА И МОДЕЛИРОВАНИЯ

1.1. Установка и измерительное оборудование

Экспериментальная установка построена по принципу горелки Маха — Хебра [4]. Она представляет собой вертикально расположенную стеклянную трубку внутреннего диаметра 2.4 см и длиной 27 см. На верхнем ее конце на участке длиной 3 см имеется коническое сужение до диаметра 1.05 см. Горючая смесь подается в горелку снизу. Для того чтобы получить определенную концентрацию частиц в горючей смеси, воздух перед смешиванием с метаном пропускали по двум параллельным каналам, в одном из которых (основном), включающем в себя сосуд с порошком и механической мешалкой, создавалась взвесь твердых частиц TiO_2 с массовой концентрацией 3.5 ± 0.3 мг/дм³. Регистрацию и обработку стробоскопических изображений частиц проводили по центральной оси потока с использованием PIV-системы ПОЛИС [4]. Погрешность единичного измерения мгновенной скорости оценивается в $2 \div 3$ %, а после осреднения ошибка уменьшается более чем в пять раз [12].

Температура стенок горелки и газа составляла 22 °С. Эксперименты проводили при атмосферном давлении 740 мм рт. ст. Объемный расход горючей смеси метана и воздуха со стехиометрическим коэффициентом $\phi = 0.9$ составлял 55.83 см³/с.

Используемые частицы TiO_2 получены «пирроспособом» и поэтому имеют гладкую поверхность. Удельная площадь поверхности частиц около 3.6 м²/г. С помощью дифракционного оптического анализатора LS 13320 определен, с довольно большим разбросом, средний размер частиц — 170 нм. Однако для метода PIV существуют ограничения оптической системы по минимальному размеру частиц, в нашем случае он составляет 200 нм. Экспериментально путем пропускания выходящего из горелки газа через фильтры был оценен верхний максимальный размер частиц и их возможных агломератов — около 2 мкм. Гистограмма распределения частиц позволяет предположить, что при регистрации методом PIV основной сигнал получен от частиц размером $0.8 \div 1$ мкм.

Каталитические реакции идут на поверхности частиц любого размера. С помощью оптического анализатора LS 13320 определен диа-

метр, соответствующий средней площади поверхности частиц, — примерно 0.4 мкм [4].

Путем прокаливания частиц TiO_2 в воздухе установлено, что этот порошок сорбирует пары воды, массовая доля которых составляет 8 %. Содержание других примесей в виде сорбируемых газов не превышает 7 % от массы порошка. Во время экспериментов и при хранении TiO_2 использовался сухой воздух.

1.2. Аэродинамика конусного пламени

Скорость распространения идеального одномерного пламени отличается от результатов измерения из-за газодинамических условий распространения и геометрических искажений фронта пламени. Реальный фронт пламени имеет определенную толщину, диффузионно-тепловую структуру и стабилизируется только в постоянно расширяющейся трубке тока газов. Зависимость скорости горения от газодинамического условия стабилизации пламени и кривизны фронта пламени в постоянно расширяющемся потоке мы называем эффектом Ландау — Маркштейна [13, 14].

Сегодня принято следующее феноменологическое описание перпендикулярной к фронту пламени компоненты скорости распространения пламени, соответствующей нормальной скорости пламени v_n , по линейной зависимости:

$$v_f = v_n - L_m K, \quad (1)$$

где v_f — видимая скорость ламинарного пламени, равная скорости набегания свежей горючей смеси на фронт; v_n — скорость (фундаментальная), соответствующая одномерному плоскому, адиабатическому, свободно распространяющемуся пламени; L_m — термодиффузионная длина Маркштейна; K — скорость растяжения фронта пламени (иногда называют коэффициентом растяжения). Предпринимаемые попытки уточнения формулы (1) пока не получили достаточного обоснования.

Коэффициент K , определяемый увеличением площади сечения трубок тока газа во фронте пламени, оказывает большое влияние на скорость распространения пламени. Полное изменение поперечных сечений трубок тока не является пренебрежимо малым даже во фронте плоских пламен [15]. Скорость растяжения K может быть выражена как удельное увеличение площади элементарной поверхности пламени A :

$$K = \frac{1}{A} \frac{dA}{dt} = \nabla[\mathbf{n} \times (\mathbf{v}_s \times \mathbf{n})] + (\mathbf{U}\mathbf{n})(\nabla\mathbf{n}), \quad (2)$$

где \mathbf{n} — нормаль к поверхности, \mathbf{v}_s — скорость потока газа, \mathbf{U} — скорость поверхности как целого. В данном выражении первое слагаемое формулы обозначает вклад неоднородности скорости потока газа вдоль поверхности, а также влияние кривизны поверхности на параметр расширения, в то время как второе слагаемое учитывает нестационарность фронта пламени. Таким образом, для стационарного пламени вторым слагаемым можно пренебречь.

Бунзеновское конусное пламя, несмотря на техническую простоту горелки, является одним из самых сложных для интерпретации. Фронт горения в конусном пламени сильно и неравномерно искажен. В [16, 17] предложена обобщающая формула для описания эффекта растяжения фронта в конусном пламени.

Для конусного осесимметричного пламени, как правило, вводят цилиндрическую систему координат (r, θ, z) . В этом случае вектор нормали к фронту пламени $\mathbf{n} = (-\cos \alpha, 0, \sin \alpha)$, скорость потока газа $\mathbf{v}_s = (0, 0, -v)$, а формула (2) принимает вид

$$K = - \left\{ \sin \alpha \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r v \cos \alpha \frac{\partial}{\partial z} (v \cos \alpha) \right] \right\} = - \frac{\bar{v} \sin(2\alpha)}{2R_c} \quad (3)$$

или, эквивалентно,

$$K = - \frac{\bar{v} \sin 2\alpha}{2R_c} = - \frac{\bar{v} \sin \alpha}{R_c / \cos \alpha}, \quad (4)$$

где R_c — радиус конуса, образованного фронтом пламени, α — половина угла при вершине конуса, \bar{v} — средняя скорость потока газа.

В данной формуле выражение $R_c / \cos \alpha$ отвечает за одну из главных кривизн конической поверхности. Как будет показано ниже, ошибочность формулы (4) заключается в том, что скорость набегающей на фронт пламени горючей смеси в любой точке считается постоянной, равной средней скорости газа на срезе горелки, а в качестве радиуса кривизны принимается величина, равная максимальной главной кривизне, в то время как в действительности кривизна поверхности характеризуется

сложной функциональной зависимостью от того, в каком направлении она вычисляется по отношению к главным осям поверхности в конкретной точке. Таким образом, более корректно использовать средний радиус кривизны. Эти ошибки вносят искажения в измерения скорости горения в конусном пламени, которые могут быть значительными. Кроме того, конусное пламя имеет несколько зон, процессы в которых принципиально различаются геометрией течения и характеристиками тепло- и массообмена.

