

В.В. Калінчак<sup>1</sup>, О.С. Черненко<sup>1</sup>, О.Н Софронков<sup>2</sup>, А.В. Федоренко<sup>1</sup>

## Вплив термодифузії на границі гістерезису каталітичного горіння домішок водню на платиновому дротику

<sup>1</sup>Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. вул. Пастера, 42, 65082 Одеса, Україна, [vakaaka@yandex.ua](mailto:vakaaka@yandex.ua)

<sup>2</sup>Одеський державний екологічний університет вул. Львівська, 15, 65016, м. Одеса, Україна, [teplophys@onu.edu.ua](mailto:teplophys@onu.edu.ua)

В роботі представлені результати комплексних досліджень механізмів гістерезису тепломасообміну та каталітичного безполум'яного стаціонарного стійкого горіння газоповітряних сумішей з домішками водню на платинових дротиках і частинках. З врахуванням термодифузії побудовано аналітичні моделі гістерезису тепломасообміну і кінетики горіння домішок горючих газів на металевій частинки (дротику) каталізатора при наявності тільки однієї односторонньої реакції в залежності від концентрації домішки горючого газу та температури газоповітряної суміші. Термодифузійний перенос водню збільшує температуру каталітичного горіння газоповітряних сумішей з домішками водню і практично не впливає на критичні умови каталітичного займання суміші, на відміну від умов каталітичного погасання. Запропоновано метод аналітичного отримання гістерезисних областей тепломасообміну ниток (частинок) каталізатора, всередині яких спостерігається каталітичне запалювання, а ззовні – стаціонарні стани окислення та каталітичного горіння малих домішок горючого газу в повітрі.

**Ключові слова:** металеві каталізатори окислення, нитка, водень, гістерезис тепломасообміну, самозаймання, погасання, поверхневе (безполум'яне) горіння.

Стаття постуила до редакції 06.02.2017; прийнята до друку 05.03.2017.

### Вступ

В основі роботи термохімічних газоаналізаторів малих домішок горючих газів в газоповітряній суміші лежить використання залежності швидкості хімічного тепловиділення або температури частинки (дротику) каталізатору від концентрації домішки [1-5]. При їх каталітичному безполум'яному горінні збільшення температури каталізатора може відбуватися по лінійному закону. Нами доведено, що це можливо при малості тепловтрат випромінюванням, першому порядку каталітичної реакції по горючому газу і її протікання в дифузійному режимі. Сформульовано критерій променевого теплообміну з холодними стінками реакційного приладнав у вигляді безрозмірного діаметру [4], менше якого залежність температури дротику (частинки) каталізатора лінійно залежить від концентрації домішки горючих газу, що необхідно для вибору режимів роботи термохімічного газоаналізатору.

Метою даної роботи стало вивчення впливу дифузійно-кінетичного відношення (критерій

Семенова), термодифузії на характеристики гістерезису тепломасообміну та їх виродження для каталітичного горіння малих домішок водню на платинових нитках (частинках) згідно брутто-реакції  $H_2 + 0,5O_2 = H_2O$ . Для даної реакції характерно величина критерію Льюїса  $Le \approx 3$  і суттєва роль термодифузії [6, 7].

Дана реакція йде по першому порядку по концентрації водню [6]. Швидкість гетерогенно-каталітичної реакції  $W_a$  (в  $кг/(м^2с)$ ) при малих домішках водню прямо пропорційна масовій частці (відносній концентрації) поблизу поверхні каталізатора  $Y_{a,s}$ :

$$W_a = k\rho_{gs}Y_{a,s}, \quad k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1)$$

де  $\rho_{gs}$  – густина суміші поблизу поверхні,  $кг/м^3$ ;  $k, k_0$  – константа хімічної реакції та передекспонента,  $м/с$ ;  $E$  – енергія активації,  $Дж/моль$ ;  $R$  – універсальна газова стала,  $Дж/(моль \cdot К)$ ,  $T$  – температура

каталізатора, К.

