

High Speed Multidimensional Optical Complex in Research of Ignition and Combustion Features of 40% H₂ – Air Mix in the Presence of Platinum

N.M. Rubtsov¹, A.N. Vinogradov², A.P. Kalinin³, A.I. Rodionov⁴,
I.D. Rodionov⁴, K.Ya. Troshin⁵, G.I. Tsvetkov¹, V.I. Chernysh¹

¹ *Institute of Structural Makrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow region, Chernogolovka, 142432, Russia*

² *Department of physics M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991, Russia*

³ *A.Yu. Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119526, Russia*

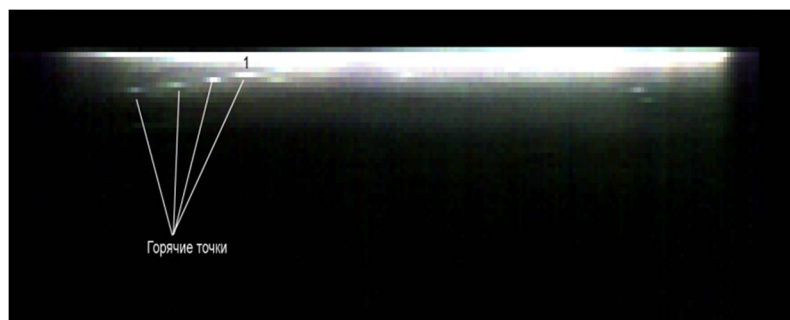
⁴ *Joint Stock Company "Reagent" Research and Development Center, Moscow, 119991, Russia*

⁵ *N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russia*
nmrubtss@mail.ru

Abstract

The cellular mode of combustion of 40% H₂ – air mix in the presence of a platinum wire or a Pt foil in the range of 270 ÷ 350 C at 1 atm is observed for the first time. The combustion cells caused by catalytic instability are experimentally detected by means of both a color high-speed filming and 4D optical spectroscopy method, which allows registering intensity of an optical spectrum depending on a wavelength, time and a coordinate. It is established that the cellular mode is determined by catalytic combustion of hydrogen on Pt-containing particles, which occur at the decomposition of unstable platinum oxide in the gas phase. It is shown that the temperature dependence of ignition delays of hydrogen in the presence of Pt wire and Pt foil both in motionless, and in the rotating gas corresponds to an effective activation energy 19 ± 3 kcal/mol close to activation energy of chain branching of hydrogen oxidation. The impurity origin of the 552 nm emission band, which is often observed in combustion processes, is established.

Keywords: combustion, cellular mode, platinum wire, 4D optical spectroscopy (hyperspectrometer), color speed cinematography.



RGB hyperspectral image of combustion of 40% H₂ – air mix in the presence of a platinum wire, received by modified hyperspectrometer ВИД-ИКЗ, T₀ = 320 C, P₀ = 1 atm, spectral range 550 ÷ 650 nm

УДК 681.785.235 541.126

Использование высокоскоростной оптической многомерной методики для установления особенностей воспламенения и горения смеси 40% H₂ – воздух в присутствии металлической платины

Н.М. Рубцов¹, А.Н. Виноградов², А.П. Калинин³, А.И. Родионов⁴,
И.Д. Родионов⁴, К.Я. Трошин⁵, Г.И. Цветков¹, В.И. Черныш¹

¹ *Институт Структурной Макрокинематики и Проблем Материаловедения РАН, Россия, Московская область, г. Черноголовка, 142432, Институтская ул., 8*

² *МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет, Россия, Москва, 119991, ГСП-1, Ленинские горы, 1*

³ *Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского, Российской академии наук, Россия, Москва, 119526, проспект Вернадского, 101*

⁴ *ЗАО «Научно-технический центр «Реагент», Россия, Москва, 119991, ул. Косыгина, 4*

⁵ *Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Россия, Москва, 119991, ул. Косыгина, 4*

nmrubtss@mail.ru

Аннотация

Обнаружен очаговый режим горения 40%-й смеси водорода с воздухом в присутствии платиновой проволоки и фольги в интервале 270 ÷ 350 С при атмосферном давлении. С помощью методов 3D и 4D оптической спектроскопии, позволяющей регистрировать интенсивность оптического спектра одновременно в зависимости от длины волны, времени и координаты, и цветной скоростной киносъемки впервые экспериментально обнаружены очаги горения, вызванные каталитической неустойчивостью. Установлено, что ячеистый режим определяется каталитическим горением водорода на Pt-содержащих частицах, образующихся при разложении неустойчивого оксида платины в газовой фазе. Показано, что температурная зависимость задержек воспламенения водорода на платиновой проволоке и фольге как в неподвижном, так и во вращающемся газе соответствует энергии активации 19 ± 3 ккал/моль, близкой к энергии активации разветвления реакционных цепей окисления водорода. Установлено примесное происхождение излучательной полосы 552 нм, часто регистрируемой при горении газовых и гетерогенных смесей.

Ключевые слова: горение, очаговый режим, платиновая проволока, гиперспектрометр, цветная скоростная видеокамера

1. Введение

Развитие технологии каталитически стабилизированного горения (Catalytic Stabilization, (CS)) требует разработки катализаторов с повышенной активностью (температура достижения 50 % конверсии должна быть меньше, чем 450 С) и термической устойчивостью. Для этого необходимо понимание природы каталитических поверхностных процессов, знание детального низкотемпературного гомогенного кинетического механизма и его взаимосвязи с механизмом гетерогенных химических превращений. Возникновение гомогенного воспламенения в каталитическом реакторе угрожает целостности катализатора и реактора (и может

вызвать их разрушение), поэтому возможность предотвращения такого события представляет первостепенный интерес для дизайна СS реактора. Воспламенение в газовой фазе определяется взаимосвязью гетерогенных и гомогенных факторов (каталитическое расхождение горючего, реакции адсорбции/десорбции с участием радикалов) и, поэтому, надежный контроль гомогенного воспламенения требует знания механизма горения в присутствии катализатора. Особенный интерес представляют турбины, в которых основным горючим является природный газ, но используется стимуляция горения природного газа водородом в присутствии катализатора (Catalytic Stabilization) [1]. Добавление небольших количеств H_2 к природному газу увеличивает эффективность катализатора, стабилизирует горение и предотвращает пульсации пламени. Поэтому знание особенностей каталитического горения водорода является важным шагом для понимания стимулирующего действия водорода при сжигании углеводородных топлив [1–6].

В [3] были обнаружены сравнительно длинные задержки воспламенения в смеси 40% H_2 – воздух над Pt фольгой при общем давлении 1 атм. При этом было установлено, что воспламенение смесей H_2 – воздух при атмосферном давлении начинается с возникновения первичного центра горения на наиболее химически активном участке поверхности, который инициирует распространение пламени в реакторе. Кроме того, как показано в [7], введение платиновой проволоки в реактор устраняет явление отрицательного температурного коэффициента (природа которого до сих пор неясна) при горении стехиометрической смеси н-пентан – воздух, при этом платиновая проволока не оказывает никакого эффекта на время задержки теплового воспламенения смеси при более низких температурах.

Из изложенного выше следует, что в понимании процессов горения над каталитическими поверхностями в настоящему времени имеется довольно много “белых пятен”.

Данная работа посвящена обнаружению и установлению причин неустойчивости пространственного распространения горения смеси 40 % H_2 – воздух в присутствии платиновой фольги или проволоки с использованием скоростной цветной киносъёмки, 3D и 4D спектроскопии, а также установлению температурной зависимости времен задержки воспламенения указанной смеси в нагретом реакторе при 1 атм в статической установке быстрого перепуска.

2. Экспериментальная часть

Для экспериментов использовались две установки. В первой установке (установка 1) для регистрации излучения использовались гиперспектрометр и скоростная цветная фотокамера. Наличие гиперспектрометра позволило проводить 4D измерения (регистрируются 1-время, 2-длина волны, 3-интенсивность спектра на данной длине волны, 4-координата излучающего фрагмента источника света). На этой установке были проведены эксперименты по анализу оптических спектров очагового горения водорода над платиновой поверхностью.

На второй установке (установка 2) для регистрации излучения использовался спектрометр СТЭ-1 со скрещённой дисперсией с последующей записью спектра видеокамерой SONY DCR-SR200E, чувствительной в интервале длин волн $420 \div 900$ нм, который затем обрабатывали с помощью программы Hesperus 3.0. Это позволило проводить 3D – спектроскопические измерения (регистрируются 1 – время, 2 – длина волны, 3 – интенсивность спектра на данной длине волны). На этой установке проводились эксперименты по установлению природы возникновения излучательной полосы 552 нм, часто регистрируемой в процессах горения.

Установка 1 (рис. 1, 2) [8–11] состояла из прогреваемого реактора 1, электромагнитного клапана 2, буферного объёма 3, баллона с газовой смесью 4, гиперспектрометра 5, цифровой видеокамеры 6, поворотного зеркала 7, внутренней асбестовой изоляции 8, нагревателя 9, внешней асбестовой изоляции 10, оптического окна 11, датчика давления 12, АЦП преобразователя и компьютера для обработки и накопления данных 13, милливольтметра для снятия показаний термпары 14, алюминиевого кольца для предотвращения циркуляции газа 15,

схемы искрового воспламенения 16, светодиода 17. Красным цветом на рис. 2, б показана линия, по которой проводилась 4D-спектральная съемка. Ширина этой линии порядка 1 мм. Прогреваемый реактор длиной 25 см и диаметром 12 см был изготовлен из нержавеющей стали и снабжен тангенциальным газовым входом (отмечен синим кругом на рис. 2, а, б), разборными крышками и оптическим кварцевым окном. В экспериментах, в которых требовалось избежать циркуляции газа, обусловленной наличием тангенциального ввода (рис. 2), в реактор перпендикулярно газовому потоку вводили алюминиевое кольцо внешним диаметром 11.2 см и внутренним 11 см.

