

СОКРАЩЕННЫЙ КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Т. А. Большова, А. Г. Шмаков, С. А. Якимов, Д. А. Князьков,
О. П. Коробейничев

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

На основе анализа кинетического механизма определены ключевые реакции горения синтез-газа при повышенных начальных температурах ($T_0 = 500 \div 700$ К) и давлении ($p = 10 \div 30$ атм). Разработан сокращенный механизм реакций окисления синтез-газа, состоящий из 14 элементарных реакций при участии 13 соединений, который удовлетворительно описывает результаты экспериментов по скорости распространения пламени смесей синтез-газа с кислородом и инертными разбавителями при $T_0 = 300 \div 700$ К, $p = 10 \div 30$ атм и соотношениях $\text{CO}/\text{H}_2 = 0.05 \div 0.95$, а также удовлетворительно предсказывает структуру пламени и зависимость концентрационных пределов распространения пламени от начальной температуры при атмосферном давлении.

Ключевые слова: синтез-газ, скорость распространения пламени, высокие давления, численное моделирование, кинетический механизм, концентрационные пределы распространения пламени.

ВВЕДЕНИЕ

Использование экологически чистых источников энергии в последнее время вызывает большой интерес и связано с принятием во всем мире стратегии по сокращению и нейтрализации вредных выбросов в атмосферу при сжигании различных видов топлива. Синтез-газ (смесь водорода и монооксида углерода) попал в поле зрения исследователей в связи с возможностью широкого его использования вместо традиционных топлив.

Синтез-газ можно эффективно применять в энергетике для получения тепла и электроэнергии в газотурбинных и парогазовых установках. Признано перспективным его использование в качестве топлива для тепловых электростанций комбинированного цикла с интегрированной газификацией. Исходным топливом для таких электростанций является уголь, биомасса, различные органические отходы. Повышение эффективности газификации угольных электростанций до конкурентоспособного уровня (больше чем 40 %) делает процесс с интегрированной газификацией привлекательной альтернативой сжиганию

природного газа. В частности, Департамент энергетики США поставил целью достичь к 2020 г. КПД угольных электростанций 60 %.

Главным направлением увеличения КПД тепловых угольных электростанций является использование работающих на синтез-газе турбин. Однако для разработки таких турбин необходимы данные о характеристиках горючих смесей синтез-газ/воздух. Поскольку сжигание в турбинах происходит при повышенных давлениях и температурах, необходима информация о химических процессах, происходящих в этих условиях. Основным интересом представляет механизм горения синтез-газа в условиях, близких к имеющимся в реальных турбинах (давление $p = 20 \div 30$ атм, начальная температура $T_0 = 300 \div 700$ К).

Целью настоящей работы является исследование химических процессов горения синтез-газа в условиях повышенных давлений и температур, разработка на основе полученных данных сокращенной кинетической схемы, включающей ключевые реакции горения синтез-газа, верификация модели по существующим в настоящее время экспериментальным данным и результатам моделирования по полной кинетической модели.

Таблица 1

Кинетические механизмы для синтез-газа

Модель	Количество реакций	p , атм	Состав горючей смеси
Дэвис и др. [10], 2005 г.	30	1 (N ₂) 1, 15 (He)	H ₂ /воздух ($\phi = 1$ и 3) H ₂ /O ₂ /He ($\phi = 1 \div 2.25$) H ₂ /CO/воздух ($\phi = 1 \div 0.89$)
Саксена, Вилльямс [11], 2006 г.	30	1 (N ₂) 10 \div 20 ((He))	H ₂ /O ₂ /(N ₂ , Ar, He) $D = 0.214$ H ₂ /O ₂ /He $D = 0.08$
Сан и др. [14], 2007 г.	48	1 \div 2 (N ₂) 5 \div 40 (He)	H ₂ /CO/воздух ($\phi = 0.5 \div 5$) H ₂ /CO/O ₂ /He ($\phi = 0.7 \div 3.5$)

КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ОКИСЛЕНИЯ
СИНТЕЗ-ГАЗА

Горючие смеси синтез-газа характеризуются долей CO в топливной смеси CO + H₂(α), долей кислорода в смеси O₂ + N₂ (D) и коэффициентом избытка горючего (ϕ), которые определяются по формулам $\alpha = [\text{CO}]/([\text{CO}] + [\text{H}_2])$, $D = [\text{O}_2]/([\text{O}_2] + [\text{N}_2])$ (для всех горючих смесей с воздухом $D = 0.209$), $\phi = ([\text{CO}] + [\text{H}_2])/2[\text{O}_2]$. Здесь [O₂], [N₂], [CO] и [H₂] — концентрации соответственно кислорода, азота, оксида углерода и водорода в исходной горючей смеси.