Для встановлення поверхневої концентрації водню, представимо густину масового потоку водню до одиниці поверхні каталізатора  $j_a$  згідно закону Фіка з врахуванням термодифузії у вигляді:

$$-j_a = -D_a \rho_g \left( \frac{\partial Y_a}{\partial r} + \frac{k_T}{T_g} \frac{\partial T_g}{\partial r} \right)_{r=r_s} \quad \text{або}$$

$$-j_a = -D_a \rho_g \left( \frac{\partial Y_a}{\partial r} + k_T \frac{\partial \ln T_g}{\partial r} \right)_{r=r_s}.$$

Тут  $k_T = D_T / D_a$  – відношення коефіцієнта термодифузії  $D_T$  і концентраційної дифузії  $D_a$ ;  $T_g$  – температура газової суміші на відстані  $r$  від центру каталізатора;  $\rho_g$  – густина газової суміші,  $r_s$  – радіус каталізатора.

Згідно моделі приведеної плівки на поверхні нитки можна використати рівняння для коефіцієнтів масообміну та теплообміну

$$D_a \rho_g \left. \frac{\partial Y_a}{\partial r} \right|_{r=r_s} = \frac{D_a Sh}{d} \rho_g (Y_{a,\infty} - Y_{a,s}) \quad \text{та}$$

$$-\lambda_g \left. \frac{\partial T_g}{\partial r} \right|_{r=r_s} = \frac{\lambda_g Nu}{d} (T_{g,s} - T_{g,\infty}),$$

де  $T_{g,\infty}$  і  $Y_{a,\infty}$  – температура навколишнього газової суміші і частка водню далеко від каталізатора,  $T_{g,s} = T$  – температура газової суміші біля поверхні каталізатора.

Числа Шервуда  $Sh$  і Нуссельта  $Nu$  для каталізатора, що обдувається газовою сумішшю, можна визначити згідно емпіричних залежностей

$$Nu = A Re^x Pr^m, \quad Sh = A Re^x Sc^m,$$

що дозволяє встановити зв'язок між ними

$Nu = Sh \cdot (Pr / Sc)^m = Sh \cdot Le^m$ , де  $Le = D_a / a_g$  – критерій Льюїса,  $Pr$  – число Прандтля,  $Sc$  – число Шмидта,  $Re$  – число Рейнольдса.

Відповідно і між коефіцієнтами теплообміну  $\alpha$  і масообміну  $\beta$  справедливий зв'язок

$$\alpha = c_{pg} \rho_g \beta Le^{-1+m}, \quad \alpha = \frac{\lambda_g Nu}{d}, \quad \beta = \frac{D_a Sh}{d},$$

де  $c_{pg}$  – теплоємність повітря при сталому тиску,  $\lambda_g$  – коефіцієнт теплопровідності газової суміші,  $d$  – діаметр каталізатора.

Таким чином густина масового потоку водню поблизу поверхні каталізатора має вигляд:

$$j_a = \beta \rho_g \left( (Y_{a,\infty} - Y_{a,s}) + \frac{k_T}{T} (T - T_{g,\infty}) \cdot Le^m \right), \quad (2)$$

Коефіцієнт термодифузії  $k_T$  пропорційно концентрації водню і може бути розраховано по наближеній формулі [8]:

$$k_T = \frac{D_T}{D_a} = (2-n) Y_{a,\infty},$$

де  $n$  – показник степеня в температурній залежності коефіцієнту концентраційної дифузії.

З рівності швидкості хімічної реакції (1) і густини масового потоку (2) отримаємо поверхневу концентрацію водню з врахуванням термодифузії

$$Y_{a,s} = Y_{a,\infty} \frac{1 + \Psi_T}{1 + Se},$$

$$Se = \frac{k \cdot \rho_{gs}}{\beta \cdot \rho_g}, \quad \Psi_T = (2-n) \frac{T - T_{g,\infty}}{T} Le^m.$$

де  $Se$  – дифузійно-кінетичне відношення,  $\Psi_T$  – поправка на термодифузію.