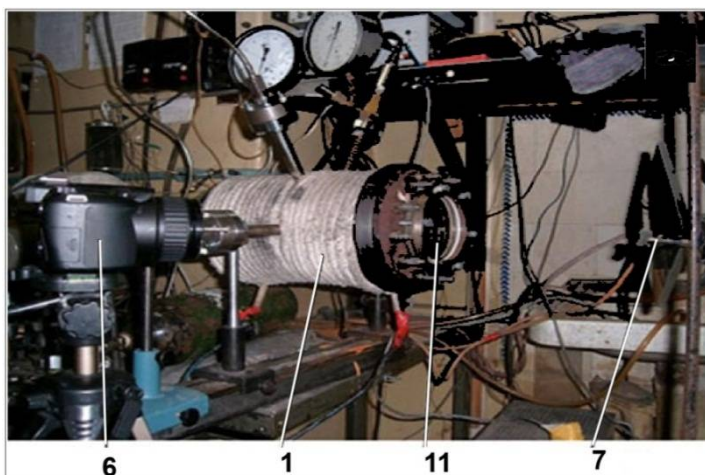


Рис. 1. Установка 1, фотография экспериментальной установки

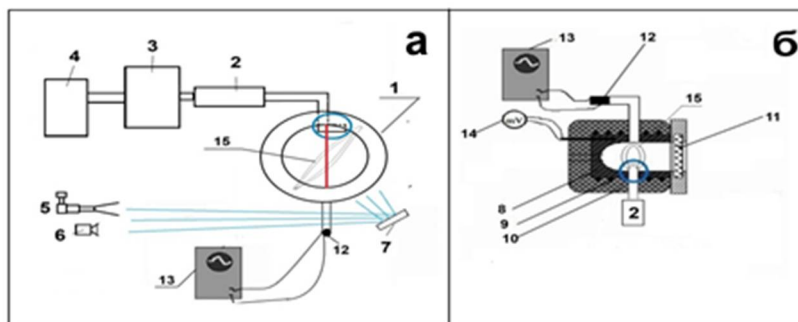


Рис. 2. Установка 1, а) схема экспериментальной установки; б) схема реактора

Точность измерений температуры составляла 0.3 К. Для открытия и закрытия газовых коммуникаций использовался электромагнитный клапан. Откачанный и нагретый до нужной температуры реактор через клапан заполняли газовой смесью из буферного объема высокого давления до необходимого давления. Из-за резкого перепада давлений в буферном объеме и реакторе, в реакторе после срабатывания электромагнитного клапана возникает газовый вихрь, приводящий к сокращению времени установления однородного температурного распределения [8]. Как уже упоминалось, для предотвращения циркуляции газа в реактор вводили алюминиевое кольцо перпендикулярно к потоку газа. Отметим, что прямые измерения динамики изменения температуры в центре реактора с помощью тонких термопар были выполнены при подобных условиях в [8]. В этой работе было экспериментально показано, что время нагревания газовой смеси не превышало 0.3 с, причём формула, учитывающая только конвективный прогрев газовой смеси [9], даёт значение времени прогрева порядка нескольких десятков секунд. В настоящей работе давление в процессе напуска и горения регистрировалось с помощью тензорезистивного датчика ‘Карат-ДИ’, сигнал с которого подавался через АЦП на компьютер. В момент открытия электромагнитного клапана включался светодиод, излучение которого регистрировали кинокамерой. Этот момент принимался за начало

отсчета периода задержки воспламенения, что позволяло независимо от измерений давления определять его длительность из последовательности кадров для каждого отдельного воспламенения. Скорости пламени определяли по изменению видимого радиуса сферического пламени, из которого рассчитывали видимую скорость V_v . Величину степени расширения продуктов горения ε_T определяли по величине максимального давления, развиваемого в процессе горения смеси P_b [6]

$$\frac{P_b}{P_0} = 1 + \gamma(\varepsilon_T - 1)$$

Величину нормальной скорости распространения U_n определяли из соотношения [6]

$$U_n = V_v / \varepsilon_T$$

В реактор установки 1 помещали Pt фольгу размером 12×6 см² и толщиной 0.3 см или Pt проволоку 15 см длиной и 0.3 см в диаметре. Перед каждым экспериментом реактор откачивался до 10^{-1} мм рт. ст. Давление в реакторе регистрировалось образцовым вакуумметром, а в буферном объёме – образцовым манометром. Газы (водород, кислород, метан) использовали марки “хч”, чистота Pt составляла 99.99 %.

Регистрация процесса горения осуществлялась 4D-спектрометром (гиперспектрометром) через оптическое окно в одной из съёмных крышек (см. рис. 1). Опыты по скоростной киносъёмке были выполнены с газовыми смесями 40 % H₂ + 60 % воздух в интервале 270 ÷ 350 С без циркуляции газа. В данной работе проводили одновременно как видеосъёмку горения цветной скоростной кинокамерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров – 300 ÷ 1200 с⁻¹) через окно из оптического кварца (полученный видеофайл записывали в память компьютера и затем проводилась его покадровая обработка), так и регистрацию гиперспектрометром процесса горения (см. рис. 2, а), и в дальнейшем сравнивали полученные данные. Для измерения использовались гиперспектрометры ВИД-ИКЗ [14, 15] и его модифицированный вариант (в нем повернута фотоприемная матрица, и за счет этого стало возможным программное управление углом зрения и, соответственно, частотой кадров). Внешний вид обоих приборов, установленных на поворотном устройстве, приведён на рис. 3, а конструкция (одинаковая для обоих приборов) показана на рис. 4, а. Характеристики гиперспектрометров приведены в табл. 1 и 2.

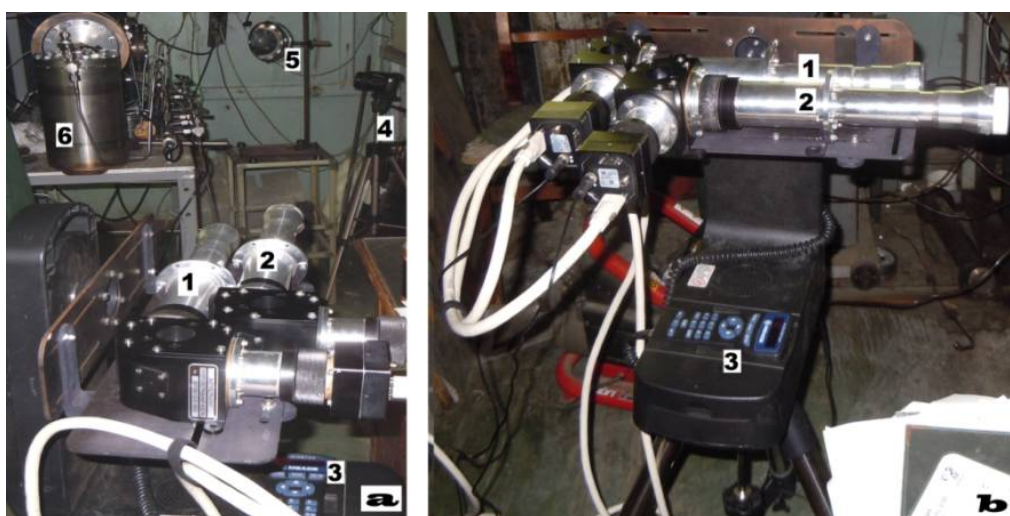


Рис. 3. Использование гиперспектрометров для изучения пламён: а) гиперспектрометр ВИД-ИКЗ, 2 – гиперспектрометр ВИД-ИКЗ (модифицированный), 3 – поворотное устройство, 4 – видекамера Casio Exilim F1 Pro на штативе, 5 – поворотное зеркало с изображением оптического окна реактора, 6 – перепускной объём; б) блок гиперспектрометров на поворотном устройстве

Таблица 1

Характеристика гиперспектрометра ВИД-ИКЗ

Характеристика	ВИД – ИКЗ
Спектральный диапазон, мкм	0.4 ÷ 1.0
Угловое поле, град	35
Пространственное разрешение с высоты 1 км, м	от 0.3
Число каналов	до 1000
Частота кадров, 1/с	до 70
Масса, кг	3.2
Габариты (Д × Ш × В), мм ³	425 × 230 × 84

Таблица 2

Характеристики гиперспектрометра ВИД-ИКЗ (модифицированный)

Характеристика	ВИД – ИКЗ (модифицированный)
Спектральный диапазон, мкм	0.38 ÷ 1.0
Угловое поле, град	от 2 до 18 (устанавливается программой управления)
Пространственное разрешение с высоты 1 км, м	от 0.3
Число каналов	до 500
Частота кадров, 1/с	до 600 (устанавливается программой управления) – зависит от углового поля
Масса, кг	3.2
Габариты (Д × Ш × В), мм ³	425 × 230 × 84

Гиперспектрометр (типа push broom) в один и тот же момент времени регистрирует узкую полосу на зондируемом объекте. Формирование изображения узкой полосы на зондируемом объекте производится посредством щели диафрагменного узла гиперспектрометра. Так как съем данных с фотоприемной матрицы гиперспектрометра производится с частотой кадров до 300 Гц, то, таким образом, регистрируется зависимость спектров излучения процесса горения от времени. Регистрация производится на двухмерную фотоприемную матрицу, по одной координате которой отсчитывается пространственная координата, а по другой спектральная (длина волны).

Гиперспектрометр ВИД-ИКЗ имеет лучшее спектральное разрешение, а модифицированный гиперспектрометр ВИД-ИКЗ имеет лучше пространственное и временное разрешение. Использование сразу двух приборов позволило выявить новые особенности процесса горения водорода над поверхностью платины.

На рис. 4 представлена схема гиперспектральной съемки процесса горения и взрыва и получаемые результаты. Более подробное описание процесса проведения гиперспектральной съемки можно найти в работах [14, 15]. Схема прохождения лучей в гиперспектрометре показана на рис. 4, *b* (номера объектов соответствуют номерам рис. 4, *a*). Поле зрения спектрометра обеспечивает обзор узкой полоски вдоль окна (красная линия на рис. 1). На рис. 4, *c* показаны гиперспектральные данные (гиперкуб) в псевдоцветах RGB (по горизонтали - пространственные координаты красной полосы). Поскольку по вертикали откладываются значения гиперкубов каждого кадра, то, таким образом, возникает временная координата. На рис. 4, *d* показан спектр излучения в одной из точек гиперкуба, зависящий от положения на линии съемки времени.

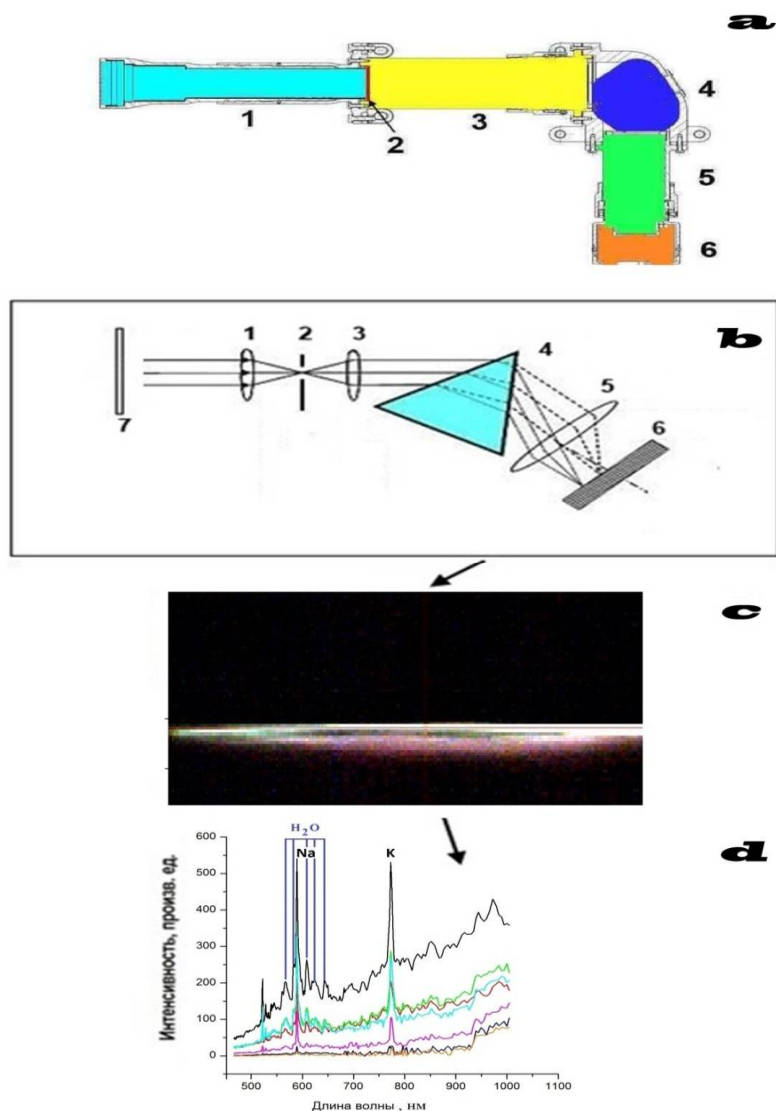


Рис. 4. *a*) конструкция гиперспектрометра модели ВИД-ИКЗ (1 – входной объектив, 2 – диафрагменный узел со щелью, 3 – коллиматор, 4 – диспергирующий элемент, 5 – проекционный объектив, 6 – фотоприемная матрица); *b*) прохождение лучей в гиперспектрометре; *c*) RGB гиперспектрального изображения процесса горения; *d*) получаемые спектры в каждом пикселе гиперкуба, зависящие от положения на линии съемки и времени

Для сравнения гиперспектрометров приведем RGB гиперспектральные изображения, регистрируемые этими приборами при горении смеси 40% H₂ – воздух, при температуре 320 С, давлении 1 атм, инициируемом проволокой Pt (рис. 5).