На рис. 1 представлены экспериментально измеренные изолинии градиента скорости газа в конусном пламени. Видно, что пламя фактически состоит из трех областей, в которых кривизна и теплообмен с окружающей средой сильно отличаются: I — область, переохлажденная из-за близости к краю горелки; II — усеченный конус, кривизна в каждой точке которого сильно зависит от направления; III — вершина конуса, область, близкая по форме к сфере.

В работах [18, 19] и других показано, что во внутренней области конусного пламени скорость потока изменяется еще до того, как начинает изменяться температура газа. Таким образом, определение скорости набегания исходной горючей смеси в зону химических реакций является нетривиальной задачей. В результате измерение скорости распространения пламени с помощью прямотеневого и шпирен-метода регистрации площади поверхности конусного

пламени и соответствующие формулы для коррекции экспериментальных данных не гарантируют приемлемой точности. Поэтому только измерение локальных значений скорости потока газа позволяет получить информацию о скорости нормального распространения пламени с максимально высокой точностью в бунзенском пламени.

В экспериментах при измерении методом PIV можно с высокой точностью определить локальную скорость газа. В работе [4] представлено поле скоростей в конусном метановоздушном пламени с коэффициентом избытка топлива $\phi = 0.9$. Положение максимального градиента скорости по всему пламени находится в зоне наиболее интенсивных химических реакций во фронте пламени. Приведенный в работе [4] обзор данных по измерению скорости распространения метановоздушного пламени при атмосферном давлении со стехиометрическим коэффициентом $\phi = 0.9$ показал их значительный разброс. Это говорит о том, что исследователи упрощенно подходят к интерпретации экспериментальных данных и внутренней аэродинамике пламен.

1.3. Одномерное моделирование расширяющегося фронта пламени и определение его положения

Фронт пламени образует поверхность, где происходит резкое изменение свойств газового потока, т. е. он представляет собой своеобразную поверхность разрыва. В свое время Л. Д. Ландау и Я. Б. Зельдович приняли толщину фронта пламени намного меньше характерных размеров пламени, благодаря чему удалось получить аналитическое решение для скорости распространения пламени из системы уравнений для теплопроводности и диффузии. Мы воспользовались их методом и разделили газодинамическую задачу реагирующего газа на две: квазиодномерное движение фронта пламени в расширяющейся трубке тока и феноменологическое описание изменения условия теплопередачи и диффузии.

Квазиодномерное стационарное и изобарное движения фронта пламени описываются хорошо известными уравнениями:

$$\dot{M} = \rho v A, \quad (5)$$

$$\dot{M} \frac{dT}{dx} - \frac{1}{c_p} \frac{d}{dx} \left(\lambda A \frac{dT}{dx} \right) + \frac{A}{c_p} \sum_{k=1}^K \rho Y_k V_k c_{p_k} \frac{dT}{dx} +$$

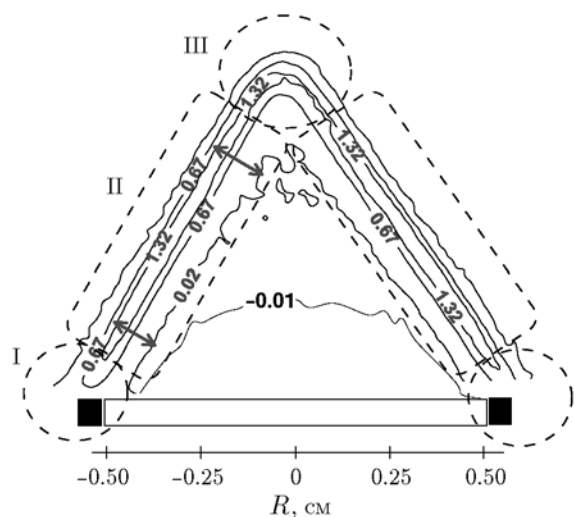


Рис. 1. Изолинии градиентов скорости газа (размерность $\times 10^3 \text{ с}^{-1}$) и зоны горения (I–III) в конусном пламени

$$+ \frac{A}{c_p} \sum_{k=1}^K \dot{\omega}_k h_k W_k = 0, \quad (6)$$

$$M \frac{dY_k}{dx} + \frac{d}{dx} (\rho A Y_k V_k) - A \dot{\omega}_k W_k = 0, \quad (7)$$

$$\rho = \frac{p \bar{W}}{RT}. \quad (8)$$

Здесь A — площадь поперечного сечения трубки тока в пламени, ρ — плотность газа, \dot{M} — массовая скорость горения, Y_k — массовая доля k -го компонента, V_k — скорость диффузии k -го компонента, W_k — молекулярная масса компонента, \bar{W} — средняя молекулярная масса, $\dot{\omega}_k$ — удельная скорость образования k -го компонента в химической реакции, h_k — энтальпия образования компонента, λ — коэффициент теплопроводности, c_p — теплоемкость, T — температура, p — давление, R — универсальная газовая постоянная.

Взаимосвязь массовых скоростей потока газа через срез горелки и фронт пламени определяется коэффициентом геометрического расширения (Ext). Фактически он равен $\text{Ext} = A_f/A_0$, где A_f — площадь поверхности усеченного конуса, образованного фронтом пламени, A_0 — площадь кольца на срезе горелки, соответствующем этому усеченному конусу. Решение уравнений (5)–(8) реализовано в известной программе Chemkin, поэтому граничные условия и более подробное описание в данной статье не рассматриваются, а уравнения приведены только для демонстрации значимости параметров A и Ext. При этом важно, что фундаментальное значение нормальной скорости распространения пламени в адиабатических условиях отвечает условию $\text{Ext} = 1$ во всем диапазоне расстояний. В общем случае этого добиться крайне сложно и, как показал Л. Д. Ландау, такое пламя в пространстве неустойчиво. Для конусного бунзеновского пламени коэффициент расширения Ext изменяется в зависимости от расстояния до среза и оси горелки. Поэтому для определения положения фронта в конусном пламени и скорости распространения необходимо связать поверхность конуса с некоторыми физико-химическими свойствами. Для этого нами проведены численные расчеты с помощью программы Chemkin и механизма химических реакций GRI-Mech 3.0 [20], разработанного для моделирования горения природного газа

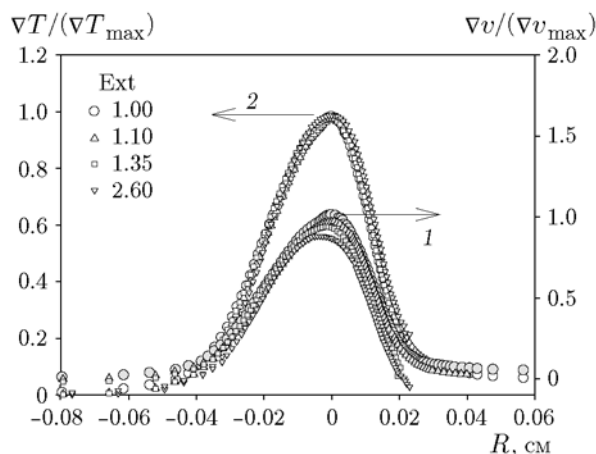


Рис. 2. Результаты численного расчета зависимости нормализованных градиентов скорости (1) и температуры (2) от расстояния при разном расширении во фронте пламени

и включающего химические реакции с азотом. Механизм содержит 325 реакций для 53 соединений.