Для аналізу стаціонарних станів (стійких і критичних) температури каталізатора може бути використана залежність концентрації горючого газу від стаціонарної температури каталізатора. Її використаємо для аналізу впливу температури газу  $T_g$  і діаметру  $d$  на значення концентрації  $Y_{a,\infty}$ , які обумовлюють стійкі умови каталітичного горіння та критичні концентрації запалювання  $Y_{a,i}$  і погасання  $Y_{a,e}$ . З рівняння рівності швидкості хімічного тепловиділення і тепловіддачі (умова стаціонарності температури каталізатора) [6]:

$$Q_a k \rho_{gs} Y_{a,\infty} \frac{1 + \Psi_T}{1 + Se} = c_{pg} \rho_g \beta Le^{-1+m} (T - T_{g,\infty}), \quad (3)$$

залежність концентрації горючого газу від стаціонарної температури каталізатора (рис.1) представимо у вигляді:

$$Y_{a,\infty} = \frac{Sh}{d} \frac{D_a \rho_g}{\left( 1 + A_T \frac{T - T_{g,\infty}}{T_Q} \right) \rho_{gs} k_0} (1 + Se) \frac{(T - T_{g,\infty})}{T_Q} \exp\left( \frac{E}{RT} \right), \quad (4)$$

$$\Psi_T = A_T \frac{T - T_{g,\infty}}{T_Q}, \quad A_T = (2-n) \frac{T_Q}{T} Le^m, \quad T_Q = \frac{Q_a Le^{1-m}}{c_{pg}},$$

тут  $Q_a$  – тепловий ефект реакції на 1 кг горючого газу.

Термофізичні властивості газових сумішей при наявності малих домішок водню практично не

відрізняються від властивостей повітря. В даній роботі вони розраховуються при середній арифметичній температурі  $T_*$  між температурою каталізатора і характерною температурою газової суміші (410 К при каталітичному окисленні водню)[5]:

$$\rho_g = \rho_{g0} \frac{2T_0}{T + T_{g,\infty}}, \quad \rho_{gs} = \rho_{g0} \frac{T_0}{T},$$

$$D_a = D_{a0} \left( \frac{T + T_{g,\infty}}{2T_0} \right)^n,$$

$$c_{pg} = c_{pg0} + \gamma \left( \frac{T + T_{g,\infty}}{2} - T_0 \right).$$

Розрахунки проводилися при наступних значеннях параметрів: платинова нитка діаметром 100 мкм,  $E = 55$  кДж/моль,  $k_0 = 0,8 \cdot 10^6$  м/с,  $Q_a = 120,9$  МДж/кгН<sub>2</sub>,  $D_{a0} = 0,6 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с,  $m = 0,33$ ,  $n = 1,82$ ,  $Sh = 0,51$ ,  $T_0 = 293$  К,  $\lambda_{g0} = 0,024$  Вт/(м·К),