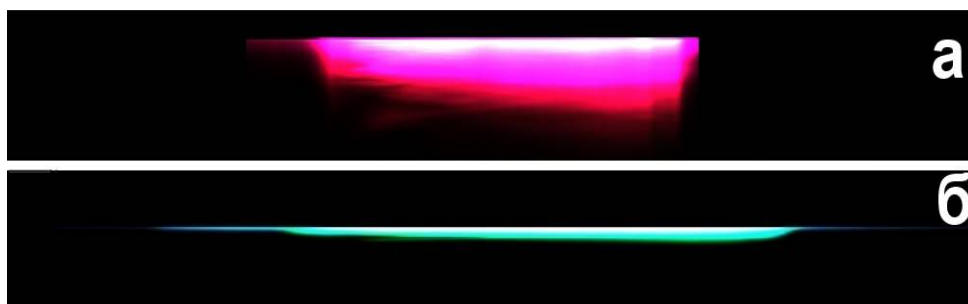


Рис. 5. Сравнение RGB гиперспектральных изображений, получаемых разными гиперспектрометрами: *a*) модифицированный ВИД-ИКЗ; *б*) гиперспектрометр ВИД-ИКЗ

Для демонстрации возможностей гиперспектрометра ВИД-ИКЗ приведем зависимости интенсивности спектров горения смеси 40% H_2 – воздух, инициированного Pt проволокой, от длины волны для разных точек (рис. 6) от положения на линии регистрации (красная линия на рис. 2, *a*) и от времени (рис. 7).

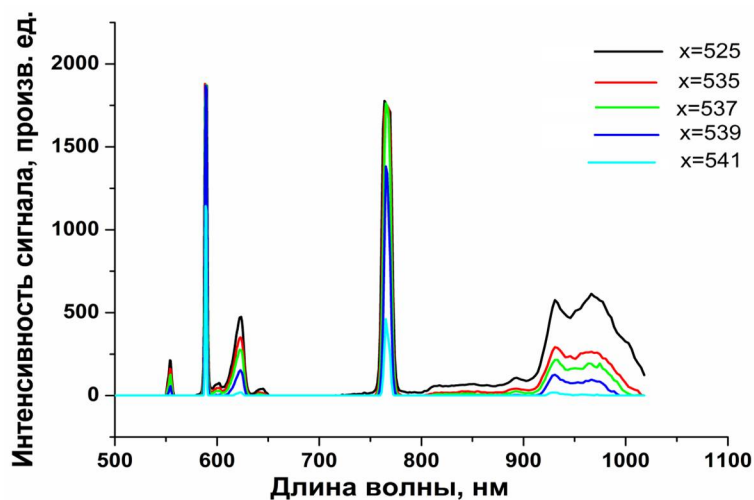


Рис. 6. Зависимость эмиссионных спектров горения смеси 40% H_2 – воздух, инициированного Pt проволокой от положения на красной линии. Начальная температура $T_0 = 320$ С, $P_0 = 1$ атм

Как указано выше, поскольку зависимость от времени для изучаемых процессов горения была достаточно плавной, а спектральное разрешение гиперспектрометра ВИД-ИКЗ было в два раза лучше, чем у модифицированного гиперспектрометра ВИД-ИКЗ, то эксперименты по изучению горения смеси 40% H_2 – воздух, 320 С, 1 атм, инициированного Pt, проводились гиперспектрометром ВИД-ИКЗ. Для установления некоторых пространственных особенностей на гиперкубе использовали модифицированный гиперспектрометр ВИД-ИКЗ.

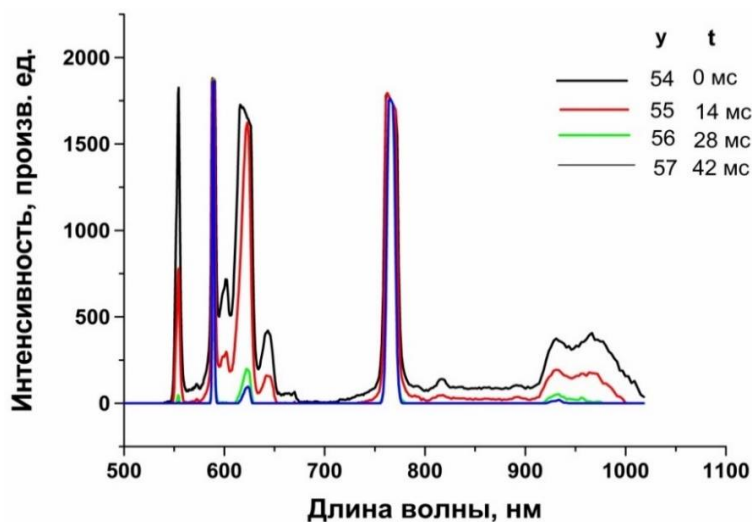


Рис. 7. Зависимость от времени спектров горения смеси 40% H_2 – воздух, инициированного Pt проволокой. $T_0 = 320$ С, $P_0 = 1$ атм

Для диагностики пылевых структур частицы, испускаемые платиновой проволокой при её нагревании в атмосферном воздухе, освещали плоским лазерным пучком (“лазерный нож”), величина перетяжки которого составляла не более 200 мкм. Использовали полупроводниковый лазер $\lambda = 532$ нм.

Схема и фотографии установки 2 приведены на рис. 8. Здесь: 1 – реактор из нержавеющей стали длиной 15 и диаметром 13 см, снабжённый оптическим окном 8; 2 – поворотное зеркало; 3 – коллиматор с держателем; 4 – спектрометр СТЭ-1 со скрещённой дисперсией; 5 – входная щель спектрометра; 6 – видеокамера SONY DCR_SR200E; 7 – выходное окно спектрометра.

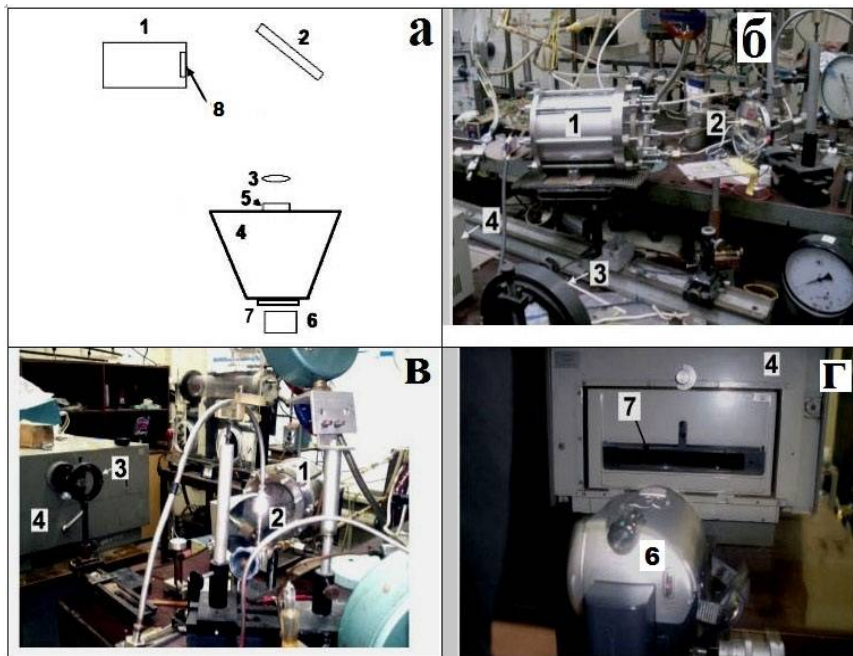


Рис. 8. Установка для регистрации спектров излучения методом 3D спектроскопии.
а) блок-схема установки; б – в) фотографии узлов установки

3. Результаты и обсуждение экспериментов

На установке 1 было исследовано пространственное развитие воспламенения смесей 40% H_2 – воздух при давлении 1 атм. Отметим, что температура воспламенения смесей H_2 -воздух при 1 атм в реакторе, содержащем Pt фольгу [3], на ~ 170 С меньше, чем в реакторе из нержавеющей стали. Обратим внимание на то, что переход через критическое условие воспламенения сопровождается существенным ростом периода задержки воспламенения τ только над каталитической поверхностью Pt; при воспламенении над нержавеющей сталью τ не превышает 0.5 с и изменяется резко в очень узком температурном интервале ~ 1 градус. Периоды задержки в 40% водородо-воздушной смеси могут достигать десятков секунд как при температуре меньше чем 260 С, так и над “свежей” поверхностью платиновой фольги. Считается, что состояние “свежей” поверхности реализуется в каждом первом эксперименте, в котором Pt не обработана предварительно активными центрами воспламенения.

На рис. 9 приведены последовательности видеоизображений развития воспламенения смеси 40% водорода с воздухом для различных условий инициирования. Как видно из рис. 9, а, гладкое однородное пламя наблюдается при воспламенении, иницированном искровым разрядом при комнатной температуре стенок реактора, в случае поверхности нержавеющей стали. Как показано на рис. 9, б, если Pt фольга помещена в реактор из нержавеющей стали, фронт пламени также почти однороден. Однако в присутствии Pt проволоки (рис. 9, в) наблюдается очаговая структура пламени. Перед воспламенением и после него Pt проволока раскаляется из-за каталитических реакций на поверхности Pt. Добавление 15% CO_2 к горючей смеси обеспечивает полное подавление очагового режима горения (рис. 9, д), при этом 15% добавка гелия практически не влияет на очаговый режим горения (рис. 9, е).