Результаты моделирования подтверждают давнее предположение о том, что при свободном распространении плоского пламени в отсутствие поперечных градиентов положение зоны наиболее интенсивных химических превращений, определяемое по максимальному градиенту температуры, совпадает с местоположением максимума градиента скорости. На рис. 2 приведены результаты расчета градиентов скорости и температуры, из которых следует, что местоположения максимальных градиентов скорости газа и температуры совпадают при различных значениях коэффициента расширения. Обращает на себя внимание тот факт, что во всех расчетах температура газа в этой точке изменяется в узких пределах 1220 ± 30 К, а градиент температуры уменьшается с увеличением расширения, но не более чем на 6 %, тогда как коэффициент расширения Ext изменяется более чем в два раза. Следовательно, расширение потока не оказывает значительного влияния на интенсивность химических превращений.

Таким образом, экспериментальные результаты PIV-измерений должны быть соответствующим образом обработаны, по максимальному градиенту скорости газа определяются положение фронта пламени и его геометрия. Многие исследователи [15, 21] предполагают, что фронт пламени и зона интенсивно-

го свечения пространственно близки. В работе [22] сделано предположение, что в этом месте концентрация водорода максимальна, и результаты моделирования структуры пламен подтверждают эту гипотезу.

Эффект растяжения пламени зависит от геометрии конуса, и в нашем случае, поскольку фронт пламени вогнутый, скорость горения v_n после обработки данных PIV-измерений должна определяться по следующим формулам:

$$v_f = v_0 \sin \alpha, \quad (9)$$

$$v_f = v_n(1 + L_m/R_f), \quad (10)$$

где α — угол наклона фронта пламени к оси, R_f — радиус кривизны фронта пламени.

1.4. Методика определения кривизны фронта пламени

Радиус кривизны фронта пламени фактически определяет величину поправки при интерпретации экспериментальных данных по формуле (10). Он непрерывно изменяется по высоте конуса, и поправка на половине высоты составляет несколько процентов. Поскольку метод усеченного конуса предполагает наилучшие по точности результаты измерения скорости горения в конусном пламени, то для окончательной обработки экспериментальных данных нами выбрана боковая поверхность усеченного конуса и локальный радиус кривизны (см. рис. 1), а не коэффициент расширения K , как это, например, было принято в работе [16]. В частности, это связано с тем, что формула (4), выражающая зависимость K от геометрических параметров пламени, выведена в [16, 17] в предположении постоянства скорости набегающего газа по нормали к фронту пламени, что не соответствует реальной ситуации. На это указывает изменение градиента скорости по высоте конуса, по расстоянию до оси горелки и непосредственно во фронте пламени (см. рис. 1).

Кривизна поверхности в каждой точке p любой поверхности и фронта пламени в частности описывается следующим образом [23]. Проводятся касательная плоскость T_p , единичная нормаль \mathbf{n} в точке p и плоскость π_e , проходящая через нормаль \mathbf{n} и единичный вектор \mathbf{e} в плоскости T_p . В сечении плоскостью π_e образуется плоская кривая γ_e , которая называется

нормальным сечением в направлении \mathbf{e} . Кривизна плоской кривой γ_e называется нормальной кривизной в направлении \mathbf{e} . В касательной плоскости T_p существуют два взаимно ортогональных направления \mathbf{e}_1 и \mathbf{e}_2 , таких что нормальная кривизна вдоль произвольного направления \mathbf{e} выражается с помощью формулы Эйлера:

$$k_e = k_1 \sin^2 \theta + k_2 \cos^2 \theta, \quad (11)$$

где k_i — кривизна поверхности в направлении \mathbf{e}_i , называемая главной, θ — угол между направлениями \mathbf{e}_1 и \mathbf{e} . Главная кривизна является экстремальным значением нормальной кривизны (т. е. отвечает минимальному и максимальному значениям), а структура кривизны удобно визуализируется с помощью индикатрис Дюпена.

Для вычисления главной кривизны коническая поверхность была параметризована следующим образом:

$$x(u, \omega) = u \cos(\omega), \quad y(u, \omega) = u \sin(\omega), \quad (12)$$

$$z(u, \omega) = cu,$$

где $c = \operatorname{ctg} \alpha$, $u = R_c$, R_c — радиус конуса, образованного фронтом пламени, ω — азимутальный угол.

Коэффициенты первой и второй дифференциальных форм Гаусса:

$$E(u, \omega) = 1 + c^2; \quad F(u, \omega) = 0; \quad G(u, \omega) = u^2; \quad (13)$$

$$L(u, \omega) = 0, \quad M(u, \omega) = 0, \quad (14)$$

$$N(u, \omega) = \frac{cu}{(1 + c^2)^{1/2}}.$$

Гауссова и средняя кривизна выражаются через коэффициенты (13), (14):

$$g = \frac{LN - M^2}{EG - F^2} = 0, \quad (15)$$

$$k = \frac{EN + GL - 2FM}{2(EG - F^2)} = \frac{c}{2u\sqrt{1 + c^2}}. \quad (16)$$

Главная кривизна выражается через гауссову и среднюю кривизну (15), (16):

$$k_{1,2} = k \pm \sqrt{k^2 - g} = \{2k, 0\}. \quad (17)$$

Таким образом, при решении уравнений (12)–(17) получается следующее выражение для радиуса средней кривизны фронта пламени: $R_f = 2R_c / \cos \alpha$. Отсюда видно, что результат строгого вычисления локальной поправки к скорости горения, отвечающей за эффект Маркштейна, будет отличаться от значения, определяемого по формуле Ло [17], ровно в два раза, т. е. влияние термодиффузионных эффектов в усеченном конусе пламени в два раза меньше, чем считалось до сих пор. Это существенное уточнение для определения поправки к получаемым из эксперимента результатам по формуле (10).

Положение несколько усложняется, если требуется принять в рассмотрение вершину конуса пламени. В этом случае реалистичным приближением поверхности пламени будет гиперболоид вращения, который можно параметризовать следующим образом:

$$\begin{aligned} x(u, \omega) &= u \cos(\omega), & y(u, \omega) &= u \sin(\omega), \\ z(u, \omega) &= c\sqrt{a^2 + u^2}, \end{aligned} \quad (18)$$

где $c = \operatorname{ctg} \alpha$.