$$\rho_{g0} = 1,293 \text{ кг/м}^3, \quad c_{g0} = 1005 \text{ Дж/(кг·К)}.$$

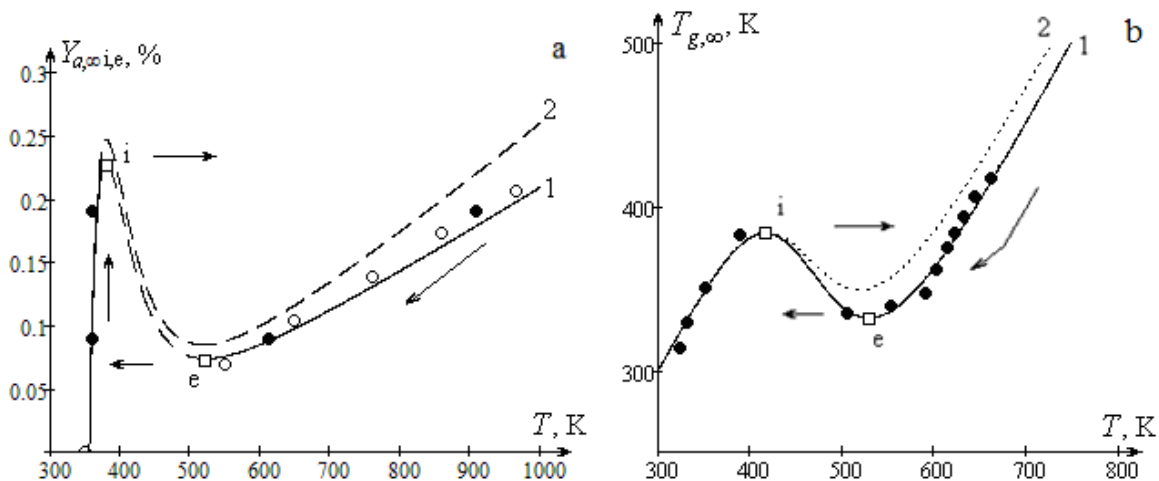
На стаціонарній залежності  $Y_{a,\infty}(T)$  максимум

(рис. 1) характеризує критичну умову каталітичного самовільного займання (точка і), а мінімум – критичну умову погасання (точка е) [3]. В режимі низькотемпературного окислення температура каталізатора повільно зростає з ростом концентрації пального. При досягненні  $T_i$  відбувається стрибкоподібний перехід на стійкий режим каталітичного горіння газу на поверхні нитки каталізатора. Температура каталітичного горіння також зростає при збільшенні  $Y_{a,\infty}$ . Навпаки, при зменшенні  $Y_{a,\infty}$  температура каталітичного горіння зменшується і при досягненні критичних значень  $Y_{a,e}$  і  $T_e$  відбувається згасання каталітичної хімічної реакції. Крива, що лежить між точками і та е, визначає температури запалювання реакції при нагріванні каталізатора.

Для аналізу стаціонарних станів (стійких і критичних) температури каталізатора може бути використана залежність температури газоповітряної суміші від стаціонарної температури нитки (частинки) каталізатора (рис. 2). Представимо умову стаціонарності (3) в наступному виді:

$$(T - T_{g,\infty}) c_{pg} \rho_g \beta L e^{-1+m} \left( \frac{k \rho_{gs}}{\beta \rho_g} + 1 \right) = Q_a k \rho_{gs} Y_{a,\infty} \left( 1 + A_T \frac{(T - T_{g,\infty})}{T_Q} \right), \quad (5)$$

Звідси залежність температури газової суміші від стаціонарної температури каталізатора:



**Рис. 1. а.** Залежність відносної масової концентрації водню в повітрі від стаціонарної безрозмірної температури платинової нитки діаметром 100 мкм ( $Sh = 0.51$ ). Температура газоповітряної суміші  $T_{g,\infty} = 350$  К. ●, ○ – експеримент [8]. Розрахунок по (4); **б).** Залежність температури газоповітряної суміші з домішками водню від стаціонарної температури платинової нитки  $d = 100$  мкм,  $Y_{a,\infty} = 0.09$  %. Розрахунок

по (6). Крива 1 – вплив термодифузії; крива 2 –  $\psi_T \neq 0$ .

$$T_{g,\infty} = T - \frac{T_Q Y_{a,\infty}}{\left( \frac{1+Se}{Se} - (2-n) \frac{T_Q Y_{a,\infty}}{T} Le^m \right)}, \quad (6)$$

Максимум на залежності  $T_{g,\infty}(T)$  відповідає критичній умові каталітичного самозаймання домішки горючого газу на нитці (частинці) каталізатора (рис.2), а мінімум – умові каталітичного погасання [4, 5]. Крива, що лежить між точками і та е, визначає умови запалювання каталітичної реакції при попередньому нагріванні каталізатора вище температури запалювання.