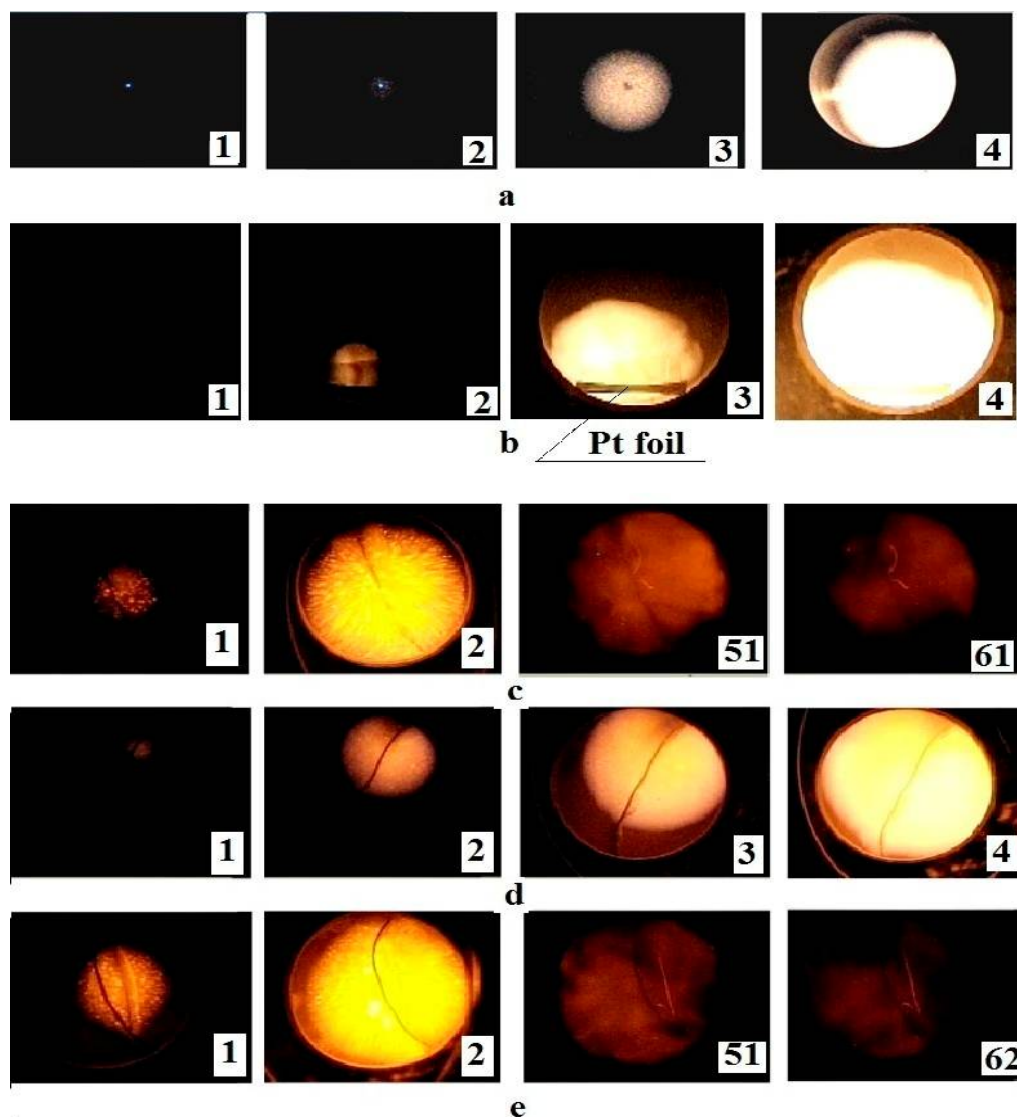


Рис. 9. Последовательности видеоизображений пространственного развития процесса горения. Цифры на кадре соответствуют последовательному номеру видео изображения:
a) воспламенение смеси 40% H_2 + 60% воздух при температуре стенок реактора 200 С, инициированное искрой; 600 кадров/с; $P=1$ атм; платина в реакторе отсутствует;
b) воспламенение смеси 40% H_2 + 60% воздух при температуре стенок реактора 247 С; Pt фольга помещена в реактор;
c) воспламенение смеси 40% H_2 + 60% воздух при температуре стенок реактора 316 С; Pt проволока помещена в реактор. Её ясно видно на кадрах 1, 61. Из этих кадров также видно, что Pt проволока раскаляется перед взрывом и после него из-за каталитических реакций на поверхности Pt;
d) воспламенение смеси 85% (40% H_2 + 60% воздух) + 15% CO_2 при температуре стенок реактора 320 С в присутствии Pt проволоки;
e) воспламенение смеси 85% (40% H_2 + 60% воздух) + 15% He при температуре стенок реактора 309 С в присутствии Pt проволоки

На рис. 10 представлены результаты качественной оценки скоростей пламен по изменению видимого радиуса сферического пламени по уравнению, приведённому в Экспериментальной части. Из рис. 9 видно, что при искровом инициировании в разбавленной углекислым газом смеси постоянная скорость пламени достигается через определенный промежуток времени, соответствующий времени формирования устойчивого фронта пламени (ФП) [16, 17]. Однако в присутствии платинового катализатора, как видно из рис. 10, постоянная скорость

пламени (в пределах ошибки эксперимента) достигается практически сразу. т.е. каталитическое действие платины приводит к резкому сокращению времени формирования устойчивого ФП. Кроме того, из этого рисунка видно, что нормальная скорость пламени в присутствии каталитической поверхности заметно выше (≈ 2.6 м/с), чем в условиях, исключающих действие катализатора (при инициировании искровым разрядом ≈ 1.9 м/с, в присутствии 15% $\text{CO}_2 \approx 1.8$ м/с) Полученные значения нормальных скоростей (без катализатора) в рамках погрешности согласуются с литературными данными [17]. С другой стороны, известно, что скорость ламинарного пламени не зависит от энергии источника инициирования, если энергия инициирования невелика (так называемое слабое инициирование [6]). Таким образом, полученный экспериментальный результат требует объяснения.

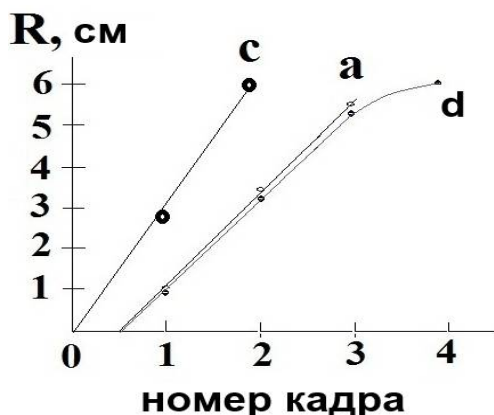


Рис. 10. Динамика увеличения радиуса R фронта ламинарного пламени, рассчитанная по увеличению видимого радиуса фронта пламени из данных рис. 9: опыты а; с; d. $P_0 = 1$ атм, 600 кадров/с

Обратимся к фактам, известным из литературы. В [2] рассмотрены некоторые экспериментальные факты, относящиеся к реакции между платиной (наиболее эффективный катализатор горения водорода и углеводородов) и кислородом при температурах до точки плавления платины. В [2] было установлено, что тонкая пленка термически нестабильного твердого оксида платины (более вероятно, диоксида платины PtO_2 , или PtO [3]) образуется в воздухе или кислороде при комнатной температуре [4] на поверхностях Pt проволоки или тонкой фольги и, с повышением температуры до приблизительно 500°C , утолщается, но при превышении этой температуры диспропорционирует с образованием металла [5]. Поэтому потеря веса платины в среде, содержащей кислород, при повышенных температурах ($470 \div 540$ С) объясняется образованием летучих оксидов платины с последующим осаждением платины на более холодных поверхностях в результате разложения оксидов. Это показано на иллюстрации (Fig.1), приведенной в [2]. На этой иллюстрации представлен платиносодержащий слой на футеровочном кирпиче CS реактора, извлечённого после продолжительной эксплуатации. Из этой иллюстрации видно, что черная оксидная пленка осаждается на более холодных краях, а кристаллическая платина осаждается на более горячей поверхности.

Это означает, что молекулы или кластеры как оксидов платины, так и металлической платины существуют в газовой фазе при температуре более 500 С. Поэтому Pt -содержащие частицы, диффундирующие в объем, содержащий горючий газ (например, в водородо-воздушную смесь), например, в процессе нагревания Pt проволоки, являются каталитическими центрами, на которых воспламенение водорода может осуществляться непосредственно в ходе распространения фронта пламени. Поэтому, при горении водорода, инициированном Pt проволокой, можно ожидать возникновения неустойчивого ФП, вызванного каталитическими центрами, распределенными в газовой фазе. Эта нестабильность должна наблюдаться в тех условиях, в которых отсутствует термодиффузионная неустойчивость (состав горючей

смеси близок к стехиометрическому [6]). Напомним, что термодиффузионная неустойчивость наблюдается в пламенах, в которых скорости передачи тепла и диффузии различаются, т.е. $Le \neq 1$ (Число Льюиса $Le = D/\alpha$, где D – коэффициент диффузии компонента, определяющего процесс горения, α – коэффициент температуропроводности). Такая нестабильность приводит, например, к очаговому характеру распространения пламен в бедных водородо-воздушных и водород - кислородных смесях. В данной же работе обнаружен и исследуется очаговый режим, не связанный с термодиффузионной неустойчивостью.

Приведенные экспериментальные данные находятся в согласии с опытным фактом [2, 4, 5], указывающим на то, что окисный слой на массивном образце Pt с меньшим отношением поверхности к объёму является более тонким, чем на Pt проволоке, для которой величина отношения поверхности к объёму, очевидно, больше, и поэтому, количество частиц Pt в объёме при нагреве массивного образца недостаточно велико, чтобы влиять на структуру фронта пламени.

Для более наглядной иллюстрации сказанному выше в следующей серии опытов исследовали поведение нагретой платиновой проволоки в окислительной атмосфере (воздухе) в различных условиях (рис. 11).