Механизм горения синтез-газа включает в себя реакции окисления CO и H₂. Подобно окислению систем водород/кислород, механизм окисления систем монооксид углерода/водород/кислород входит в состав всех механизмов окисления углеводородов. В иерархической структуре механизмов окисления сложных углеводородов он является промежуточным между простейшей системой H₂/O₂ и более сложным механизмом горения формальдегида.

Первые работы по горению синтез-газа относятся к 1959 г. В работах [1, 2] была измерена скорость распространения пламен смесей монооксид углерода/воздух с малыми добавками водорода при атмосферном давлении. Первый детальный кинетический механизм был предложен в [3]. Основой послужили данные по горению и окислению смесей H₂/CO/O₂ в условиях низких и атмосферных давлений. Данные по пределам воспламенения смесей H₂/CO/O₂ (28/1/14 \div 28/60/7) были получены в бомбе постоянного объема в диапазоне температур 570 \div 850 °С. Этот механизм состоял из 19 элементарных реакций. Необходимо отметить,

что в модели [3] константы скоростей реакций были известны с недостаточной точностью, а некоторые из них не приведены совсем.

В дальнейшем механизм окисления CO/H₂/O₂ обсуждался в работах [4, 5]. Механизм [5] был проверен на данных по пиролизу и окислению в ударных трубах, по детонации и окислению в проточном реакторе и реакторе идеального перемешивания, по скорости распространения и структуре ламинарных, предварительно перемешанных углеводородных пламен при атмосферном давлении. Дальнейшее развитие кинетическая модель для окисления и горения смесей синтез-газа получила в работах [6–9].

В последнее время в связи с ростом исследований, связанных с поиском альтернативных топлив, опубликованы новые кинетические механизмы, описывающие различные характеристики горения синтез-газа. В табл. 1 представлены такие модели, описывающие скорость распространения пламени различных смесей синтез-газа при повышенных давлениях.

В работе [10] предложена кинетическая модель, оптимизированная на описание имеющихся на момент ее создания (2005 г.) различных экспериментальных данных по горению смесей синтез-газа. В рассмотрение включены экспериментальные данные по скорости распространения пламен смесей H₂/O₂/He ($\phi = 1 \div 2.25$) при $p = 1$ и 15 атм и пламен бедных смесей H₂/CO/CO₂ при $T_0 \leq 700$ К и $p = 1 \div 5$ атм. Из 30 реакций для 14 веществ авторы выделили 21 реакцию и, оценив погрешности констант скоростей реакций, предложили коэффициенты оптимизации для этих констант, позволяющие описывать набор экспериментальных данных.

В работе [11] приведен сокращенный детальный кинетический механизма для системы водород/монооксид углерода, разработанный на основе ранее созданного механизма горения пропана [12]. Модель состоит из 30 необратимых реакций, из которых 21 стадия описывает окисление водорода, 3 стадии — превращение CO в CO₂, 6 стадий — реакции с участием радикала HCO. Результаты моделирования с использованием этого механизма сопоставлены с экспериментальными данными по скорости распространения ламинарного пламени не только водородокислородных смесей при атмосферном давлении, но и смесей H₂/O₂/He с $D = 0.08$, $T_0 = 298$ К при $p = 10 \div 20$ атм.

В работе [13] проведено сопоставление экспериментальных данных авторов по скорости распространения ламинарных пламен в бедных смесях H₂/CO/CO₂ различного состава (5 ÷ 95 % H₂ и CO и до 40 % CO₂ по объему) при повышенных начальных температурах горючей смеси ($T_0 \leq 700$ К) и $p = 1 \div 5$ атм с результатами моделирования по кинетическому механизму [10]. Авторы [13] пришли к выводу, что механизм [10] для системы H₂/CO хорошо описывает полученные экспериментальные данные при $T_0 \leq 500$ К. При увеличении начальной температуры смеси до 700 К между результатами расчетов и эксперимента появляются существенные расхождения.