В дифузійній області  $k \gg \beta$  ( $Se \gg 1$ ) з (5) або (6) маємо рівняння для температури нитки в режимі безполум'яного горіння:

$$T_{bur} = T_{g,\infty} + \frac{Q_a Y_{a,\infty} Le^{1-m}}{c_{pg} (1 - A_T Y_{a,\infty})}, \quad (7)$$

Врахування термодифузії (рис 1, б) важливе при аналізі каталітичного горіння водню на платиновому каталізаторі [6, 8]. Так термодифузійний перенос водню збільшує температуру безполум'яного горіння водню (7), включаючи і умову погасання, і практично не впливає на умову каталітичного самозаймання.

Використовуючи умову екстремуму на залежностях (4) і (6),

$$\partial Y_{a,\infty} / \partial T \Big|_{i,e} = 0 \text{ або } \partial T_{g,\infty} / \partial T \Big|_{i,e} = 0, \quad (8)$$

визначимо рівняння спінодалі (рис. 2), що обмежує область параметрів системи, яка об'єднує умови каталітичного запалювання (гістерезисна область).

В результаті використання першої умови (8) до (4) отримуємо наступну рівність

$$(T - T_{g,\infty}) \frac{E}{RT^2} = \left( 1 + \frac{k \rho_{gs}}{\beta \rho_g} \right) \left( 1 - \frac{\psi_T}{1 + \psi_T} \frac{T_{g,\infty}}{T} \right), \quad (9)$$

$$Se = \frac{k \rho_{gs}}{\beta \rho_g}, \quad B_T = \frac{\psi_T}{1 + \psi_T} \frac{T_{g,\infty}}{T}.$$

При отриманні цієї залежності температурні залежності властивостей горючого газу та газової суміші вважаються слабкими функціями. Отримане рівняння є квадратним відносно температури газової суміші, бо величина поправки на термодифузцію  $B_T$  залежить від температури газу. Однак, зважаючи на те, що для характерних значень  $n = 1,75 - 1,82$  і числа Льюїса  $Le = 3$ , температур каталізатора  $T = 600 - 1000$  К величина  $B_T < 0,1$  та її слабку залежність від

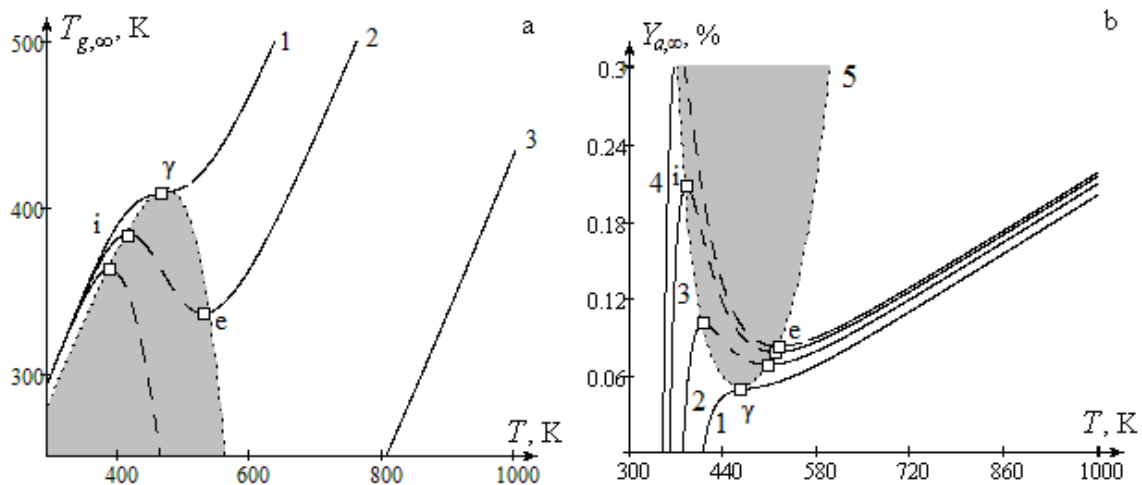
температури газової суміші при  $T_{g,\infty} < 450$  К, її можна в першому наближенні розрахувати при певній характерній температурі газової суміші. В якості неї була взята 410 К.

