

УДК 541.124.7+541.126

ЗАВИСИМОСТИ ХАРАКТЕРИСТИК РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ ОТ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ЧАСТИЦ

© 2023 г. В. В. Азатыян¹, *, В. М. Прокопенко², Э. Е. Сон³, С. К. Абрамов²

¹ФГУ Научно-исследовательский институт системных исследований РАН, Москва, Россия

²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия

³Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: vuylenazatyayn@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.12.2021 г.

После доработки 17.03.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

На примере модельной реакции горения водорода с кислородом показано, что скорость распространения пламени, его тепловой режим и условия перехода во взрыв находятся в сильной зависимости от скорости гетерогенных реакций свободных атомов и радикалов. Наблюдается корреляция между эффективностью гетерогенного обрыва реакционных цепей и скоростью распространения пламени. Реакции атомов и радикалов на поверхности во многом определяют также градиенты концентраций и температуры в пламени. Обнаружено сильное воздействие пламени на химические свойства поверхности и на ее роль в горении.

DOI: 10.31857/S0040364423010143

ВВЕДЕНИЕ

Распространение пламени, переходящее в определенных условиях во взрыв и в детонацию, является одним из основных режимов газозафазного горения. Несмотря на большое значение этого явления для практики и теории, такие важные его особенности, как критические условия реализации и зависимость от свойств стенок реактора, до недавнего времени не находили объяснения. Считалось общепринятым, что роль реакционных цепей в горении существенна только при крайне низких давлениях, при которых саморазогрев практически отсутствует. Роль реакционных цепей в горении, сопровождающемся заметным саморазогревом, в известных авторам отечественных и зарубежных монографиях, статьях и энциклопедиях игнорировалась и даже отрицалась (см., например, [1–14]). Горение в таких условиях представлялось результатом только повышения температуры, вызванного тепловыделением. Наблюдаемый процесс горения гипотетически считался одностадийной реакцией между исходными молекулярными реагентами, которой условно приписывался первый и реже второй кинетический порядок. Для описания процесса подбирались кинетические параметры, соответствующие его наблюдаемой скорости и условно принятому кинетическому порядку. Зависимость характеристик распространения пламени от диаметра реактора объяснялась только изменением скорости теплоотвода (см., например, [1–3, 13, 14]). Роль стенок реактора своди-

лась к теплоотводу также при изучении так называемого фильтрационного горения.

Однако в серии исследований [15–19] было установлено, что общепринятые ранее представления об одностадийности реакций горения с участием только исходных молекул находятся в коренном противоречии с фактом протекания этих процессов и с их основными закономерностями. Показано, что скорости межмолекулярных реакций в силу их больших энергий активации, превышающих 200 кДж/моль [20, 21], в тысячи раз меньше скоростей реакций горения. Межмолекулярные реакции настолько медленны, что практически даже не сопровождаются заметным саморазогревом: крайне медленно выделяющееся тепло полностью отводится в окружающую среду. Установлено также, что горение газов протекает благодаря решающему участию свободных атомов и радикалов не только при давлениях в десятки и сотни раз ниже атмосферного, как считалось до недавнего времени, но также при всех более высоких давлениях, в любом режиме саморазогрева. Свободные атомы и радикалы – носители цепей (НЦ) – зарождаются в реакционной смеси, регенерируются и размножаются в реакциях с исходными реагентами, образуя реакционные цепи. Расходование исходных реагентов в горении с точностью до сотых долей процента происходит только в реакциях с НЦ. Во всех режимах горения реакции протекают по выявленному в работах [15, 19, 22] законам неизотермических цепных процессов, принципиально отличным от законов других

типов реакций и от законов изотермических цепных реакций. Некоторые из новых обнаруженных закономерностей, вызванных реакциями НЦ, представлены в настоящей статье.