Коэффициенты первой и второй дифференциальных форм Гаусса:

$$E(u, \omega) = 1 + \frac{c^2 u^2}{a^2 + u^2}, \quad (19)$$

$$F(u, \omega) = 0, \quad G(u, \omega) = u^2;$$

$$L(u, \omega) = \frac{ca^2}{(a^2 + u^2)^{3/2} [1 + c^2 u^2 / (a^2 + u^2)]^{1/2}},$$

$$M(u, \omega) = 0, \quad (20)$$

$$N(u, \omega) = \frac{ca^2 u^2}{(a^2 + u^2)^{1/2} [1 + c^2 u^2 / (a^2 + u^2)]^{1/2}}.$$

Гауссова и средняя кривизна выражаются через коэффициенты (19), (20) следующим образом:

$$g = \frac{LN - M^2}{EG - F^2} = \frac{c^2 a^2}{(a^2 + u^2)^2 [1 + c^2 u^2 / (a^2 + u^2)]^2}, \quad (21)$$

$$k = \frac{EN + GL - 2FM}{2(EG - F^2)} =$$

$$= \frac{c(a^2 + (a^2 + u^2)[1 + c^2 u^2 / (a^2 + u^2)])}{2(a^2 + u^2)^{3/2} [1 + c^2 u^2 / (a^2 + u^2)]^{3/2}}. \quad (22)$$

Главная кривизна выражается через гауссову и среднюю кривизну (21), (22):

$$k_{1,2} = k \pm \sqrt{k^2 - g}. \quad (23)$$

Вершина соответствует $u = 0$, $g = c^2/a^2$ и $k = c/a$, следовательно, главные кривизны k_1 и k_2 совпадают: $k_{1,2} = c/a$. При $u \rightarrow \infty$ формулы кривизны гиперболоида вращения асимптотически переходят в формулы кривизны кругового конуса (формальная подстановка $a \rightarrow 0$). Обработка реальных экспериментальных данных показала исчезающе малую разницу между асимптотическими и вычисленными прямым образом значениями кривизны для конуса.

На рис. 3 представлены экспериментально измеренные зависимости кривизны пламени $k = 1/R_f$, начальной скорости газа на срезе горелки v_0 в отсутствие пламени и проекции на фронт пламени скорости истечения холодного газа v_f от расстояния до оси для метановоздушного пламени с минимальным количеством частиц в смеси. По оси абсцисс отложено расстояние от оси горелки в сечении, соответствующем срезу горелки. Как видно из рисунка, минимальные искажения фронта пламени,

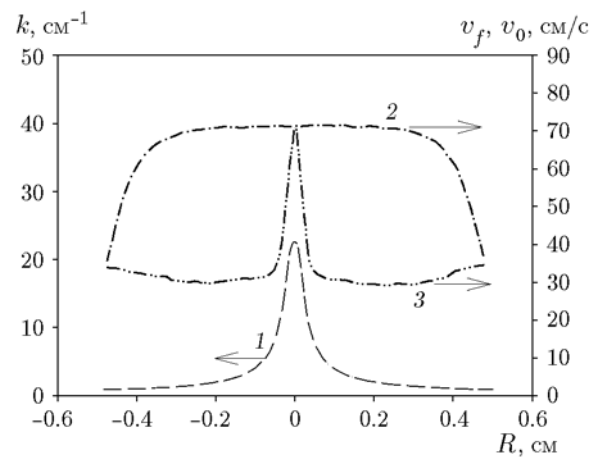


Рис. 3. Результаты измерения кривизны пламени ($k = 1/R_f$, 1), скорости газа на срезе горелки (v_f , 2), проекции скорости набегающего газа на фронт пламени (v_0 , 3) в зависимости от расстояния до оси горелки (массовая доля частиц TiO_2 — 0.026 %)

как и предполагалось еще в [15], наблюдаются в усеченном конусе в среднем диапазоне координат относительно оси горелки на отрезках $[0.2; 0.25]$ и $[-0.2; -0.25]$ см.

Значение термодиффузионной длины Маркштейна для атмосферного метановоздушного пламени с $\phi = 0.9$ в литературе [24–26] варьируется в широком диапазоне $0.06 \div 0.11$ см. По порядку величины это соответствует полной ширине фронта пламени в численных расчетах (см. рис. 2) и по результатам наших экспериментальных измерений (≈ 0.115 см, см. рис. 1), если ее определять как расстояние от минимального градиента скорости (до фронта пламени) до некоторого малого градиента после фронта (см. рис. 1). Определить ширину фронта пламени как фиксированную величину между изолиниями градиента скорости или температуры довольно затруднительно. Экспериментальные результаты, представленные на рис. 1, показывают, что расстояние между изолиниями перед фронтом пламени постоянно меняется по высоте конуса пламени (см. изолинии $0.02 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$). Значение «тепловой» длины Маркштейна должно полностью совпадать с размерами зоны роста градиента температуры и скорости газа до своего максимального значения и, как это видно из результатов расчета на рис. 2, равно 0.045 см. Поскольку температура в точке с максимальным градиентом практически не зависит от расширения в трубке тока, «тепловая» часть длины Маркштейна в случае конусного пламени имеет ясный физический смысл. Отличие от литературных данных может быть связано с тем, что рассматриваемое в нашей работе пламя вогнутое, тогда как в литературе в основном обсуждаются эксперименты в бомбе постоянного объема, где пламя выгнутое.

Экспериментальная статистическая среднеквадратичная погрешность определения скорости горения по представленной методике составила ± 0.9 %.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При очень больших концентрациях твердых частиц в газовом потоке необходимо учитывать их взаимодействие между собой, влияние частиц на газовый поток и сложное воздействие фронта пламени на динамику частиц вследствие изменения плотности и вязкости га-

за. В работе [27] показано, что заметное влияние твердых частиц на температуру горения предварительно перемешанного ламинарного пламени в виде ее понижения можно ожидать при их массовой концентрации выше 0.5 %. В наших экспериментах массовая доля частиц была значительно меньше. Между тем эффект гетерогенных каталитических реакций окисления водорода и углеводородов кислородом, которые могут протекать на поверхности частиц, широко известен в литературе.

Для изучения каталитического влияния субмикронных частиц нами проведены эксперименты с вводом в горючую смесь разного количества частиц. Результаты представлены в таблице. Начальная скорость на срезе горелки в выбранной нами трубке тока, соответствующей усеченному конусу, во всех экспериментах равна 70 ± 0.2 см/с. Как видно из таблицы, при массовой доле частиц 0.161 % скорость горения увеличивается на 10 %. Этот результат не удивителен. Специалистам, занимающимся кинетикой газовых реакций, хорошо известен эффект критического влияния любых твердых поверхностей на реакции в газовой фазе. На поверхности частиц могут протекать различные химические реакции, в том числе цепные, а также реакции гибели и рекомбинации радикалов. В результате может происходить глубокое превращение исходного метана. Продуктами десорбции с поверхности частиц в этом случае будут различные стабильные продукты превращений.