Таким чином, використовуючи (9) і (4), з врахуванням масопереносу та термодифузії горючого компоненту маємо систему двох параметричних рівнянь (рівнянь спінодалі), що описують критичні умови каталітичного самозаймання і погасання домішок водню на частинці каталізатора:

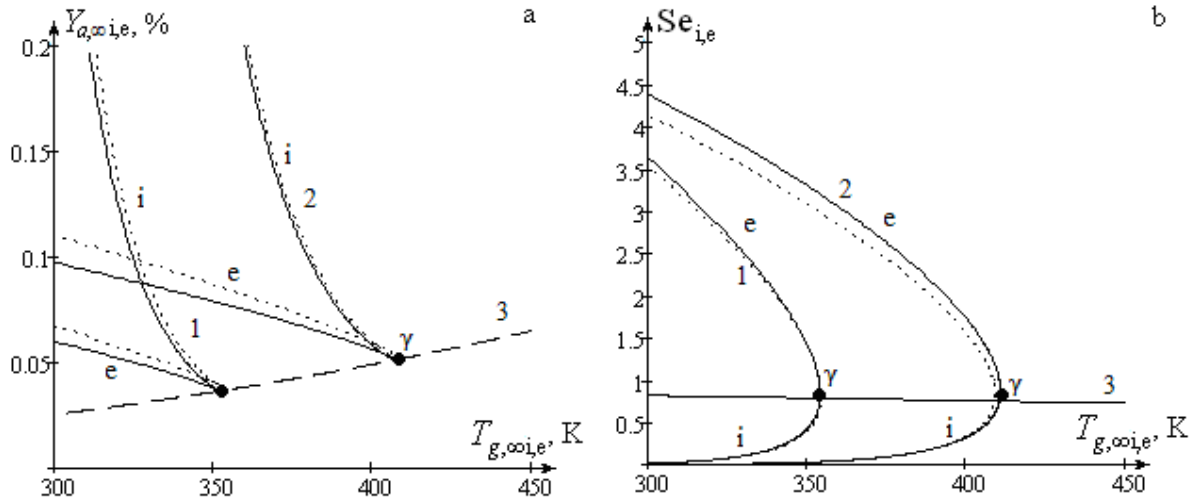
$$\begin{cases} T_{g,\infty} \Big|_{i,e} = T - \frac{RT^2}{E} (1 + Se) (1 - B_T), & (10, a) \\ Y_{a,\infty} \Big|_{i,e} = \frac{c_{pg} RT^2}{Q_a Le^{1-m} E} \frac{(1 + Se)^2}{Se} \frac{(1 - B_T)}{(1 + \psi_T)}. & (10, б) \end{cases}$$

Кожна з цих залежностей  $T_{g,\infty,i,e}(T)$  і  $Y_{a,\infty,i,e}(T)$  визначає гістерезисну область на відповідних стаціонарних залежностях  $T_{g,\infty}(T)$  та  $Y_{a,\infty}(T)$ . Зліва від гістерезисної області розташовані низькотемпературні стаціонарні стани, справа – високотемпературні (каталітичне горіння газів).