Анализируя кинетические модели, авторы работы [14] пришли к заключению, что существующие механизмы горения синтез-газа не были протестированы для расчетов скорости распространения ламинарных пламен при высоком давлении ($p \leq 40$ атм). Они провели эксперименты в бомбе постоянного давления со смесями H₂/CO/воздух (при $p = 1 \div 2$ атм) и H₂/CO/O₂/He (при $p = 5 \div 40$ атм) с различными значениями соотношения CO/H₂ (от 50:50 до 99:1) и коэффициента избытка горючего (от $\phi \approx 0.5$ до 3.5 ÷ 5.0). Замена разбавителя N₂ на He при переходе к более высоким давлениям была вызвана тем, что при $p \gtrsim 5$ атм пламена смесей с азотом были нестабильными и имели ячеистую структуру, а при использовании гелия эти нежелательные эффекты устранялись.

Для описания своих экспериментальных данных, а также полученных в работах [15, 16] авторы [14] предложили кинетический

механизм, включающий 48 элементарных реакций для 16 соединений (H₂, O₂, CO, CO₂, H₂O, H, O, OH, HO₂, H₂O₂, HCO, CH₂O, CH₂OH, Ar, He, N₂). Результаты расчета хорошо соответствовали измеренным скоростям распространения пламен при изменении коэффициента избытка топлива при комнатной температуре, различных соотношениях CO/H₂ и $p = 1, 2, 5, 10, 20, 40$ атм. Они также сопоставили результаты своего моделирования с расчетами по механизму [17] и механизму [10]. Установлено, что механизм [10] хорошо предсказывает скорость пламени при $p = 1 \div 5$ атм. Однако при $p > 5$ атм в смесях с избытком горючего механизм [14] демонстрирует лучшее согласие с экспериментальными данными, чем механизм [10].

Анализ показал, что наиболее совершенным детальным механизмом, который описывает экспериментальные данные по скорости распространения ламинарных пламен смесей H₂/CO/воздух и H₂/CO/O₂/He при высоких давлениях ($p \leq 40$ атм) и температурах ($T_0 \leq 800$ К), можно считать механизм [14]. С целью установления ключевых реакций и соединений на основе этого механизма в настоящей работе проведен анализ кинетики горения синтез-газа при высоких давлениях и повышенных начальных температурах.

Для анализа выбраны три смеси CO + H₂ с отношениями CO/H₂ 5:95, 50:50 и 75:25, которые соответствуют доле CO в топливной смеси $\alpha = 0.05, 0.5$ и 0.75. Исследовался весь диапазон коэффициента избытка горючего, в котором возможно горение смесей синтез-газа с кислородом и инертными разбавителями. Начальная температура смеси $T_0 = 300 \div 700$ К, диапазон давлений $p = 10 \div 30$ атм.

Для расчета скорости распространения пламени, его структуры и коэффициентов чувствительности использовались программа PREMIX [18] из пакета CHEMKIN-II [19] и приведенный в табл. 2 кинетический механизм. Термодинамические и транспортные данные для соединений взяты из работы [14]. Профили скоростей образования H и CO вычислены с помощью программы KINALC [20].

Пределы распространения пламен смесей синтез-газа с различными соотношениями CO/H₂ при $p = 1$ атм и $T_0 = 300 \div 700$ К

Таблица 2

Механизм реакций окисления $H_2/CO/O_2$ [14] ($k = AT^n \exp(-E_a/RT)$)