Следует иметь в виду, что во фронте пламени объем газа из-за повышения температуры и расширения значительно увеличивается. Соответственно концентрация твердых частиц, как видно из рис. 4, существенно уменьшается. Приведенное на рисунке распределение относительной концентрации частиц в плоскости лазерного ножа получено суммированием «засвеченных» пикселей в каждом элементе изображения размером 10×10 мкм по всем стробоскопическим фотографиям. Точность определения относительной концентрации частиц в каждом элементе изображения составляет ≈ 14 %. За единицу принята величина сигнала в точке с максимальной концентрацией частиц непосредственно у среза горелки.

Уменьшение концентрации частиц происходит в узкой зоне, соответствующей ширине фронта пламени. Таким образом, удельная эффективная плотность поверхности ката-

Результаты экспериментов

Массовая доля частиц в исходной смеси, %	S_0/V_0 , см^{-1} *	Концентрация**, млн частиц/ см^3	Угол наклона в усеченном конусе***, град	Нормальная**** скорость распространения пламени, $\text{см}/\text{с}$
0.000	0.011	2.1	31.7	29.0
0.026	0.013	2.5	31.9	29.3
0.031	0.015	3.0	32.8	29.6
0.036	0.017	3.4	32.5	29.9
0.042	0.019	3.8	31.0	29.8
0.047	0.021	4.2	32.5	30.0
0.052	0.023	4.7	32.6	29.7
0.057	0.026	5.1	32.9	30.2
0.062	0.028	5.5	32.4	30.0
0.068	0.030	5.9	32.3	30.0
0.073	0.043	8.5	33.6	30.8
0.104	0.066	13.1	34.8	31.8

*Рассчитано при удельной площади поверхности частиц $3.6 \text{ м}^2/\text{г}$. **Вычислено из удельной площади поверхности частиц при условии, что средний по площади диаметр частиц равен 400 нм . ***Вычислено по углу между осью и касательной к фронту горения в усеченном конусе. ****Вычислено при условии незначительного изменения длины Маркштейна, $L_m = 0.45 \text{ мм}$.

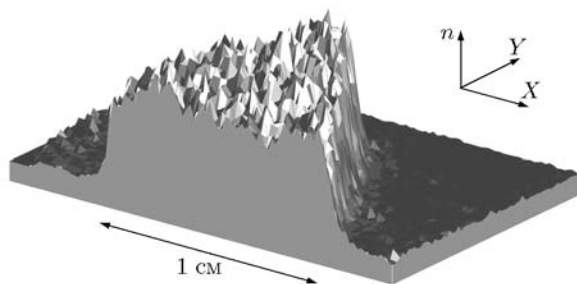
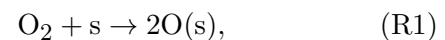


Рис. 4. Концентрация частиц n в пламени при их массовой доле в исходной горючей смеси 0.026% (на срезе горелки $n \approx 2$ млн частиц/ см^3)

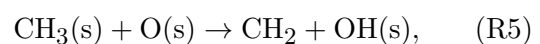
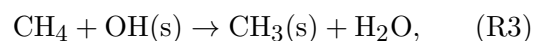
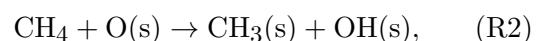
лизатора S/V непрерывно уменьшается. Известно, что большинство катализаторов эффективно работают в диапазоне температуры $400 \div 800 \text{ }^\circ\text{C}$. Средняя концентрация частиц в этом диапазоне во фронте пламени составляет $\approx 65 \%$ от первоначальной, и далее в зоне конечных продуктов горения она уменьшается на порядок. В связи с этим нами сделано предположение, что место эффективного влияния катализатора на скорость горения нахо-

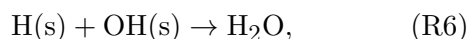
дится в начале фронта пламени, где температура еще относительно невелика и концентрации кислорода и горючего остаются достаточно высокими. Эффект заключается в ускорении окисления метана кислородом. Эту гипотезу мы проверили с помощью одномерного моделирования свободного распространения фронта пламени, используя известный из литературы [1, 3, 28] упрощенный механизм гетерогенных реакций на поверхности катализатора с эффективной константой, пропорциональной средней концентрации частиц, и с энергией активации $22 \text{ ккал}/\text{моль}$:

адсорбция кислорода на поверхности частиц:



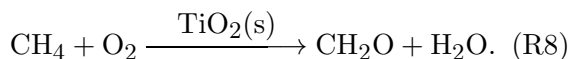
реакции окисления метана на поверхности частиц:





Этот механизм химических реакций не описывает в полном объеме те процессы, которые теоретически могут идти на поверхности катализатора. В нем не представлены возможные реакции рекомбинации радикалов на поверхности, фотохимических и других превращений, о которых накоплены значительные сведения при исследовании механизма влияния стенок на газофазную кинетику. В пламени основными активными центрами, влияющими на скорость его распространения, являются O, H и OH. Рекомбинация этих атомов и радикалов на поверхности частиц приводит к выделению тепла и последующей десорбции молекул воды. Влияние поверхности частиц на превращение метана в основном заключается в его частичном или полном окислении с выделением CO и CO₂. Десорбируемые с поверхности продукты этого процесса могут быть разными, но только стабильными веществами, так как энергия десорбции радикалов слишком большая.

Наиболее быстрый процесс, исходя из количества промежуточных стадий, описывается химическими стадиями, приводящими к образованию CH₂O. В итоге каталитическое превращение метана, описанное реакциями (R1)–(R7), может быть представлено в виде одной брутто-реакции окисления метана кислородом:



Нужно отметить, что в литературе для описания окисления метана в газовой фазе довольно часто применяется механизм в виде этой одной брутто-реакции, как, например, в работе [29]. При достаточно низкой температуре во фронте пламени каталитический процесс протекает в кинетической области, когда концентрация атомов кислорода O(s) на поверхности частиц высока, а градиент концентрации в газовой фазе пограничного слоя низкий [30]. При этом адсорбция и десорбция кислорода не являются лимитирующими процессами [2]. Также важно то, что длина свободного пробега сопоставима с размером частиц TiO₂. Вышеприведенные факты позволяют обосновать использование для моделирования влияния частиц TiO₂ на скорость горения кинетического механизма,