Аналіз (10, а) і (10, б) показує, що термодифузія



**Рис. 2. а).** Залежність температури воднево-повітряної суміші від стаціонарної температури нитки каталізатора. Масова частка водню в повітрі  $Y_{a,\infty}$ : 1) 0,05 %, 2) 0,09 %, 3) 0,19 %. Крива 4 – залежність (10, а); **б).** Залежність концентрації домішки водню в повітрі від стаціонарної температури нитки каталізатора. Температура газової суміші  $T_{g,\infty}$ : 1) 410 К, 2) 380 К, 3) 360 К, 4) 350 К. Крива 5 – залежність (10, б).



**Рис. 3.** Залежність критичних а) концентрації водню і б) дифузійно-кінетичного відношення від температури воднево-повітряної суміші для нитки каталізатора діаметром 1) 1000 і 2) 100 мкм. Суцільна крива – вплив термодифузії; пунктир –  $\psi_T \neq 0$ . Крива 3 – крива виродження, система рівнянь (11).

горючого газу зменшує критичні значення температури газової суміші та частки горючого газу для його каталітичного самозаймання та погасання на каталізаторі.

При збільшенні температури газової суміші та зменшення концентрації горючого газу виникає виродження гістерезисної петлі на залежності температура нитки (частинки) каталізатору від концентрації домішки горючого газу (точка  $\gamma$ ). Саме значення температури газової суміші в точці виродження критичних умов і стала характерною температурою для оцінки параметрів газової суміші.

Зі збільшенням діаметру нитки (частинки) каталізатору (рис. 3) зменшується температура виродження, а отже, і гістерезисна область тепломасообміну каталізатора. Критичні значення

концентрації виродження також зменшуються. Каталітичне самозаймання протікає в кінетичній області ( $Se < 1$ ), а погасання в перехідній ( $1 < Se < 5$ ). При виродженні критичних умов дифузійно-кінетичне відношення близьке до 1.

Аналіз показав, що в точці виродження критичних умов для тонких нитках каталізатора коефіцієнт  $B_T$  малий. В цьому випадку параметри точки виродження (точка  $\gamma$ ) можна визначити, використавши додаткову умову  $\partial Y_{a,\infty,i,e} / \partial T \Big|_{\gamma} = 0$

$$\text{або } \partial T_{g,i,e} / \partial T \Big|_{\gamma} = 0 :$$

$$T_{g,\infty} \Big|_{\gamma} = T \cdot \left( 1 - \frac{2T/T_E}{1 + 2T/T_E} \right), \quad Y_{a,\infty} \Big|_{\gamma} = \frac{T^2}{T_E T_Q} \cdot \frac{4}{1 - (2T/T_E)^2}, \quad (11, \text{ а})$$

$$d_{\gamma} \Big|_{\gamma} = \frac{D_a Sh}{k} \cdot \frac{1 - 2T/T_E}{1 + 2T/T_E}, \quad Se_{\gamma} \Big|_{\gamma} = \frac{1 - 2T/T_E}{1 + 2T/T_E}, \quad T_E = \frac{E}{R}, \quad (11, \text{ б})$$

Отримані залежності представляють собою зв'язок параметрів виродження критичних умов в параметричному вигляді (параметр – температура каталізатора). Наприклад, для платинового дротика діаметром 100 мкм значення концентрації водню в повітрі, відповідає виродженню, складає близько 0,052 масових % (0,75 об'ємних %).

З іншого боку при збільшенні концентрації горючого газу можливо здійснити каталітичне запалювання горючого газу, то його горіння буде самопідтримуватися навіть при кімнатній температурі. З масовою часткою водню в суміші більше 1 % температура погасання каталізатора  $T_c < 293$  К.

Таким чином, нами сформульовано області умов,

при яких спостерігається гістерезис тепломасообміну та лінійна залежність температури нитки (частинки) каталізатору від концентрації домішки горючого газу та температури газоповітряної суміші при односторонньому і паралельному утворенні газоподібних продуктів в дифузійному режимі безполум'яного горіння і де можливо знехтувати променевими тепловтратами.