Поскольку ранее в теории горения газов участие атомов и радикалов не рассматривалось, то при изучении распространения пламени не учитывались также гетерогенные реакции этих частиц. Между тем следовало ожидать значительно-го вклада этих реакций в распространении пламени при контакте с твердыми поверхностями. Действительно, в энергоотводе из реактора, осуществляемом столкновениями газовых частиц со стенками реактора, наряду с молекулярными компонентами участвуют также свободные атомы и радикалы. Эти частицы, обладающие свободными валентностями, при столкновении с твердой поверхностью, в отличие от валентно-насыщенных молекул, не только отражаются, но также адсорбируются, рекомбинируют, реагируют с материалом поверхности [15, 19]. В таких реакциях свободные валентности уничтожаются. Поскольку горение протекает только при участии свободных атомов и радикалов, то из-за гибели этих активных частиц блокируется фактически единственный путь горения. Таким образом, в той мере, в какой протекают реакции гетерогенной гибели НЦ, горение тормозится. Поэтому тормозящее влияние стенок на горение определяется не только теплоотводом, но также уничтожением свободных атомов и радикалов, реализующих горение.

Другой особенностью цепного горения, указывающей на важную роль гетерогенных реакций НЦ в распространении пламени, является то, что этот режим горения представляет собой послонное воспламенение вдоль пути пробега пламени. Критические же условия воспламенения реализуются только при наличии таких реакций разветвления и обрыва реакционных цепей, скорости которых зависят от концентраций активных частиц линейно. Цель работы – выяснить, играют ли гетерогенные реакции атомов и радикалов заметную роль в закономерностях распространения пламени.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ВЫБОР МЕТОДА РЕШЕНИЯ

Распространение пламени изучалось при переменной скорости гетерогенных реакций. Для однозначности выводов изменялись только химические свойства поверхности при всех остальных неизменных параметрах системы. Для варьирования способности стенок обрывать реакционные цепи в разных экспериментах реакторы предварительно обрабатывались раствором борной кислоты, дистиллированной водой или разбавленной тонкой суспензией оксида магния. Выбор данных способов обработки стенок определялся тем, что коэффициенты гетерогенной рекомби-

нации ведущих активных частиц горения водородсодержащих веществ, т.е. атомов Н, О и радикалов ОН, на обработанных по-разному поверхностях существенно разные [2, 6, 15, 19]. Следовало ожидать, что, поскольку эффективность рекомбинации, например, над MgO больше, чем над B_2O_3 , то горение над оксидом магния протекает медленнее, и поэтому скорость пламени меньше, чем над поверхностью оксида бора.

Учтено также, что если скорость пламени над разными по составу поверхностями окажется практически одинаковой, то это может быть вызвано двумя разными причинами. Одна из причин – это незначительная роль гетерогенных реакций на всех рассмотренных поверхностях независимо от их химического состава. Это означало бы, что роль стенок сводится к теплоотводу, как и было принято считать ранее. Другой причиной может оказаться лимитирующая роль не кинетики гетерогенной реакции, а доступа атомов к поверхности. В этом случае влияние гетерогенных реакций, протекающих интенсивно, оказывается практически одинаковым независимо от свойств поверхности. Поэтому для обеспечения определенности выводов часть опытов проводилась в условиях облегченного доступа атомов к поверхности, исключающих лимитирующую роль диффузии. С этой целью использовались узкие реакторы из молибденового стекла диаметром 1.2 см и длиной 224 см. Кроме того, реакторы споласкивались раствором борной кислоты, обеспечивающей малые эффективности гетерогенной рекомбинации. Следовало ожидать, что в таком реакторе обрыв цепей ограничивается скоростью не диффузии, а самой гетерогенной реакции. Для сравнения скоростей распространения пламени в другой части экспериментов реактор обрабатывался тонкой суспензией оксида магния, у которой эффективность рекомбинации атомов и радикалов очень высока. В этом случае должны наблюдаться различия влияний поверхностей на эффективность рекомбинации.

Эксперименты проводились также в реакторе диаметром 5 см и длиной 500 см из нержавеющей стали с обработкой части стенок по длине трубы борной кислотой.