Номер реакции	Реакция	A^a	n	E_a , кал/моль
R1	$H + O_2 = O + OH$	$6.73 \cdot 10^{15}$	-0.50	16670
R2	$O + H_2 = H + OH$	$3.82 \cdot 10^{12}$	0	7948
R3	$O + H_2 = H + OH$	$8.79 \cdot 10^{14}$	0	19170
R4	$H_2 + OH = H_2O + H$	$2.17 \cdot 10^8$	1.52	3457.4
R5	$OH + OH = O + H_2O$	$3.35 \cdot 10^4$	2.42	-1927
R6	$H_2 + M = H + H + M$	$2.23 \cdot 10^{14}$	0	96070
$CO/1.9/CO_2/3.8/H_2/0/N_2/0/H_2O/0^b$				
R7	$H_2 + H_2 = H + H + H_2$	$9.03 \cdot 10^{14}$	0	96070
R8	$H_2 + N_2 = H + H + N_2$	$4.58 \cdot 10^{19}$	-1.4	104400
R9	$H_2 + H_2O = H + H + H_2O$	$8.43 \cdot 10^{19}$	-1.1	104400
R10	$O + O + M = O_2 + M$	$6.16 \cdot 10^{15}$	-0.5	0
$H_2/2.5/H_2O/12/CO/1.9/CO_2/3.8/Ar/0/He/0^b$				
R11	$O + O + Ar = O_2 + Ar$	$1.89 \cdot 10^{13}$	0	-1788
R12	$O + O + He = O_2 + He$	$1.89 \cdot 10^{13}$	0	-1788
R13	$O + H + M = OH + M$	$4.71 \cdot 10^{18}$	-1.0	0
$H_2/2.5/H_2O/12/Ar/0.75/He/0.75/CO/1.9/CO_2/3.8^b$				
R14	$H + OH + M = H_2O + M$	$2.21 \cdot 10^{22}$	-2.0	0
$H_2/2.5/H_2O/6.39/Ar/0.38/He/0.38/CO/1.9/CO_2/3.8^b$				
R15	$H + O_2(+M) = HO_2(+M)$	k_∞ $4.65 \cdot 10^{12}$	0.4	0
	$F_c = 0.57^c$	k_0 $2.65 \cdot 10^{19}$	-1.3	0
$Ar/0/HE/0/H_2O/0/CO/1.9/CO_2/2.4/H_2/1.49^b$				
R16	$H + O_2(+Ar) = HO_2(+Ar)$	k_∞ $4.65 \cdot 10^{12}$	0.4	0
	$F_c = 0.51^c$	k_0 $6.89 \cdot 10^{18}$	-1.2	0
R17	$H + O_2(+He) = HO_2(+He)$	k_∞ $4.65 \cdot 10^{12}$	0.4	0
	$F_c = 0.51^c$	k_0 $6.89 \cdot 10^{18}$	-1.2	0
R18	$H + O_2(+H_2O) = HO_2(+H_2O)$	k_∞ $4.65 \cdot 10^{12}$	0.4	0
	$F_c = 0.81^c$	k_0 $3.63 \cdot 10^{19}$	-1.0	0
R19	$H_2 + O_2 = HO_2 + H$	$7.40 \cdot 10^5$	2.43	53502
R20	$HO_2 + H = H_2O + O$	$1.44 \cdot 10^{12}$	0	0
R21	$HO_2 + H = OH + OH$	$6.00 \cdot 10^{13}$	0	295
R22	$HO_2 + O = O_2 + OH$	$1.63 \cdot 10^{13}$	0	-445.1
R23	$HO_2 + OH = H_2O + O_2$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	0
R24	$HO_2 + OH = H_2O + O_2$	$5.80 \cdot 10^{13}$	0	3974
R25	$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	$4.20 \cdot 10^{14}$	0	11982

Продолжение таблицы 2

Номер реакции	Реакция	A^a	n	E_a , кал/моль
R26	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1.30 \cdot 10^{11}$	0	-1 629.3
R27	$\text{H}_2\text{O}_2(+\text{M}) = \text{OH} + \text{OH} (+ \text{M})$	k_∞	0	48 480
	$F_c = 0.5^c$	k_0	0	45 500
$\text{H}_2/2.5/\text{H}_2\text{O}/12/\text{CO}/1.9/\text{CO}_2/3.8/\text{Ar}/0.875/\text{He}/0.875^b$				
R28	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{HO}_2 + \text{H}_2$	$1.69 \cdot 10^{12}$	0	3 755.4
R29	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	$1.02 \cdot 10^{13}$	0	3 576.6
R30	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{HO}_2$	$8.43 \cdot 10^{11}$	0	3 970
R31	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} = \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.70 \cdot 10^{18}$	0	29 410
R32	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} = \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2.00 \cdot 10^{12}$	0	427.2
R33	$\text{CO} + \text{O}(+\text{M}) = \text{CO}_2(+\text{M})$	$3.00 \cdot 10^{14}$	0	3 000
$\text{H}_2/2.5/\text{H}_2\text{O}/12/\text{CO}/1.9/\text{CO}_2/3.8^b$				
R34	$\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{O}$	$2.53 \cdot 10^{12}$	0	47 700
R35	$\text{CO} + \text{HO}_2 = \text{CO}_2 + \text{OH}$	$1.15 \cdot 10^5$	2.278	17 545
R36	$\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	15 995.4
R37	$\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$	$9.00 \cdot 10^{11}$	0	4 570.1
R38	$\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$	$1.01 \cdot 10^{11}$	0	59.6
R39	$\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	$4.00 \cdot 10^{13}$	0	15 540
$\text{H}_2/2.5/\text{H}_2\text{O}/6/\text{CO}/1.9/\text{CO}_2/3.8^b$				
R40	$\text{HCO} + \text{H} = \text{CO} + \text{H}_2$	$1.11 \cdot 10^{14}$	0	0
R41	$\text{HCO} + \text{O} = \text{CO} + \text{OH}$	$3.00 \cdot 10^{13}$	0	0
R42	$\text{HCO} + \text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}$	$3.00 \cdot 10^{13}$	0	0
R43	$\text{HCO} + \text{OH} = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$1.02 \cdot 10^{14}$	0	0
R44	$\text{HCO} + \text{HO}_2 = \text{CO}_2 + \text{OH} + \text{H}$	$3.00 \cdot 10^{13}$	0	0
R45	$\text{HCO} + \text{HCO} = \text{H}_2 + \text{CO} + \text{CO}$	$3.01 \cdot 10^{12}$	0	0
R46	$\text{HCO} + \text{HCO} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$	$2.70 \cdot 10^{13}$	0	0
R47	$\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{HO}_2$	$5.90 \cdot 10^9$	0.932	737
R48	$\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{HO}_2$	$1.55 \cdot 10^4$	2.38	-1 526