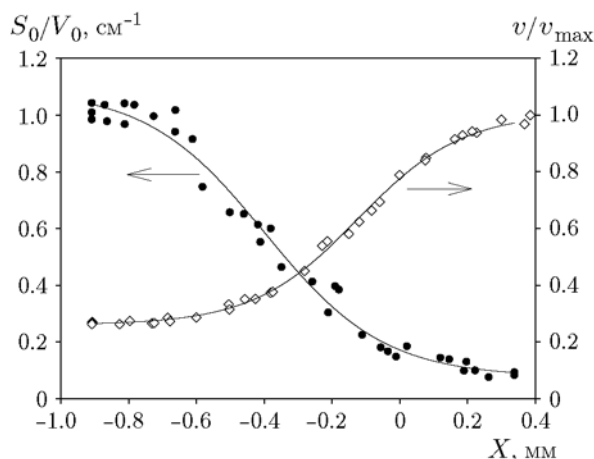


Рис. 5. Зависимости начальной удельной площади поверхности частиц и скорости газа во фронте пламени от расстояния до фронта

включающего, наряду с газофазными реакциями, также брутто-реакцию (R8), в которой продуктами являются только CH₂O и H₂O, десорбируемые с поверхности катализатора. При этом в модели принято, что концентрация O(s) на поверхности катализатора пропорциональна концентрации молекулярного кислорода и удельной площади S/V (площадь поверхности частиц / объем газа).

Суммарная удельная площадь поверхности частиц S/V значительно уменьшается во фронте пламени, как это уже отмечалось выше. Это связано с расширением газа и уменьшением его плотности во фронте. Если пламя одномерное, то плотность, концентрация частиц и, соответственно, значения S/V снижаются обратно пропорционально температуре с показателем степени 1. При наличии расширения этот степенной показатель немного изменится. Легко определить, что значение S/V уменьшается с ростом скорости газа. Это хорошо видно из рис. 5, где представлены зависимости начальной удельной площади поверхности частиц S₀/V₀ и скорости газа v/v_{max} от расстояния во фронте пламени X, измеренные в эксперименте с массовой долей частиц 0.026. Точка 0 на оси X соответствует максимальному градиенту скорости газа. Поскольку изменение S/V во фронте пламени прямо зависит от плотности газа, следует отметить, что положение максимального градиента суммарной площади S/V (и плотности газа) находится в точке -0.4 мм, а положение второй производной — уже примерно в точке -0.6 мм. Это озна-

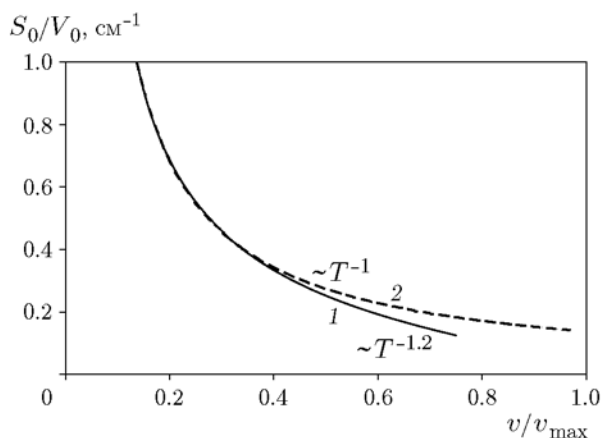


Рис. 6. Экспериментальная (1) и расчетная (2) зависимости начальной удельной площади поверхности частиц от скорости газа

чают, что результаты определения фронта пламени теневым методом, а также методом Теплера дают разное положение фронта пламени относительно измерений методом PIV.

На рис. 6 представлены расчетная и экспериментальная зависимости начальной удельной площади S_0/V_0 от скорости газа во фронте пламени v/v_{\max} . Одномерный расчет выполнен при коэффициенте расширения $\text{Ext} = 1$. Видно, что в эксперименте при соответствующем газодинамическом расширении степенной показатель немного отличается от -1 . Таким образом, эффективная константа брутто-реакции (R8) должна быть обратно пропорциональна температуре со степенным показателем 1.2 и иметь следующий вид:

$$k_{\text{эфф}} = k_{s,\text{эфф}}(T/T_0)^{-1.2} S_0/V_0 \exp(-E_a/RT),$$

где $k_{s,\text{эфф}}$ — эффективный предэкспоненциальный множитель константы скорости элементарных превращений на поверхности катализатора, T — температура пламени, T_0 — начальная температура, E_a — эффективная энергия активации.

На рис. 7 представлены результаты расчета и эксперимента зависимости нормальной скорости свободного распространения пламени от удельной площади S_0/V_0 . Энергия активации принята на основе данных [1] и, по видимому, не зависит от конкретной схемы химических реакций. Однако эффективный предэкспоненциальный множитель зависит от вида десорбируемого углеводорода и условий химических превращений на поверхности. Для

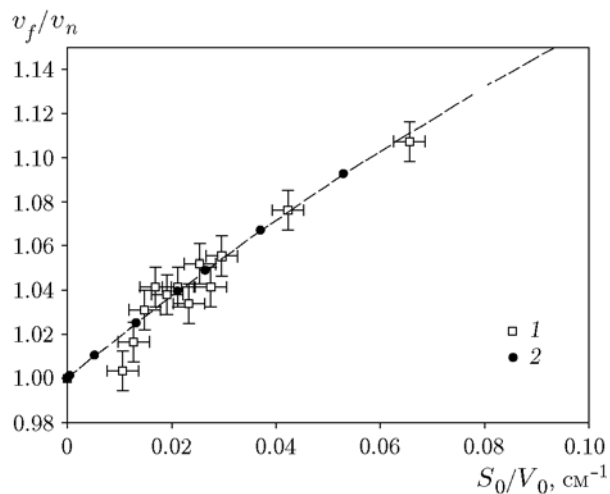


Рис. 7. Экспериментальная (1) и расчетная (2) зависимости скорости распространения пламени от начальной удельной площади поверхности частиц

описания наших экспериментальных данных предэкспоненциальный множитель эффективной константы брутто-реакции (R8) подобран таким образом, чтобы при $S_0/V_0 = 0.01 \text{ см}^{-1}$ он принимал следующий вид:

$$k_{\text{эфф}} = 2 \cdot 10^{13} (T/295)^{-1.2} \exp(-22000/RT)$$

$$[\text{моль} \cdot \text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{К}, \text{ кал/моль}].$$

По результатам экспериментов и расчетов скорость распространения пламени повышается примерно на 2 % при увеличении S_0/V_0 на каждые 0.01 см^{-1} . Однако результаты расчетов показали асимптотическое поведение S_0/V_0 , в результате чего скорость нормального распространения пламени не может быть увеличена таким способом более чем на 80 %, даже при возрастании S_0/V_0 более чем в 100 раз.