Задачей настоящей работы является изучение взаимного влияния цепного горения и свойств контактирующей поверхности. Это – одна из актуальных и вместе с тем мало изученных проблем теории горения газов, гетерогенных реакций и гетерогенного катализа.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА И РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследование распространения пламени проводилось при атмосферном давлении в горизонтальных трубчатых реакторах (рис. 1). Использо-

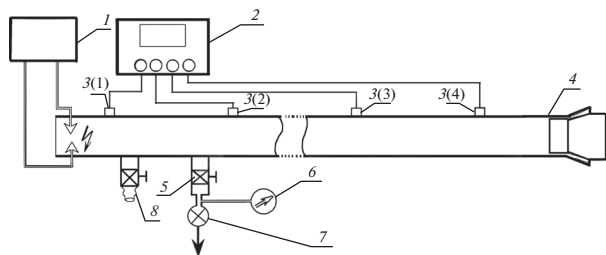


Рис. 1. Схема реактора: 1 – высоковольтный блок питания, 2 – осциллограф, 3 – фотодатчики 1–4, 4 – реактор, 5 – кран, 6 – вакуумметр, 7 – вакуумный насос, 8 – кран пробоотборника.

вались съемные реакционные трубки из молибденового стекла и из нержавеющей стали. Смесь 15% водорода с воздухом составлялась в резервуаре за 24 ч до измерений.

Горение инициировалось у закрытого конца трубы с помощью искры с энергией 3.6 Дж. Пробеги пламени регистрировались по хемилюминесценции с помощью четырех фотодатчиков (интервал длин волн чувствительности – 300–600 нм), расположенных на равных расстояниях между собой вдоль реактора. С целью устранения помех от сторонних источников стеклянная трубка оборачивалась черной бумагой с прорезями для фотодатчиков. На металлической трубе делались окошечки для фотодатчиков. Сигналы от датчиков передавались в четырехканальный осциллограф ТЕКТРОНИХ и обрабатывались на компьютере. Осциллограммы регистрировались при прохождении пламени мимо каждого из окон. По этим осциллограммам строились $x-t$ -диаграммы пробега пламени, которые в данном случае являются аналогами кинетических кривых. После каждого эксперимента реактор откачивался.

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ РОЛИ ГЕТЕРОГЕННОГО ОБРЫВА ЦЕПЕЙ И ТЕПЛОТВОДА В ПЛАМЕНИ

На рис. 2 приведены осциллограммы хемилюминесценции пламени двух экспериментов в молибденовой трубке над поверхностью, сполоснутой борной кислотой. Номера осциллограмм соответствуют расположению фотодатчиков. На рис. 3 представлены соответствующие $L-t$ -диаграммы. К моменту достижения последнего фотодатчика скорость в обоих экспериментах близка к 20 м/с. Различие $L-t$ -диаграмм отражает известную зависимость кинетики гетерогенных реакций от свойств поверхности [2, 6, 19]. В результатах, представленных на рис. 3 и 4, проявляется также изменение химических свойств поверхности под воздействием пламени. Результаты исследования кинетическими и спектроскопическими методами взаимного влияния пламени и ад-