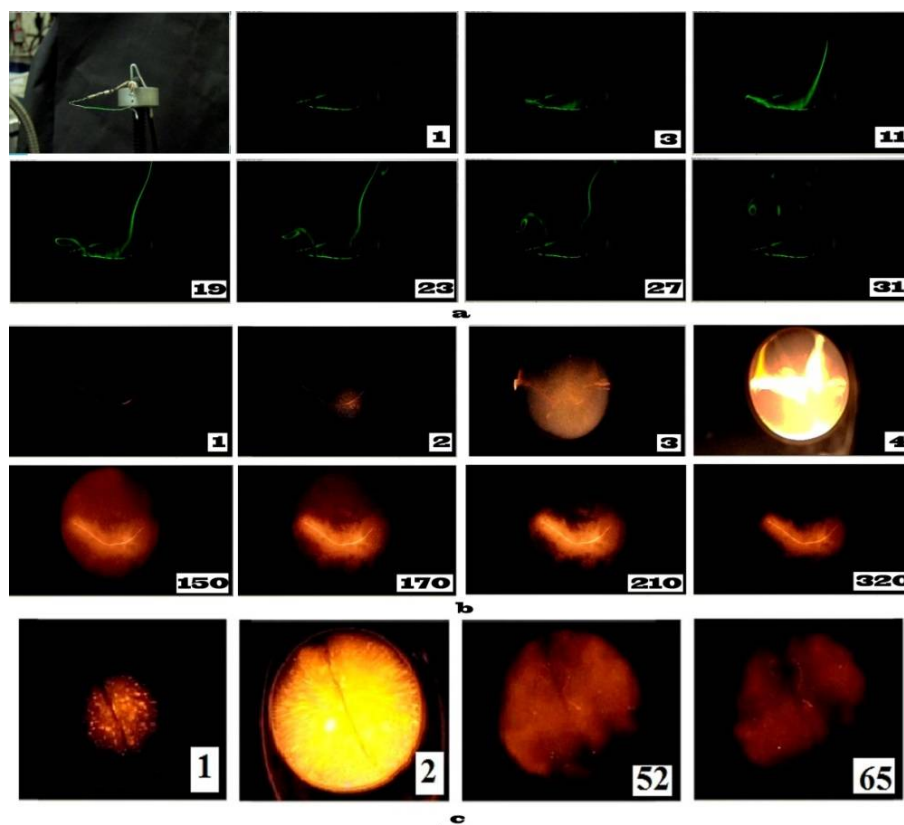


Рис. 11. Поведение нагретой платиновой проволоки в различных условиях:
a) нагревание Pt проволоки (ток 2А). Проволока подсвечена вертикальным плоским “лазерным ножом”. 60 кадров/с;
b) инициированное нагретой Pt проволокой воспламенение смеси 40 % H₂ + 60 % воздух при температуре стенок реактора 200 С;
c) воспламенение смеси 40 % H₂ + 60 % воздух при температуре стенок реактора 316 С в присутствии Pt проволоки

На рис. 11, *a* приведены результаты по визуализации процесса нагревания Pt проволоки током 2А. С этой целью проволоку подсвечивали вертикальным плоским “лазерным ножом” (см. Экспериментальную часть). Из рис. 11, *a* видно, что при нагревании с платиновой проволоки испаряются ультрадисперсные частицы, представляющие собой согласно литератур-

ным данным [2–5] оксид платины. Поскольку регистрация испарения оксида платины с проволоки осуществляется со скоростью 60 кадров в секунду, то, очевидно, что в опыте по инициированию воспламенения водорода Pt проволокой в нагретом реакторе, за время периода задержки, составлявшего в наших условиях $3 \div 70$ с, ультрадисперсный оксид платины может распространиться до воспламенения по всему объёму реактора.

В “холодном” реакторе (рис. 11, *b*), т.е. при инициировании воспламенения смеси 40 % H_2 + 60 % воздух нагреванием Pt проволоки при температуре стенок реактора 200 С оксид платины до воспламенения не успевает равномерно распределиться по реактору, поскольку время задержки термического воспламенения составляет уже сотые доли секунды. В связи с этим в данных условиях очаговый режим горения практически не проявляется в той мере как в нагретом реакторе (сравни рис. 11, *b* и рис. 11, *c*).

Вопрос о механизме участия ультрадисперсных частиц Pt в горении, а также об установлении особенностей горения водорода в присутствии платины, решался экспериментально с использованием 4D спектроскопии, позволяющей регистрировать оптические спектры излучения из заданной точки пространства на установке 1, а также обычной 3D спектроскопии на установке 2. Гиперспектральные RGB изображения исследованных горючих смесей: 40 % водород + воздух при инициировании искровым разрядом [15], 40 % водород + воздух при инициировании платиновой проволокой представлены на рис. 12, *a, б*. На рис. 12, *a, б* ось *x* соответствует красной линии на рис. 2, *a*, а ось *y* соответствует зависимости процесса горения от времени. Каждая линия *y* соответствует одному кадру накопления информации на фотоприемной матрице гиперспектрометра (300 кадров/с).

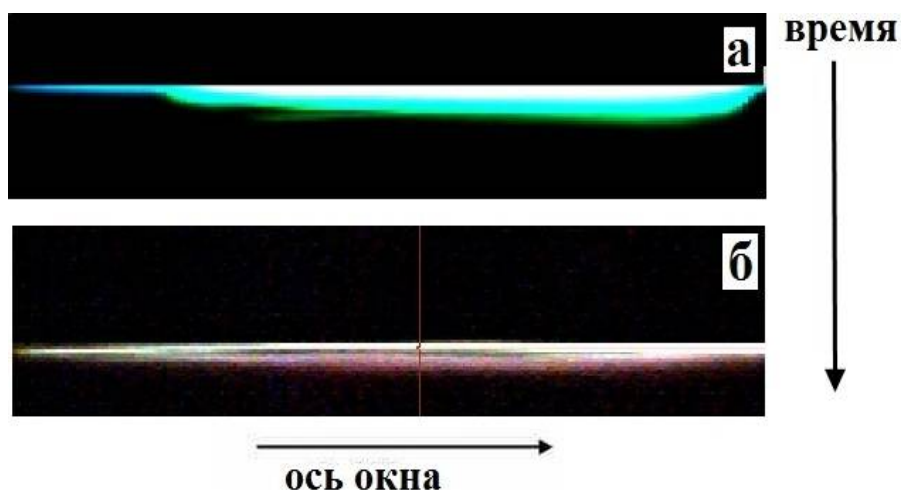


Рис. 12. Гиперспектральные RGB изображения: *a*) горения 40% водорода в воздухе, инициированного платиновой проволокой; *б*) горения 40% водорода в воздухе, инициированного искровым разрядом

На рис. 13, *a* приведено сравнение оптических спектров излучения водородного пламени, инициированного платиновой проволокой и зарегистрированного вдоль вертикальной линии по диаметру оптического окна (см. красная линия, рис. 2, *a*), и искровым разрядом. Укажем предварительно, что пламя водорода при низких давлениях практически невидимо, поскольку его излучение обусловлено преимущественно излучением гидроксильных радикалов $OH A^2\Sigma - X^2\Pi$ в ультрафиолетовой области при 306 нм [18].

Обращают на себя внимание особенности спектра пламени (рис. 13, *a, б*) в видимой области, а именно система эмиссионных полос в области $570 \div 650$ нм, которая делает водородное пламя видимым при повышенных давлениях, наряду с линиями атомов натрия (581 нм) и калия (755 нм), присущими всем горячим пламёнам [18] и в данном случае излучаемыми из области, заполненной продуктами горения. В [15] нами было показано, что полосы в области 600 нм в водородном пламени согласно данным [18, 19] относятся к излучению паров воды.

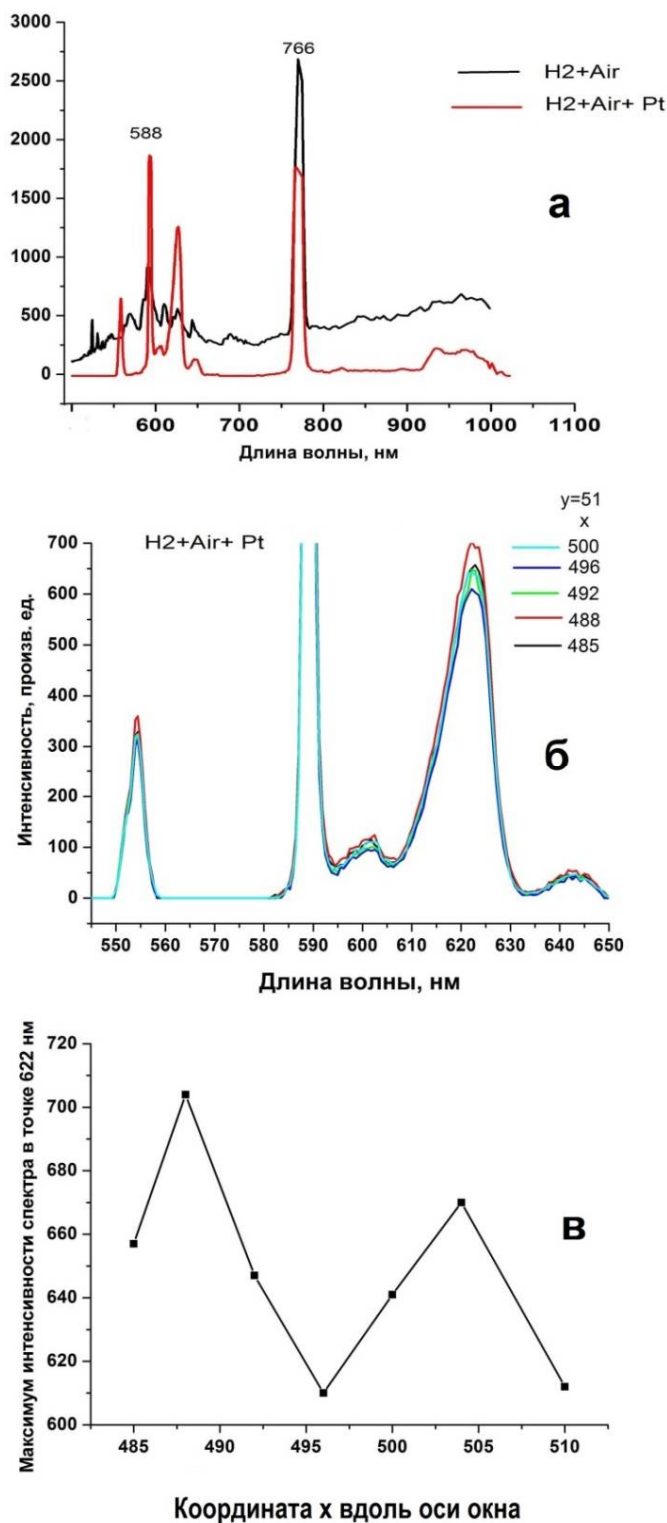


Рис. 13. *а*) сравнение спектров горения водорода, инициированного искровым разрядом. 40% H₂ – воздух, 20 С, 1 атм (чёрная кривая) и инициированного платиновой проволокой. 40% H₂ – воздух, 320 С, 1 атм (красная кривая); *б*) спектры горения смеси 40% H₂ – воздух, 320 С, 1 атм в интервале 550 ÷ 650 нм, зарегистрированные после инициирования платиновой проволокой, развёрнутые в момент, соответствующий кадру 2 на рис. 5, *с*, вдоль вертикальной оси *x* реактора (красная линия на рис. 2, *а*); *в*) зависимость максимального значения интенсивности спектра для длины волны 622 нм от координаты *x* вдоль вертикальной оси реактора

Полосы рис. 13, *a* (чёрная кривая, см. также рис. 4, *d*) согласно таблице из работы [18], приведенной на стр. 16 работы [15], отнесены к парам воды, которые представляют собой продукт реакции окисления водорода. Таким образом, наблюдаемые спектральные линии принадлежат только продуктам реакции.