На рис. 8 представлены результаты исследования относительной чувствительности скорости распространения пламени к отдельным химическим стадиям механизма горения. Расчет выполнен по исходному механизму GRI-Mech 3.0, а также по этому механизму совместно с брутто-реакцией (R8). Видно, что брутто-реакция прямым образом влияет на скорость горения метановоздушного пламени и при этом конкурирует с реакцией разветвления по степени влияния. Значимость других реакций примерно одинакова. Заметим, что одним из продуктов брутто-реакции является вода, а

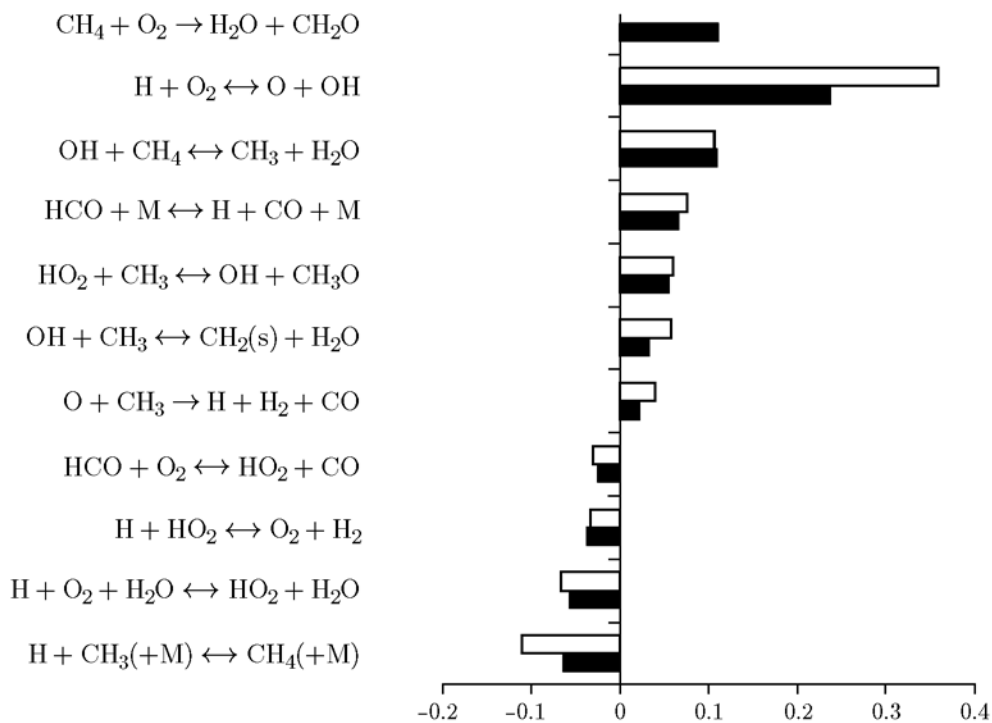


Рис. 8. Чувствительность скорости распространения пламени к константам скоростей реакций механизма горения:

светлые столбцы — исходный механизм GRI-Mech 3.0, темные — расчет с использованием механизма GRI-Mech 3.0 и дополнительной брутто-реакции $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$

тепловой эффект этой экзотермической реакции составляет 276 кДж/моль. Это может свидетельствовать о прямом увеличении скорости тепловыделения в результате каталитических реакций на поверхности частиц и, как следствие, об увеличении скорости горения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в статье результаты экспериментального исследования структуры бунзеновского конического пламени методом PIV, а также расчеты структуры свободно распространяющегося метановоздушного пламени показали наличие сложной газодинамической структуры внутренней части конуса. Тщательный анализ этой структуры позволил сделать ряд важных выводов.

1. Влияние термодиффузионных эффектов в усеченном конусе пламени в два раза меньше, чем считалось до сих пор. Таким образом, используемая повсеместно в литературе формула Ло [16, 17] для определения поправки в силу влияния эффекта Ландау — Маркштей-

на на скорость горения в конусном пламени является ошибочной. Суть ошибки заключается в том, что по всему фронту пламени скорость набегающего газа считается постоянной и равной средней по диаметру горелки, а в качестве радиуса кривизны принимается величина, равная максимальной главной кривизне, в то время как правильнее было бы использовать средний радиус главной кривизны.

2. Впервые экспериментально определена термодиффузионная длина Маркштейна в конусном пламени при условии ее независимости от кривизны пламени. Длина Маркштейна для метановоздушного пламени с коэффициентом избытка топлива $\phi = 0.9$ оказалась равной 0.45 мм, что меньше ширины фронта пламени и соответствует ширине зоны роста градиента температуры до максимального значения в передней части фронта пламени. Таким образом, физический смысл длины Маркштейна для вогнутых пламен заключается в изменении термодиффузионных условий в предпламенной зоне.

3. Используя новый уточненный метод об-

работки экспериментальных данных, удалось достичь точности измерения скорости распространения пламени около 1 %, в результате чего стало возможным зафиксировать каталитическое влияние обычно считающихся инертными субмикронных частиц TiO_2 на скорость распространения бедного метановоздушного пламени с $\phi = 0.9$.

4. Влияние субмикронных частиц TiO_2 на скорость горения связано с известными каталитическими процессами окисления метана на поверхности оксидов металлов.

5. Объемная концентрация твердых частиц и, соответственно, удельная площадь поверхности частиц уменьшаются во фронте пламени на порядок в результате сильного расширения газа. Уменьшение концентрации частиц обратно пропорционально температуре пламени по степенному закону с показателем ≈ 1.2 , что впервые определено экспериментально из результатов обработки стробоскопических фотографий по разработанной нами методике.

6. Показано, что наиболее вероятным местом каталитического воздействия субмикронных частиц TiO_2 является начальная область фронта пламени, где высока концентрация кислорода. Зафиксированное в экспериментах влияние субмикронных частиц TiO_2 на скорость распространения метановоздушного пламени, по-видимому, связано с увеличением скорости тепловыделения и хорошо описывается численными расчетами при использовании брутто-реакции процесса гетерогенного окисления метана на поверхности катализатора с энергией активации 22 ккал/моль. Скорость распространения пламени повышается на 2 % при увеличении удельной плотности поверхности частиц на каждые $\approx 0.01 \text{ см}^{-1}$. Как показали расчеты, эта зависимость имеет асимптотический характер и при многократном увеличении удельной плотности поверхности частиц скорость распространения пламени не может увеличиться более чем на 80 %.

7. Оптические методы измерения нормальной скорости распространения пламени (теневого и Теплера) вносят в получаемые результаты систематическую приборную ошибку из-за неправильного, со значительной погрешностью определения местоположения фронта пламени.