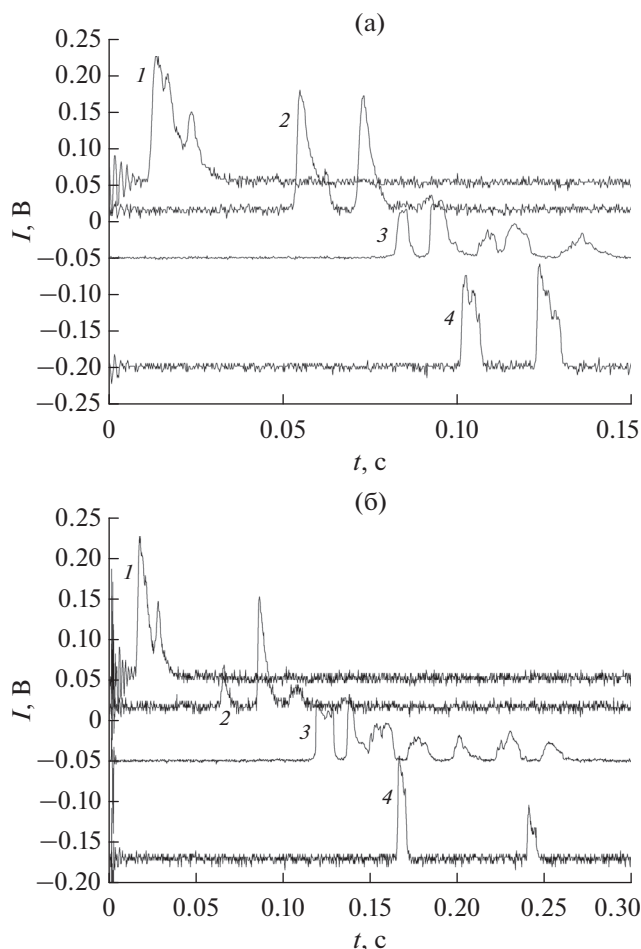


Рис. 2. Осциллограммы хемилюминесценции в реакторе, сполоснутом H_3BO_3 ; цифры на осциллограммах соответствуют номерам датчиков (рис. 1).

сорбционного слоя в статических условиях и при давлениях несколько Торр приведены в [19].

На рис. 4 представлены графики испытаний, проведенных последовательно через 30 мин над одной и той же поверхностью реактора, обработанной окисью магния. Осциллограммы пламени (рис. 4) и построенные на их основе $L-t$ -диаграммы (рис. 5) показывают, что наклоны $L-t$ -диаграмм, т.е. скорость распространения пламени, в экспериментах на рис. 4 значительно меньше, чем над поверхностью, обработанной борной кислотой. Таким образом, скорость пламени сильно зависит от химического состава поверхности и от воздействия продуктов горения.

Поскольку на скорость кондуктивного теплоотвода не влияет вид химической обработки стенок, то обнаруженное различие скоростей пламени над поверхностями с разными химическими свойствами вызвано только различием эффективностей гетерогенного обрыва цепей. Таким образом, скорость распространения пламени во мно-

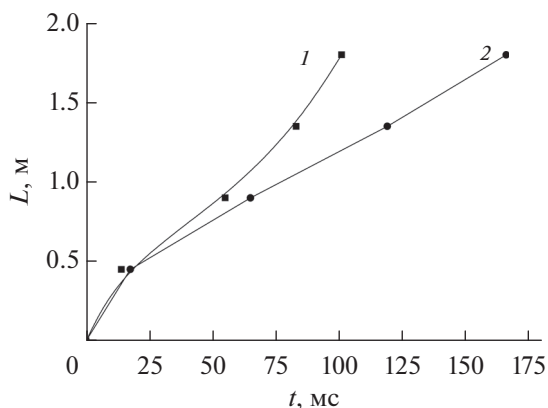


Рис. 3. $L-t$ -диаграммы экспериментов 1 и 2 над борной кислотой.

гом зависит от гетерогенного обрыва реакционных цепей. Во всех тех условиях, в которых существенен энергоотвод из реактора, велик также вклад гетерогенных реакций. Вклад этого фактора особенно велик при небольших диаметрах трубок, например, при фильтрационном горении.

Значительно меньшая скорость пламени над свежей поверхностью MgO по сравнению со скоростью над борной кислотой означает, что тормозящее воздействие поверхности MgO на пламя, вызванное обрывом цепей, значительно больше, чем влияние кондуктивного теплоотвода.

На оксидах металлов гетерогенная рекомбинация атомов H, O и радикалов OH протекает так же эффективно, как и на MgO [2, 15, 19]. Известно, что поверхность нержавеющей стали, например марки X17, покрыта слоем оксида хрома, защищающего металл от окисления. Это значит, что в реакторах из нержавеющей стали воздействие стенок на распространение пламени, подобно влиянию MgO, определяется в основном гетерогенным обрывом цепей, а не кондуктивным теплоотводом. Этот вывод подтверждается результатами эксперимента, в котором металлический реактор из нержавеющей стали длиной 5 м и диаметром 5.0 см был обработан борной кислотой. Из рис. 6 видно, что на этом участке скорость пламени больше.