Из рис. 13, *b* и 13, *в*, на которых представлены спектры горения смеси 40% H_2 – воздух, ($T_0=320\text{ C}$, $P_0=1\text{ атм}$) в интервале $550 \div 650\text{ нм}$, зарегистрированные после инициирования платиновой проволокой, развернутые вдоль вертикальной оси x реактора, и зависимость максимального значения интенсивности спектра для длины волны 622 нм от координаты x вдоль вертикальной оси реактора, видно, что в выбранный момент времени регистрируется два максимума при $x=488$ и $x=503$ вдоль оси x , расположенные между пространственными координатами с относительными значениями 485 и 510. Это означает, что горение в пространстве неоднородно, иначе интенсивности спектральных линий изменялись бы плавно в сторону уменьшения или увеличения координаты; т.е. методом 4D спектроскопии удаётся регистрировать очаги горения, как это было сделано выше методом скоростной киносъёмки (рис. 9, *c*, *e*; рис. 11, *c*).

У экспериментатора может возникнуть вопрос, не связаны ли наблюдаемые максимумы на рис. 13, *в* с различными шумами, а именно с шумом считывания, темновым шумом, ошибкой квантования или дробовым эффектом. Среди этих проблем наиболее важен дробовой эффект, так как он в нашем случае превосходит остальные шумы по интенсивности на порядки. Однако, специальными опытами было показано, что дробовой эффект не оказывает существенного влияния на особенности поведения спектров, представленные на рис. 13, *в*. Первичные данные приведены на рис. 14.

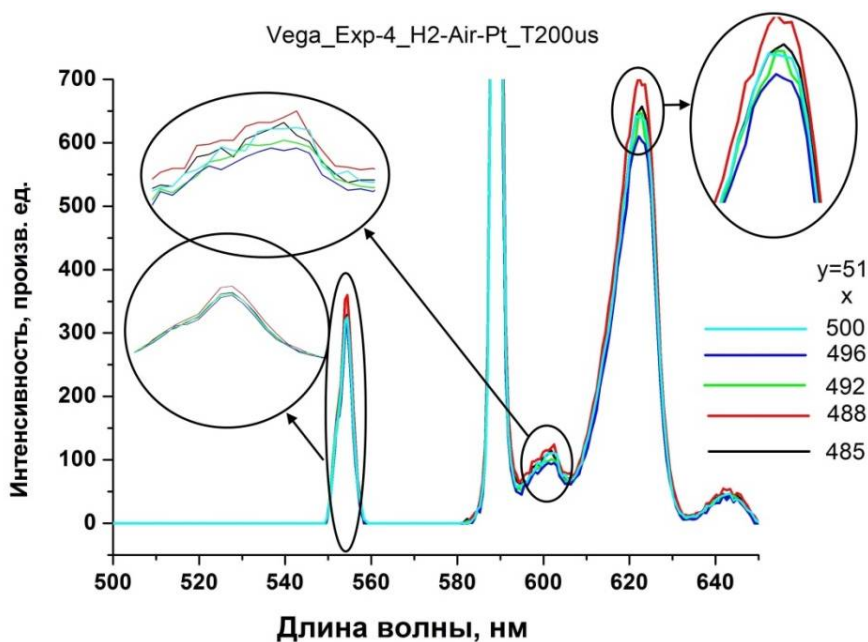


Рис. 14. Зависимости интенсивности свечения горения смеси 40% H_2 – 60% воздух в интервале $550 \div 650\text{ нм}$, зарегистрированные после инициирования платиновой проволокой, $T_0=320\text{ C}$, $P_0=1\text{ атм}$

Изложенное выше подтверждается тем, что неоднородности свечения, обусловленные каталитической неустойчивостью ФП, регистрируются не только методом скоростной киносъёмки (см. рис. 9, *c*), но и гиперспектрометром (тот же опыт, рис. 15) непосредственно на гиперкубе. Действительно, из рис. 15 видно, что при измерении модифицированным гиперспектрометром ВИД-ИКЗ на гиперкубе горения смеси 40% H_2 – воздух ($T_0=320\text{ C}$, $P_0=1\text{ атм}$) регистрируются светлые пятна (горячие точки), соответствующие очагам горения, наблюдаемым на рис. 9, *c*; 9, *e*; 11, *c*.



Рис. 15. Гиперспектральное RGB изображение горения смеси 40 % H_2 – воздух, инициированного платиновой проволокой, полученный при использовании модифицированного гиперспектрометра ВИД-ИКЗ, $T_0=320$ С, $P_0=1$ атм, спектральный интервал $550 \div 650$ нм

Основная особенность этих “горячих точек” заключается в том, что спектры излучения горения вдоль и поперек этих точек в зависимости как от координаты y , так и от x (времени) ведут себя не симбатно и имеют максимум внутри этой точки. На рис. 16 показаны спектры вдоль одной из этих точек (точка 1 на рис. 15) для различных значений x (вдоль красной линии рис. 2, a).

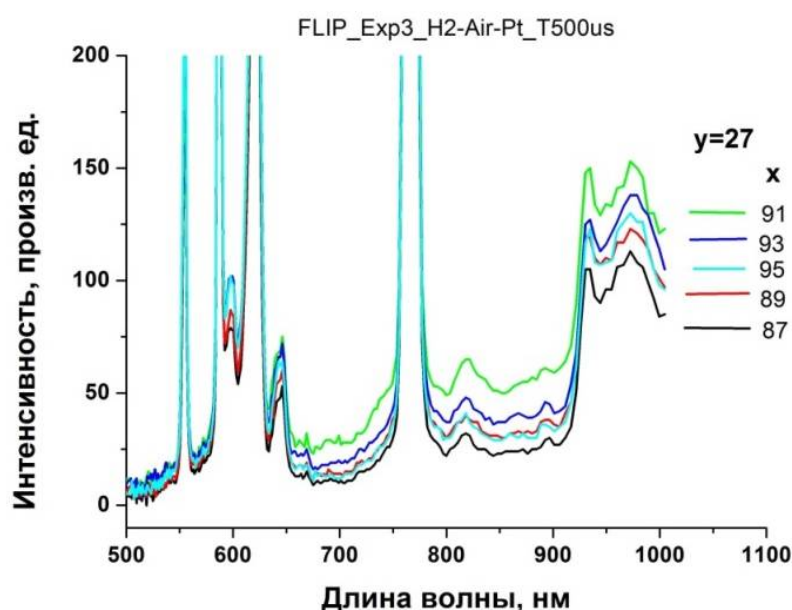


Рис. 16. Зависимость интенсивности спектров излучения горения для различных значений x (вдоль красной линии рис. 2, a) для точки 1 (рис. 15)

На рис. 17 представлена зависимость положения максимума спектра для длины волны 972 нм от координаты x для точки 1 (рис. 15).

На рис. 18 показаны спектры поперек точки 1 для различных значений y (времени).

На рис. 19 показана зависимость максимума интенсивности для линии 972 нм (см. рис. 18) точки 1 (см. рис. 15) от y (времени).

Как видно из рис. 17 и 19 интенсивности спектров для этих точек ведут себя не симбатно. Интересно отметить, что эти точки смещаются вдоль оси x в зависимости от времени регистрации, т.е. как очаги, которые изменяют свое положение на видеокдрах рис. 9, c ; 9, e ; 11, c .

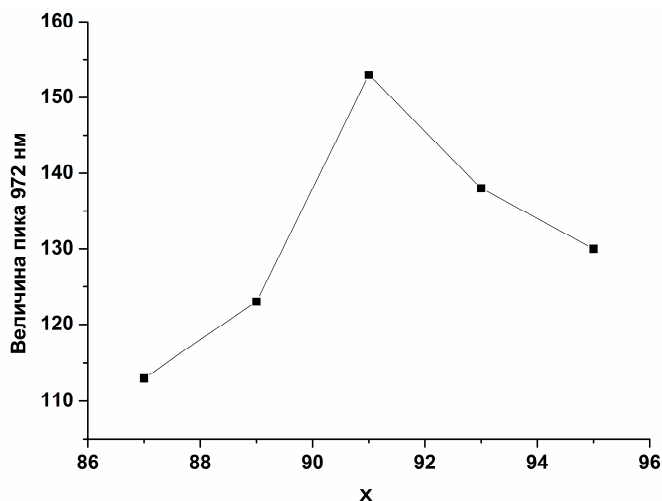


Рис. 17. Зависимость положения максимума спектра для длины волны 972 нм от координаты x для точки 1 (см. рис. 15)

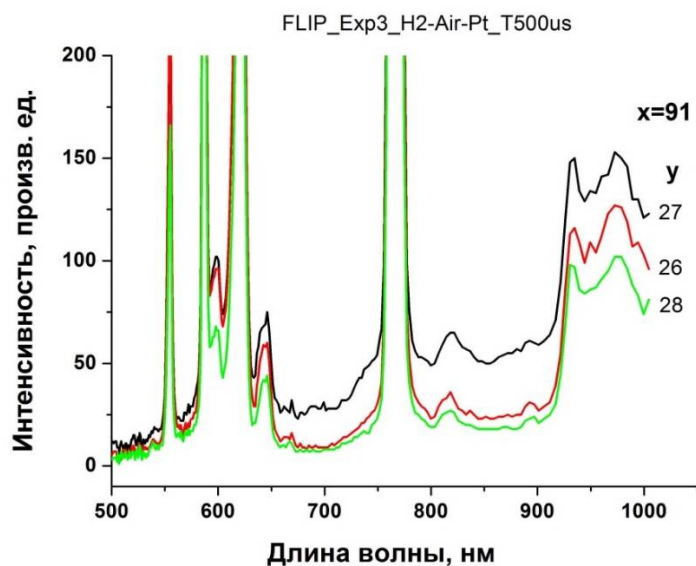


Рис. 18. Зависимость спектров излучения горения от y (время) для точки 1 (см. рис. 15)

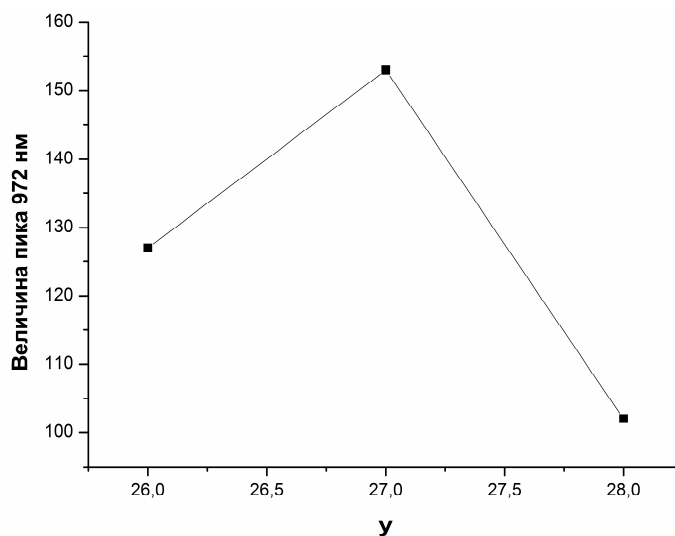


Рис. 19. Зависимость максимума интенсивности для линии 972 нм (рис. 17) точки 1 (см. рис. 15) от y (времени)

Из полученных данных следует также важный вывод, что спектр излучения очагов близок к спектру излучения серого тела (максимумы интенсивности в пространстве наблюдаются одновременно в разных участках исследуемого спектрального интервала), то есть излучение точек (очагов) действительно соответствует свечению раскаленных частиц катализатора.