## I. Висновки

Проведено дослідження особливостей впливу дифузійно-кінетичного відношення, критерію Льюїса, термодифузії і схеми реакції на

характеристики гістерезису тепломасообміну і безполуменового горіння газоповітряних сумішей з домішками горючих газів (водень) на платинових частинках і дротиках дозволили зробити наступні висновки.

Встановлено, що термодифузійний перенос водню збільшує температуру каталітичного горіння газоповітряних сумішей з домішками водню, суттєво зменшує температуру газової суміші і частки водню в ній для самовільного погасання, і практично не впливає на критичні умови каталітичного самозаймання газоповітряних сумішей з домішками водню. Збільшення температури газоповітряної суміші приводить до зменшення тепловіддачі і, отже, до зменшення концентрацій займання і погасання. Концентрація займання зменшується більшою мірою, що пояснюється протіканням процесу в кінетичній області. Знайдені і проаналізовані області критичних умов займання і погасання газоповітряних сумішей з домішками водню, що визначають гістерезис

тепломасообміну на залежностях температура частинки від температури газоповітряної суміші, концентрації домішки горючого газу і діаметру частинки (нитки) каталізатора. Показано, зі зростанням температури газоповітряної суміші дифузійно-кінетичного відношення збільшується при каталітичному займанні водню і зменшується при каталітичному погасанні, а його значення при виродженні гістерезисної петлі наближується до одиниці.

**Калінчак В.В.** - професор, доктор фізико-математичних наук, завідувач кафедри теплофізики;  
**Черненко О.С.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теплофізики;  
**Софронков О.Н.** – доктор технічних наук, професор кафедри хімії навколишнього середовища;  
**Федоренко А.В.** – старший викладач.

- [1] В.Н. Пармон, А.Д. Симонов, В.А. Садыков, С.Ф. Тихов, ФГВ 2, 5 (2015).
- [2] E.V. Rebrov, M.H.J.M. de Croon and J.C. Schouten, Chem Eng Res. Des. 81(A), 744 (2003).
- [3] В.В. Калининчак, А.С. Черненко, В.В. Калугин, Физика аэродисперсных систем 49, 31 (2012).
- [4] V.V. Kalinchak, A.S. Chernenko and V.V. Kalugin, J. Eng. Phys. Thermophys. 88(3), 737 (2015).
- [5] V.V. Kalugin, V.V. Kalinchak and A.S. Chernenko, Kinet. Katal. 56(3), 335(2015).
- [6] В.В. Калининчак, А.С. Черненко, В.В. Калугин, А.Н. Софронков, Физика аэродисперсных систем 51, 41 (2014).
- [7] Wonyoung Choi, Sejin Kwon, Hyun Dong Shin, IJHE 33, 2400 (2008).
- [8] Д.А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике (Наука, Москва, 1987).

V.V. Kalinchak<sup>1</sup>, A.S. Chernenko<sup>1</sup>, A.N. Sofronkov<sup>2</sup>, A.V. Fedorenko<sup>1</sup>

## Influence of Thermal Diffusion on the Hysteresis's Area of Hydrogen Impurities's Catalytic Combustion on Platinum Wire

<sup>1</sup>Odessa I. I. Mechnikov National University, Department of Thermal Physics

<sup>2</sup>Odessa State Ecological University, [teplophys@onu.edu.ua](mailto:teplophys@onu.edu.ua)

A complex investigation of the hysteresis mechanisms of heat and mass exchange and catalytic flameless combustion of hydrogen-air mixtures on platinum's particles and wires. Thermal diffusion of hydrogen does not affect the critical conditions for self-ignition mixture unlike conditions extinction mixture. Method is proposed the analytical determination of the hysteresis areas heat and mass exchange particles (wires) catalyst. Inside the areas there is a catalytic ignition, and outside - stationary states of oxidation and catalytic combustion of combustible gas in the air.

**Keywords:** metal oxidation catalysts, wire, hydrogen, hysteresis heat and mass exchange, self-ignition, extinction, shallow (flameless) burning.