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ ГАЗОФАЗНОГО ГОРЕНИЯ И ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Результаты показывают также, что пламя воздействует на химические свойства поверхности. Это проявляется в том, что в первом эксперименте над свежей поверхностью MgO, не контактировавшей с горящим газом, пламя распространяется значительно медленнее, чем в последующих двух экспериментах (рис. 5). В первом эксперименте наклон $x-t$ -диаграммы и, значит, скорость пламени вдоль трубы монотонно падают. После

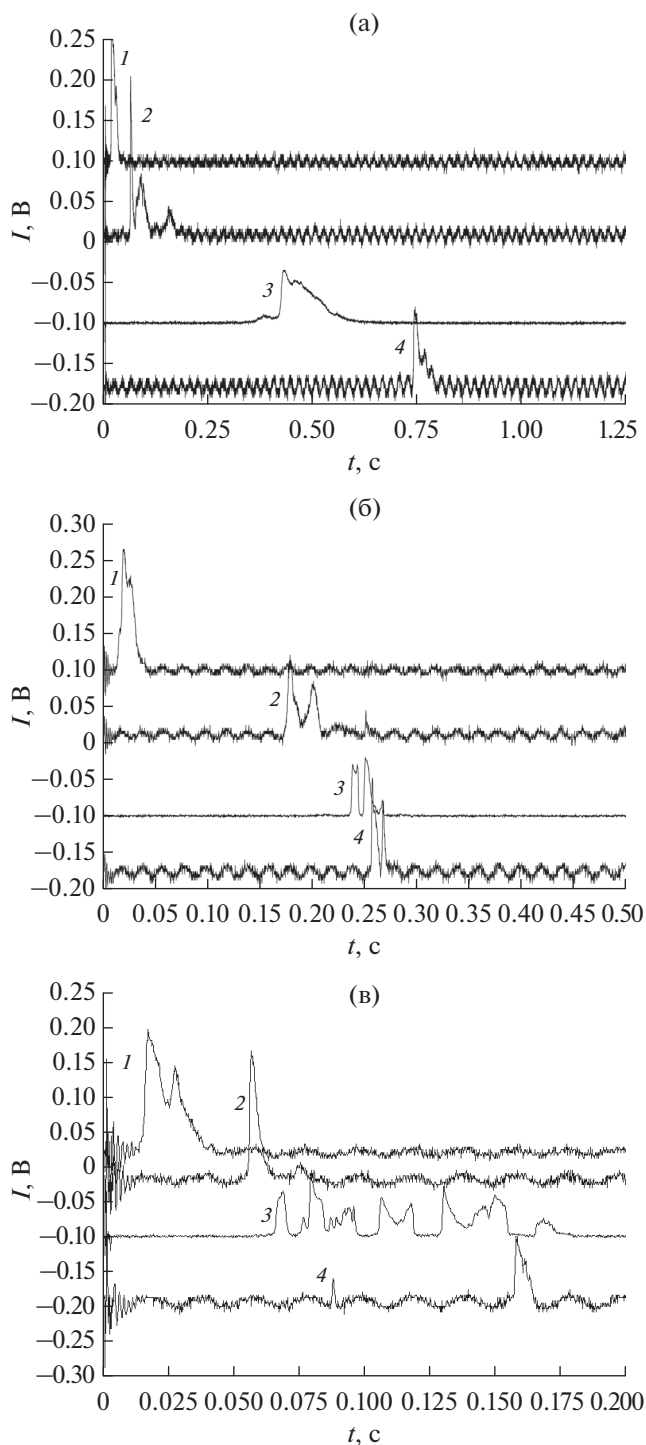


Рис. 4. Осциллограммы хемилуминесценции в реакторе, сполоснутом суспензией MgO.