Остановимся на особенности эмиссионного спектра горения водорода в нагретом реакторе в присутствии платиновой проволоки. Из рис. 13, *a* (сравните, также, с рис. 4, *d* и 13, *b*) видно, что в этом случае в спектре излучения водородного пламени появляется дополнительная полоса 552 нм. Согласно литературным данным, природа возникновения излучения на этой длине волны до сих пор не установлена. Указанная полоса в эмиссионном спектре наблюдается при интенсивном горении богатых смесей промышленных углеводородов, т.е. в присутствии частиц сажи [20], а также при горении метана в присутствии нагретой угольной пыли (см. рис. 14, *a*). Очевидно, что в обоих перечисленных случаях ни водород, ни платина в процессе горения не участвуют. Поэтому для настоящей работы было принципиально выяснить, связан ли источник излучения на длине волны 552 нм с испарением оксида платины с нагретой платиновой поверхности.

С этой целью на установке 2 в реактор 1 помещали цилиндрическую печь диаметром 6 см и длиной 3 см. В её внутреннее отверстие помещали прессованную таблетку угля (антрацит, ГОСТ 25543-88б, частицы средним диаметром 55 мкм), нагревали 3 минуты до 400 С и напускали стехиометрическую смесь природного газа с кислородом до 150 мм рт.ст. Воспламенение инициировали искровым разрядом. Спектр излучения, зарегистрированный с помощью 3D спектроскопии, приведён на рис. 20, *a*. Как видно из рис. 20, *a*, в этом спектре отчётливо наблюдается полоса 552 нм, но, как указано выше, для наблюдения этой полосы нужен в качестве горючего углеводород, а также нагретый угольный порошок. В следующем опыте условия остались теми же, только метан заменили на водород. При этом полоса 552 нм в спектре сохранилась. В отсутствие угольного порошка в чистом (промытом этанолом) реакторе эта полоса уже не наблюдалась (сравните рис. 4, *d* и 13, *b*) как при инициировании воспламенения искровым разрядом, так и нагретой платиновой проволокой. Таким образом, способ инициирования воспламенения не связан с возникновением данной излучательной полосы.

Это привело нас к выводу, что опыты при комнатной температуре и в нагретом реакторе отличаются методически присутствием алюминиевого кольца для предотвращения циркуляции газа в нагреваемом реакторе (см. Экспериментальную часть).

Поэтому в “холодный” реактор была введена тонкая алюминиевая фольга, которой покрыли внутренние стенки реактора. Инициирование осуществляли нагретой платиновой проволокой. Результат эксперимента приведён на рис. 20, *b*, а результат его цифровой обработки с помощью программы Nesperus 3.0 приведены на рис. 20, *c*. Из рис. 20, *b* видно, что при воспламенении смеси 40 % H_2 – воздух удаётся наблюдать полосу 552 нм. Отметим, что возникновение линий меди (515, 521, 529, 532 нм [21]) связано с тем, что платиновая проволока была прикреплена к медным электродам, которые разогревались в местах крепления.

Таким образом, возникновение эмиссии на длине волны 552 нм с большой вероятностью обусловлено излучением примесей металлов, содержащихся в алюминии. Возбуждение атомов металла осуществляется при рекомбинации атомов и радикалов, возникающих в процессе горения на горячей поверхности алюминия (температура пламени смеси 40 % H_2 – воздух составляет 2200 С [22]) с выделением значительного количества энергии. Например, известно, что платиновая проволока, помещённая на расстоянии 7 см от ВЧ разряда, может даже расплавиться за счёт энергии, выделяющейся при рекомбинации атомов кислорода на поверхности ($2O \rightarrow O_2 + 116.4$ ккал/моль) [23]. Эта энергия соответствует ультрафиолетовому излучению на длине волны около 270 нм.

Источниками же излучения на длине волны 552 нм могут быть примеси атомов щелочноземельных металлов в промышленном алюминии, который содержит Fe, Cu, Mn, Mg, Cr,

Ni [24] и следовые количества щелочных и щелочноземельных металлов, в частности, Ca [25]. Как показано в [26], излучение при 552 нм могут обеспечить возбуждённые молекулы CaOH и CuOH (calcium monohydroxide, copper monohydroxide). Поскольку порошки угля содержат большое количество неорганических примесей, в том числе металлов и их солей [27], полоса 552 нм при горении угля имеет, очевидно, то же происхождение.

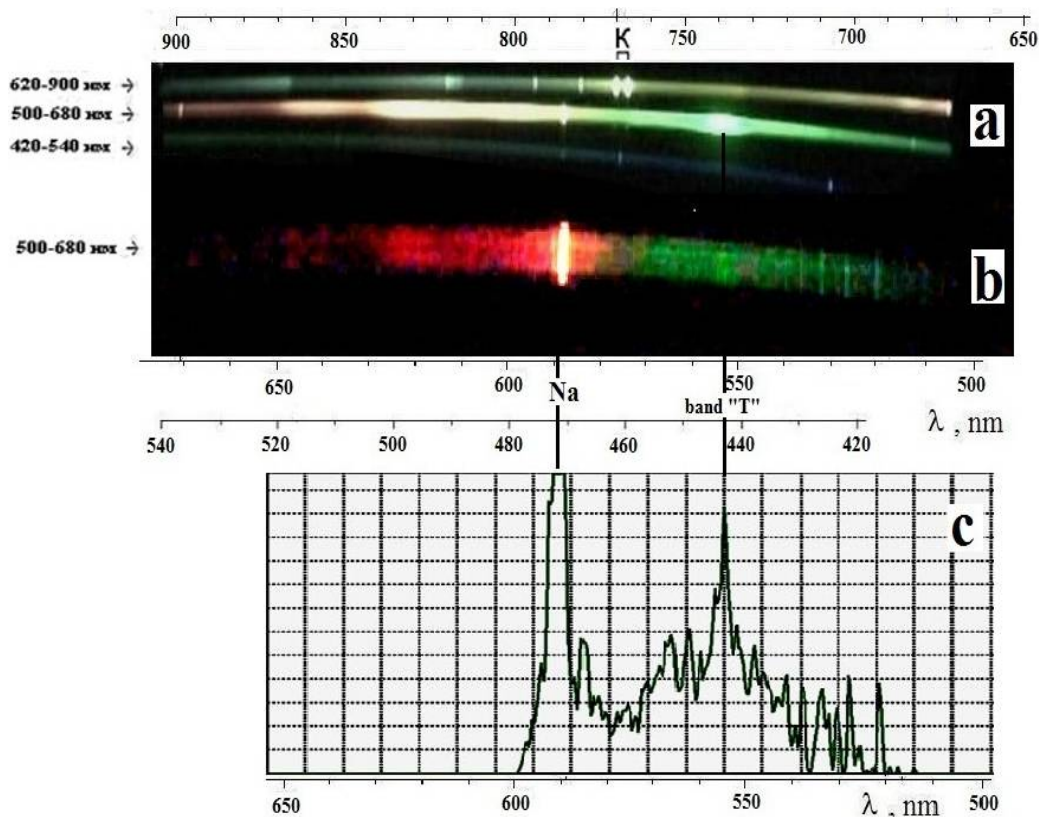


Рис. 20. *a*) оптический спектр излучения при горении стехиометрической смеси метана в кислороде в присутствии нагретой до 400 С угольной пыли. $P = 150$ мм рт.ст.; *b*) оптический спектр горения водорода в воздухе при иницировании нагретой платиновой проволокой в присутствии тонкой (0.1 мм) алюминиевой фольги, покрывающей стенки реактора. $P = 1$ атм, начальная температура 20 С; *c*) спектр *b* после обработки с использованием программного пакета Hesperus 3.0

Полученный результат означает также, что введение платины в пламя окисления водорода не приводит к изменениям в видимом спектре излучения этого пламени по сравнению с иницированием электрическим разрядом. Роль платины, таким образом, определяется процессами испарения и разложения оксида Pt, обладающего каталитическими свойствами, как и сама платина. С этими процессами непосредственно связан обнаруженный в настоящей работе очаговый режим для иницированного Pt горения смеси 40 % H_2 с воздухом – состава, близкого к стехиометрическому. Таким образом, в соответствии со сказанным выше, в течение периода задержки воспламенения в газовой фазе образуются молекулы или кластеры оксида Pt и платины при температуре платиновой проволоки в горючем газе выше 5000 С. Pt-содержащие ультрадисперсные частицы, диффундирующие в реакционный объём, действуют как каталитические центры, на которых осуществляется окисление водорода, что приводит к сильному разогреву этих частиц. На видеосъемке и при регистрации методом 4D спектроскопии эти раскалённые частицы воспринимаются как очаги пламени и, по существу, являются такими очагами, в области которых горение протекает наиболее интенсивно. Укажем при этом, что скорость диффузии каталитических частиц в газе должна определять воз-

возможность реализации очагового горения. Это действительно наблюдается на опыте. Например, в присутствии 15 % CO_2 скорость диффузии каталитических частиц уменьшается, эти частицы “не успевают” за распространяющимся фронтом горения (см. рис. 9, *d*) и очаговый режим горения не регистрируется. С другой стороны, добавка 15 % лёгкого He (см. рис. 9, *e*), не приводит к исчезновению режима очагового горения.

Перейдём к анализу температурных зависимостей времён задержки воспламенения при горении водорода в присутствии платиновой поверхности в нагретом реакторе. Время задержки воспламенения τ является одной из самых важных макрокинетических характеристик цепочно-теплового воспламенения, которая может быть измерена относительно простыми способами.

При этом важным опытным фактом является то, что согласно [26, 28], в ударной трубе и в машине быстрого сжатия тепловое воспламенение имеет очаговый характер. Нами также недавно показано [3, 7], что воспламенение смесей водорода и н-пентана с воздухом в перепускной установке при общем давлении $0.6 \div 2$ атм начинается с появления первичного очага на наиболее химически активном участке поверхности; таким образом, тепловое воспламенение включает стадии прогрева, очагового воспламенения и распространения пламени. Это означает, что очаговое воспламенение является правилом, а не исключением, т.е. “самовоспламенение” как процесс, протекающий одновременно во всём объёме реактора, видимо, не реализуется в принципе.

На рис. 21 представлена температурная зависимость времён задержки воспламенения для смеси 40 % H_2 и воздуха в реакторе в присутствии и в отсутствие потока газа (см. рис. 20) над каталитической поверхностью (Pt фольга или Pt проволока) в координатах Аррениуса. Как видно из рис. 21, эффективная энергия активации E является практически одной и той же величиной и для Pt фольги и для Pt проволоки, как при наличии, так и в отсутствие потока газа.