Представленная в данной работе методика позволила не только измерить скорость нормального распространения пламени с более вы-

сокой точностью, но и определить эффективную константу скорости реакции каталитического окисления метана в отсутствие сложных термических и диффузионных процессов и сложной структуры поверхности, которые существуют в условиях фильтрационного горения или на стенках каталитических реакторов. В дальнейшем необходимо расширить исследования и провести эксперименты по оценке влияния субмикронных частиц других соединений и веществ на скорость распространения пламени горючих смесей различных топлив.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мамедов Э. А., Поповский В. В., Боресков Г. К. Исследование механизма реакции каталитического окисления водорода на оксидах переходных металлов IV периода // Кинетика и катализ. — 1970. — Т. 11, № 4. — С. 969–988.
2. Coltrin M. E., Kee R. J., Rupley F. M. Surface Chemkin: A general formalism and software for analyzing heterogeneous chemical kinetics at a gas-surface interface // Intern. J. Chem. Kinet. — 1991. — V. 23, N 12. — P. 1111–1128.
3. Мамедов Э. А., Поповский В. В., Боресков Г. К. Исследование механизма реакции каталитического окисления водорода на окиси железа // Кинетика и катализ. — 1969. — Т. 10, № 4. — С. 852–862.
4. Коробейничев О. П., Шмаков А. Г., Чернов А. А., Маркович Д. М., Дулин В. М., Шарборин Д. К. Пространственное и временное разрешение метода PIV при измерении скорости в пламени // Физика горения и взрыва. — 2014. — Т. 50, № 5. — С. 13–21.
5. Efstathiou A. M., Boudouvas D., Vamvouka N., Verykios X. E. Kinetics of methane oxidative coupling on Li-doped TiO_2 // J. Catalysis. — 1993. — V. 140, N 1. — P. 1–15.
6. Rika Tri Yunarti, Maro Lee, Yoon Jeong Hwang, Jae-Wook Choi, Dong Jin Suh, Jinwon Lee, Il Won Kim, Jeong-Myeong Ha. Transition metal-doped TiO_2 nanowire catalysts for the oxidative coupling of methane // Catal. Commun. — 2014. — V. 50. — P. 54–58.
7. Федоров А. В., Тропин Д. А. Определение критического размера облака частиц, необходимого для подавления газовой детонации // Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47, № 4. — С. 100–108.
8. Фомин П. А., Чен Дж.-Р. Влияние химически инертных частиц на параметры и подавление детонации в газах // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 3. — С. 77–88.
9. Какуткина Н. А., Коржавин А. А., Мбарава М. Особенности фильтрационного горения водородо-, пропано- и метановоздушных

- смесей в инертных пористых средах // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 4. — С. 8–20.
10. **Tien J. H., Stalker R. J.** Release of chemical energy by combustion in a supersonic mixing layer of hydrogen and air // *Combust. Flame.* — 2002. — V. 131, N 3. — P. 329–348
 11. **Борисов А. А., Гельфанд Б. Е., Губин С. А., Когарко С. М.** Влияние твердых инертных частиц на детонацию горючей газовой смеси // *Физика горения и взрыва.* — 1975. — Т. 11, № 6. — С. 909–914.
 12. **Tokarev M. P., Markovich D. M., Bilsky A. V.** Adaptive algorithms for PIV image processing // *J. Comput. Technol.* — 2007. — V. 12, N 3. — P. 109–131.
 13. **Ландау Л. Д.** К теории медленного горения // *Журн. эксперим. и теорет. физики.* — 1944. — Т. 14, № 6. — С. 240–244.
 14. **Markstein G. H.** Experimental and theoretical studies of flame-front stability // *J. Aeronaut. Sci.* — 1951. — V. 18, N 3. — P. 199–209.
 15. **Фристром Р. М., Вестенберг А. А.** Структура пламени. — М.: Металлургия, 1969.
 16. **Law C. K., Sung C. J.** Structure, aerodynamics, and geometry of premixed flamelets // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2000. — V. 26, N 4-6. — P. 459–505.
 17. **Kelley A. P., Law C. K.** Nonlinear effects in the extraction of laminar flame speeds from expanding spherical flames // *Combust. Flame.* — 2009. — V. 156, N 9. — P. 1844–1851.
 18. **Lewis B., Elbe G.** Stability and structure of burner flames // *J. Chem. Phys.* — 1943. — V. 11, N 2. — P. 75–97.
 19. **Fristrom R. M.** Definition of burning and a geometric interpretation of the effects of flame curvature // *Phys. Fluids.* — 1965. — V. 8, N 2. — P. 273–280.
 20. **Frenklach M., Wang H., Goldenberg M., Smith G. P., Golden D. M., Bowman C. T., Hanson R. K., Gardiner W. C., Lissianski V.** GRI-Mech combustion model // *GRI Tech. Rep. N GRI-95/0058.* — http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
 21. **Mazas A. N., Fiorina B., Lacoste D. A., Schuller T.** Effects of water vapor addition on the laminar burning velocity of oxygen-enriched methane flames // *Combust. Flame.* — 2011. — V. 158, N 12. — P. 2428–2440.
 22. **Зельдович Я. Б.** Цепные реакции в горячих пламенах — приближенная теория скорости пламени // *Кинетика и катализ.* — 1961. — Т. 11, № 3. — С. 305–318.
 23. **Смирнов В. И.** Курс высшей математики. Т. II: Дифференциальная геометрия. — М.: Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1956.
 24. **Gu X. J., Haq M. Z., Lewes M., Woolly R.** Laminar burning velocity and Markstein lengths of methane — air mixtures // *Combust. Flame.* — 2000. — V. 121, N 1-2. — P. 41–58.
 25. **Bradley D., Gaskell P. H., Gu X. J.** Burning velocities, Markstein lengths, and flame quenching for spherical methane — air flames: a computational study // *Combust. Flame.* — 1996. — V. 104, N 1-2. — P. 176–198.
 26. **Tahtouh T., Halter F., Mounaim-Rousselle C.** Measurement of laminar burning speeds and Markstein lengths using a novel methodology // *Combust. Flame.* — 2009. — V. 156, N 9. — P. 1736–1743.
 27. **Egolfopoulos F. N., Campbell C. S.** Dynamics and structure of dusty reacting flows: inert particles in strained, laminar, premixed flames // *Combust. Flame.* — 1999. — V. 117, N 1-2. — P. 206–226.
 28. **Mi Ran Lee, Myung-June Park, Wonjin Jeon, Jae-Wook Choi, Young-Woong Suh, Dong Jin Suh.** A kinetic model for the oxidative coupling of methane over $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ // *Fuel Proc. Technol.* — 2012. — V. 96. — P. 175–182.
 29. **Заев И. А., Прокопович И. В.** Глобальный механизм самовоспламенения метана: подход и алгоритм построения // *Хим. физика.* — 2014. — Т. 33, № 8. — С. 3–11.
 30. **Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р.** Горение, физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. — М.: Физматлит, 2003.

*Поступила в редакцию 21/1 2015 г.,
в окончательном варианте — 1/V 2015 г.*