0.8 м скорость равна лишь 1.5 м/с, т.е. почти в 13 раз меньше, чем во втором и в третьем экспериментах. Очевидно, что это свидетельствует также о повышении интенсивности горения вдоль реактора. В третьем эксперименте скорость пламени еще больше. Кроме того, по своей форме в этом

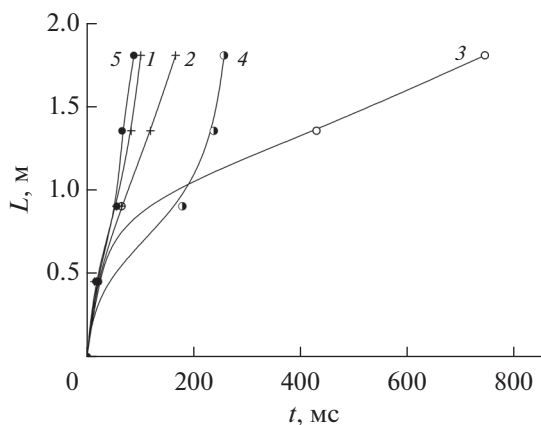


Рис. 5. $x-t$ -диаграммы пробега пламени в стеклянном реакторе над поверхностями: 1, 2 – борной кислоты; 3, 4, 5 – оксида магния; номера также соответствуют последовательности экспериментов над данной поверхностью.

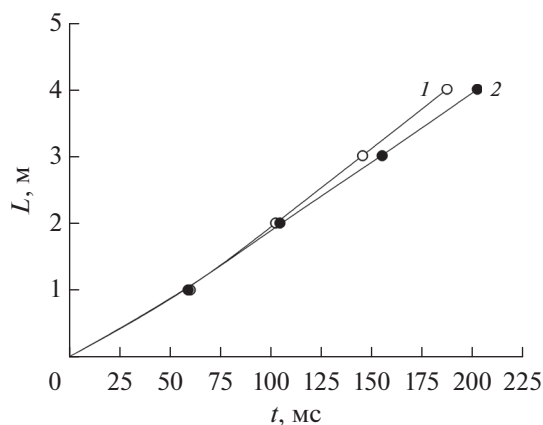


Рис. 6. Диаграммы для горения в реакторе из нержавеющей стали: 1 – с покрытием H_3BO_3 , 2 – без покрытия.

эксперименте $x-t$ -кривая отличается от кривых первого и второго экспериментов. Таким образом, скорость пламени зависит не только от химического состава покрытия поверхности, но также от химических свойств каждого данного покрытия поверхности, изменяющихся в результате взаимодействия с горящим газом.

Изменение химического состава поверхности в реакциях с НЦ показывают также эксперименты, протекающие с быстрым вытеснением атомов металлов из их солей атомарным реагентом пламени [23]. В этих экспериментах реактор споласкивался раствором хлористого калия. После откачки реактора поверхность оказывалась покрытой тонким слоем KCl. В быстрой реакции атомарного водорода с твердой солью образуется атомарный калий, который в условиях пламени интенсивно излучает характерный фиолетово-красный свет при длинах волн 766.5 и 769.9 нм. Излучение является также индикатором изменения химических свойств поверхности под воздействием НЦ.

ЛИНЕЙНЫЙ ОБРЫВ ЦЕПЕЙ – НЕОБХОДИМАЯ РЕАКЦИЯ В РАСПРОСТРАНЕНИИ ПЛАМЕНИ

Как известно, распространение пламени представляет собой послынное воспламенение. Аналогично, распространение детонации – это послынный взрыв, начинающийся с послынного воспламенения. Критическим условием воспламенения является превышение скоростью разветвления реакционных цепей скорости обрыва [6]. Критический характер условий воспламенения показывает, что скорости конкурирующих между собой реакций пропорциональны первой степени концентраций НЦ. Действительно, если допустить, что скорость обрыва зависит от концентрации НЦ только

по второму порядку, то концентрации n соответствует уравнение

$$\frac{dn}{dt} = \omega_0 + 2k_3n - k_5n^2, \tag{1}$$

где t – время, ω_0 – скорость крайне медленного образования НЦ в реакции между исходными молекулами, k_3 и k_5 – константы скорости разветвления и обрыва цепей. Коэффициент 2 учитывает увеличение числа НЦ при разветвлении цепей в соответствии с законом четности изменения числа свободных валентностей.