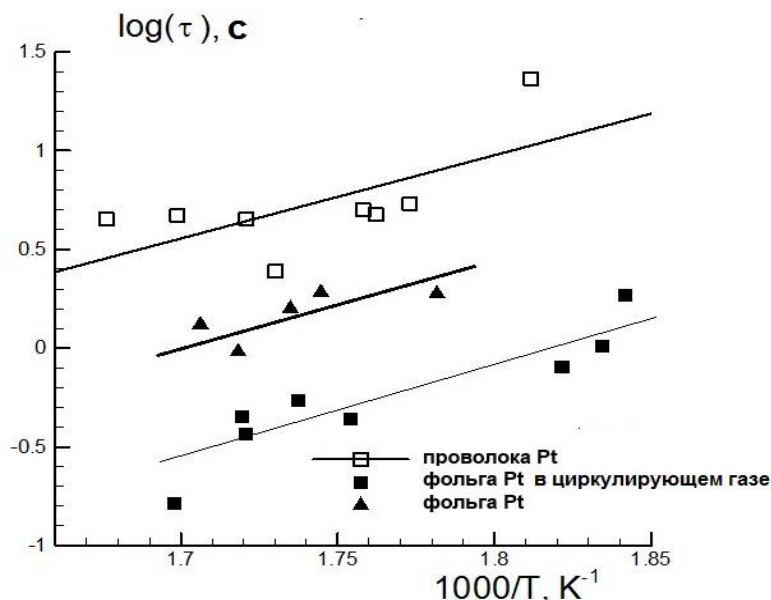


Рис. 21. Температурная зависимость времён задержки термического воспламенения для смеси 40 % H_2 с воздухом в реакторе перепускной установки в присутствии и в отсутствие потока газа при давлении 1 атм. Чёрные треугольники – воспламенение, инициированное платиновой фольгой, покоящийся газ; черные квадраты – воспламенение, инициированное платиновой фольгой, циркулирующий газ; пустые квадраты – воспламенение, инициированное платиновой проволокой, покоящийся газ

Экспериментальное значение E составляет 19 ± 3 ккал/моль и близко к величине константы скорости реакции разветвления горения водорода $H + O_2 \rightarrow OH + O$ (16.7 ккал/моль [22, 29]). Это означает, что величина задержки воспламенения при инициировании горения водорода поверхностью платины определяется наиболее медленной стадией кинетического механизма, а именно реакцией разветвления – самой медленной стадией в последовательности реакций, приводящих к распространению пламени. Действительно, величина периода задержки для начальной стадии процесса горения $\tau = 1/\phi$ [22, 30], где ϕ – так называемый фактор разветвления, в который в качестве сомножителя входит величина константы скорости реакции разветвления в случае реакции окисления водорода.

Как известно [22], координата точки пересечения прямых линий с осью ординат на рис. 21 приблизительно обратно пропорциональна частоте активных соударений. Поскольку величина поверхности Pt проволоки меньше, чем Pt фольги, то частота соударений с поверхностью меньше для Pt проволоки. Кроме того, частота столкновений для Pt фольги в неподвижном газе меньше, чем для той же самой фольги в циркулирующем газе. Сказанное иллюстрирует рис. 21.

4. Выводы

Обнаружен очаговый режим горения 40 %-й смеси водород – воздух в присутствии платиновой проволоки и фольги в интервале $270 \div 350$ С при атмосферном давлении. С помощью методов 4D оптической спектроскопии, позволяющей регистрировать интенсивность оптического спектра одновременно в зависимости от длины волны, времени и координаты, и цветной скоростной киносъемки впервые экспериментально обнаружены очаги горения, вызванные каталитической неустойчивостью. Установлено, что очаговый режим определяется каталитическим горением водорода на Pt-содержащих частицах, образующихся при разложении неустойчивого оксида платины в газовой фазе. В течение периода задержки воспламенения при температуре платиновой проволоки в горючем газе выше 5000 С в газовой фазе образуются молекулы или кластеры оксида Pt и платины. Pt-содержащие ультрадисперсные частицы, диффундирующие в реакционный объём, действуют как каталитические центры, на которых осуществляется окисление водорода, что приводит к сильному разогреву этих частиц. На видеосъемке эти раскалённые частицы воспринимаются как очаги пламени и, по существу, являются такими очагами, в области которых горение протекает наиболее интенсивно. Показано, что температурная зависимость задержек воспламенения водорода на платиновой проволоке и фольге как в неподвижном, так и во вращающемся газе соответствует энергии активации 19 ± 3 ккал/моль, близкой к энергии активации разветвления реакционных цепей окисления водорода. Установлено примесное происхождение излучательной полосы 552 нм, часто регистрируемой при горении газовых и пылегазовых смесей.

Полученные результаты представляют непосредственную важность для развития технологии каталитически стабилизированного горения (Catalytic Stabilization, CS) и разработки катализаторов с повышенной активностью. Результаты важны также для верификации теоретических представлений о распространении пылегазовых пламен.

Литература

1. C. Appel, J. Mantsaras, R. Schaeren, R. Bombach, and A. Inauen, Catalytic combustion of hydrogen – air mixtures over platinum: validation of hetero-homogeneous reaction schemes, 2004, Clean Air, 5, pp. 21–44.
2. J.C. Chaston, Reaction of Oxygen with the Platinum Metals. The oxidation of platinum, Platinum Metals Rev., 1964, 8, (2), pp. 50–54
3. Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Kirill Ya. Troshin, Victor I. Chernysh and Georgii I. Tsvetkov, Investigation into spontaneous ignition of hydrogen–air mixtures in a heated reactor at atmospheric pressure by high-speed cinematography, Mendeleev Commun., 2012, 22, pp. 222–224.

4. Perry, D.L. (1995). Handbook of Inorganic Compounds. CRC Press. Pp. 296–298. ISBN 0-8493-8671-3.
5. Lagowski, J.J., ed. (2004). Chemistry Foundations and Applications 3. Thomson Gale. Pp. 267–268. ISBN 0-02-865724-1.
6. Ya.B. Zel'dovich, G.I. Barenblatt, V.B. Librovich and G.M. Machviladze, *Matematicheskaya teoriya goreniya i vzryva* (Mathematical Theory of Combustion and Explosion), Nauka, Moscow, 1980 (in Russian).
7. A.A. Borisov, N.M. Rubtsov, G.I. Skachkov, K.Ya. Troshin, Gas Phase Spontaneous Ignition of Hydrocarbons, 2012, *Khimicheskaya Fizika*, 2012, 31, N8, 30–36. [Engl. transl. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 6, 517].
8. A.A. Borisov, V.G. Knorre, E.L. Kudrjashova and K.Ya. Troshin, *Khim.Fiz.*, 1998, 17, 80 [Chem. Phys. Rep. (Engl. Transl.), 1998, 17, 105].
9. Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Kirill Ya. Troshin,* Georgii I. Tsvetkov and Victor I. Chernysh, High-speed colour cinematography of the spontaneous ignition of propane–air and n-pentane–air mixtures, *Mendeleev Commun.*, 2011, 21, pp. 31–33.
10. Ahmed E.E. Khalil and Ashwani K. Gupta, Dual Injection distributed Combustion for Gas Turbine application, *J. Energy Resources Technol.*, 2013, 136, 011601.
11. Ahmed E.E. Khalil, Ashwani K. Gupta, Kenneth M. Bryden and Sang C. Lee, Mixture preparation effects on distributed Combustion for Gas Turbine application, *J. Energy Resources Technol.*, 2012, 134, 032201.
12. Калинин А.П., Орлов А.Г., Родионов А.И., Трошин К.Я., Демонстрация возможности изучения процессов горения и взрыва с помощью дистанционного гиперспектрального зондирования.// Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2009. Т. 8. <http://chemphys.edu.ru/issues/2009-8/articles/202/>
13. Виноградов А.Н., Егоров В.В., Калинин А.П., Мельникова Е.М., Родионов А.И., Родионов И.Д. Линейка гиперспектральных сенсоров оптического диапазона Препринт ИКИ РАН Пр-2176, 2015. 16 с.
14. Рубцов Н.М., Виноградов А.Н., Калинин А.П., Родионов А.И., Трошин К.Я., Цветков Г.И., Установление закономерностей распространения неустойчивого фронта пламени методами оптической 3D спектроскопии и цветной скоростной киносъемки, ИПМ им. А.Ю. Ишлинского РАН, Препринт № 1097, 2015.
15. Рубцов Н.М., Виноградов А.Н., Калинин А.П., Родионов А.И., Родионов И.Д., Трошин К.Я., Цветков Г.И., Черныш В.И. Использование метода гиперспектральной съемки и цветной скоростной киносъемки для изучения горения в нестационарных и неустойчивых режимах //Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2016. Т.17, вып.1. <http://chemphys.edu.ru/issues/2016-17-1/articles/597/>
16. Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, Kirill Ya. Troshin, Victor I. Chernysh and Georgii I. Tsvetkov, Initiation and propagation of laminar spherical flames at atmospheric pressure, *Mendeleev Commun.*, 2011, 21, pp. 218–220.
17. Pierse, R., Gaydon, A., *The identification of molecular spectra*, 1941, N.-Y., London, Acad. Press, 240 P.
18. T. Icitaga, Emission spectrum of the oxy-hydrogen flame and its reaction mechanism. (1) Formation of the Activated Water Molecule in Higher Vibrational States. *The Review of Physical Chemistry of Japan* Vol. 13f, No. 2 (1939), pp. 96–107.
19. P. Stamatoglou, Spectral Analysis of Flame Emission for Optimization Of Combustion Devices on Marine Vessels, Master of Science Thesis, Department of Physics, Lund University, Kockumation Group, Malmö(Sweden), May 2014.
20. NIST Atomic Spectra Database http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html
21. B. Lewis, G. Von Elbe, *Combustion, Explosions and Flame in Gases*, New York, London.: Acad. Press, 1987, 566 P.
22. Мальцев В.М., Мальцев М.И., Кашпоров Л.Я. Основные характеристики горения, М.: Химия, 1977, 320 с.
23. H. Hamoushe, Trace element analysis in aluminium alloys, Alcan International Limited, Quebec, Canada, <http://www.riotintoalcan.com/ENG/media/76.asp>
24. Конструкционные материалы, п/р Б.И. Арзамасова, М.: Машиностроение, 1990, 360 С.

25. W. Meyerriecks and K.L. Kosanke, Color Values and Spectra of the Principal Emitters in Colored Flames, *Journal of Pyrotechnics*, 2003, No. 18, pp. 720–731.
26. S.G. Saytzev and R.I. Soloukhin, "Proceedings of the 8th symposium (International) on combustion," in California Institute of Technology Pasadena, California, (The Combust. Inst., Pittsburgh, PA), 1962, p. 2771.
27. R.K. Eckhoff, *Dust Explosions in the Process Industries*, 2nd edn., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997.
28. J.C. Livengood and W.A. Leary, "Autoignition by rapid compression," *Industrial and Engin. Chem.*, 1951, 43, 2797.
29. T.C. Germann, W. H. Miller, Quantum mechanical pressure dependent reaction and recombination rates for $\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$, *J. Phys. Chem. A*: 1997, V.101, pp. 6358–6367.
30. Франк-Каменецкий Д.А., *Диффузия и теплопередача в химической кинетике*. Изд-во "Наука", 1967, 489 с.

Статья поступила в редакцию 14 марта 2016 г.