Цепное воспламенение – это прогрессирующее самоускорение процесса, вызванное прогрессирующим размножением НЦ. Очевидно, что такому режиму соответствует положительный знак второй производной от n по t . Из уравнения (1) следует

$$\frac{d^2n}{dt^2} = [2k_3 - 2k_5n] \frac{dn}{dt}.$$

В начальный момент $t = 0$ есть только исходные реагенты: $n = 0$, величина $\frac{dn}{dt}$ положительная. Значит, в гипотетическом случае отсутствия линейного обрыва цепей при любых начальных условиях, т.е. при любых концентрациях исходных реагентов и температурах, в начальный момент

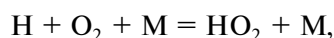
$$\frac{d^2n}{dt^2} = 2k_3 \frac{dn}{dt} > 0. \tag{2}$$

Из выражения (2) видно, что кинетическая кривая $n(t)$ с самого начала вогнутостью направлена вверх, т.е. рост величины n протекает с возрастающей скоростью. Таким образом, если бы не было линейного обрыва, смесь при любых начальных условиях самовоспламенилась, какой бы малой ни была константа скорости разветвления k_3 . Поскольку, однако, в действительности вне

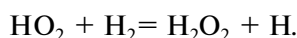
критических условий распространение пламени и воспламенение не происходят, причем условия перехода в режим воспламенения имеют критический характер, то, значит, скорость обрыва цепей, вопреки сделанному выше допущению, зависит от концентраций НЦ линейно, т.е. происходит обрыв цепей, скорость которого линейно зависит от концентраций НЦ.

Реакции уничтожения свободных валентностей и, значит, обрыва цепей, скорости которых линейно зависят от концентраций НЦ, протекают при хемосорбции. Все приведенные выше экспериментальные данные, показывающие зависимость скорости пламени от химических свойств поверхности, подтверждают определяющую роль гетерогенного обрыва цепей. Вместе с тем, однако, во многих случаях скорость обрыва цепей оказывается больше скорости разветвления еще до уничтожения свободной валентности. Происходит это в результате гомогенных реакций, в которых активный НЦ заменяется свободным радикалом, не способным участвовать в основном цепном процессе горения. Так происходит, например, при ингибировании. Такие малоактивные радикалы не остаются в объеме, и после ряда химических реакций итоговый радикал в силу химической активности свободной валентности тоже хемосорбируется. Их квадратичная рекомбинация — очень медленный процесс в силу крайне низких концентраций НЦ и, как было показано выше, не объясняет критического характера условий воспламенения.

Радикалы HO_2 , образующиеся в реакции



выше 900 К реагируют с H_2 с регенерацией атомарного водорода и, значит, продолжают реакционную цепь



Поэтому при таких температурах тримолекулярного линейного обрыва нет, и третьего предела воспламенения не наблюдается.

Из приведенных выше результатов следует, что гетерогенные реакции атомов и радикалов играют важную роль также при переходе распространения пламени в волну детонации.

Очевидно, что реакции гетерогенной рекомбинации во многом определяют радиальные градиенты концентраций НЦ и, соответственно, градиенты скорости процесса в целом и температуры пламени. Количественный учет роли гетерогенных реакций крайне осложнен тем, что их механизм и кинетические параметры зависят от химического состава и состояния адсорбционного слоя, изменяющихся под воздействием промежуточных и конечных продуктов горения [24]. Поэтому достоверность результатов расчетов горения газов, в том числе моделирования, крайне ограничена в

силу фактического отсутствия данных о механизме и изменяющихся в ходе горения величинах констант скорости гетерогенных реакций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что закономерности распространения пламени и перехода горения во взрыв находятся в сильной зависимости от характера и скорости гетерогенных реакций активных промежуточных частиц, приводящих к обрыву реакционных цепей. Газофазное горение со своей стороны оказывает значительное влияние на химические свойства поверхности и на характеристики гетерогенных реакций. Учет взаимного влияния свойств твердой поверхности и газофазного горения является необходимым условием описания и правильной интерпретации распространения пламени. Без учета гетерогенных реакций атомов и радикалов результаты моделирования распространения пламени недостоверны даже при традиционном подходе лишь формального описания тех или иных частных характеристик процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2020-806 от 29 сентября 2020 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зельдович Я.Б., Баренблат Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М.* Математическая теория горения. М.: Наука, 1980. 478 с.
2. *Lewis B., Von Elbe G.* Combustion, Explosions, and Flame in Gases. N.Y.—London: Acad. Press, 1987. 592 p.
3. Горение. В кн.: Физическая энциклопедия. Т. 1. М.: Сов. энци., 1988. С. 515.
4. Горение. В кн.: Большой энциклопедический словарь “Физика”. М.: Большая Рос. энци., 1998. С. 134.
5. *Гельфанд Б.Е.* Пределы детонации воздушных смесей с двухкомпонентными газообразными горючими веществами // ФГВ. 2002. Т. 38. № 5. С. 101.
6. *Семенов Н.Н.* Избранные труды. Т. 3. М.: Наука, 2005.
7. *Law Ch. K.* Combustion Physics. Cambridge, N.Y.: Cambridge University Press, 2006. 722 p.
8. *Франк-Каменецкий Д.А.* Основы макрокинетики, диффузия, теплопередача в химической кинетике. Долгопрудный: Интеллект, 2008. 407 с.
9. *Kim N.I.* Effect of an Inlet Temperature Disturbance on the Propagation of Methane-Air Premixed Flames in Small Tubes // Comb. Flame. 2009. V. 156. № 7. P. 1332.
10. *Кукин П.П., Юшин В.В., Емельянов С.Г.* Теория горения и взрыва. М.: Юрайт, 2012. 435 с.
11. *Палесский Ф.С., Фурсенко Р.В., Минаев С.С.* Моделирование фильтрационного горения газов в цилиндрической пористой горелке // ФГВ. 2014. Т. 50. № 6. С. 3.
12. *Дубровский А.В., Иванов В.С., Зангиев А.Э., Фролов С.М.* Трехмерное численное моделирование характеристик прямоточной воздушно-реактив-

- ной силовой установки непрерывного действия // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 6. С. 49.
13. *Сабденов К.И.* Аналитическое исследование гидродинамической устойчивости в пламени // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 11. С. 39.
 14. *Бабкин В.С., Сеначин П.К.* Процессы горения газов в ограниченных объемах. Барнаул: Изд-во Алт. ГТУ, 2017. 143 с.
 15. *Азатян В.В.* Неизотермические режимы разветвленно-цепных процессов и их химическое регулирование // Успехи химии. 1999. Т. 62. № 12. С. 1122.
 16. *Азатян В.В., Вагнер Г.Г., Ведешкин Г.К.* Влияние химически активных добавок на детонацию в смесях водорода с воздухом // ЖФХ. 2004. Т. 78. № 6. С. 1036.
 17. *Азатян В.В., Павлов В.А., Шаталов О.П.* Ингибирование горения и детонации водородо-воздушных смесей за ударными волнами // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 6. С. 835.
 18. *Азатян В.В.* Научные основы и эффективные химические методы управления горением, взрывом и детонацией газов // ЖФХ. 2011. Т. 85. № 8. С. 1405.
 19. *Азатян В.В.* Цепные реакции горения, взрыва и детонации в газах. Химические методы управления. М.: Изд-во РАН, 2020. 360 с.
 20. *Baulch D.L., Bowman C.T., Cobos C.J. et al.* Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement II // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. V. 34. № 3. P. 757.
 21. *Srinivan N.K., Michael J.V.* Experimental and Theoretical Rate Constants for the Reactions $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HO}_2$ // Comb. Flame. 2007. V. 149. № 1/2. P. 104.
 22. *Азатян В.В.* Длина реакционных цепей и температурная зависимость скорости цепных реакций // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 2. С. 282.
 23. *Азатян В.В., Рубцов Н.М., Черныш В.И., Цветков Г.И.* Вытеснение атомов металлов из их солей атомарным водородом // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 3. С. 333.
 24. *Азатян В.В., Прокопенко В.М.* Кинетические особенности воспламенения газов при нагревании // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 12. С. 1925.