^aРазмерность констант скоростей реакций — см³, моль, с, кал, К.

^bКоэффициенты эффективности для третьего тела.

^c k_0 — константа скорости реакции в области низких давлений, k_∞ — константа скорости реакции в области высоких давлений, F_c — параметр переходной кривой, $F_c = (1 - \alpha) \exp(-T/T^{***}) + \alpha \exp(-T/T^{**})$.

были рассчитаны по методике, описанной в работе [21]. Для расчетов использована программа OPDIFF [22]. Суть этой методики заключается в экстраполяции рассчитанной зависимости степени растяжения пламени от ϕ в момент гашения к нулевому значению

степени растяжения, что соответствует концентрационным пределам распространения пламени в неподвижной горючей смеси, т. е. <нерастяженному> пламени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ кинетической модели окисления синтез-газа

Современные методы исследования механизма включают анализ чувствительности и анализ путей реакций — интегральный или локальный (в определенной пространственной точке пламени или в зоне с определенной температурой). Вычисление коэффициентов чувствительности для основных характеристик пламени (скорости свободного распространения и скорости образования компонентов системы) позволяет определить лимитирующие стадии процесса.

Для того чтобы выяснить влияние давления и доли CO в синтез-газе на роль реакций в механизме горения, были рассчитаны коэффициенты чувствительности скорости распространения пламени к константам скоростей реакций для стехиометрических смесей при $T_0 = 300 \text{ K}$, $p = 10 \div 30 \text{ атм}$. Результаты вычислений приведены на рис. 1. Данные расчета показывают, что набор реакций, наиболее сильно влияющих на скорость распространения пламени синтез-газа, сохраняется один и тот же при различных давлениях. Сильнее всего повышение давления влияет на коэффициенты чувствительности реакции разветвления (R1) и реакции обрыва (R15) цепей. (Везде далее нумерация реакций соответствует табл. 2.) При увеличении содержания CO в горючей смеси CO + H₂ с 5 до 75 % (см. рис. 1, б) возрастает чувствительность скорости пламени к константам скоростей реакций с участием CO (R36–R38).

Влияние коэффициента избытка горючего на коэффициенты чувствительности реакций в кинетическом механизме [14] иллюстрирует рис. 2. Видно, что в бедных ($\phi = 0.75$) и стехиометрических ($\phi = 1$) пламенах с низким содержанием CO в горючей смеси ($\alpha = 0.05$) сильнее всего на скорость распространения пламени влияют константы скоростей реакций, связанных с горением водорода H₂, — R1, R3, R4, R14, R15, R19, R21. В богатых ($\phi = 3.5$) пламенах важную роль играют реакции с радикалом H, прежде всего разветвления (R1) и рекомбинации (–R7, –R9), а также реакции с участием HCO (R40 и –R39). (Знак перед номером реакции обозначает направление полной реакции.)

С увеличением содержания CO в смеси CO + H₂ от $\alpha = 0.05$ до $0.5 \div 0.75$ возрастает роль реакций, связанных с превращением

CO. В бедных и стехиометрических пламенах ($\phi = 0.75$ и 1) наибольший коэффициент чувствительности имеет реакция CO + OH = CO₂ + H (R36–R38). Увеличение константы скорости этой реакции приводит к возрастанию расчетной скорости распространения пламени. При переходе к богатым пламенам ($\alpha = 0.5$, $\phi = 3.5$) возрастает роль реакций R33, –R39, R40.

Полученные при анализе данные (см. рис. 2) показывают сильную зависимость коэффициента чувствительности скорости пламени синтез-газа от коэффициента избытка горючего смеси. Это прежде всего связано с изменением путей превращения основных компонентов синтез-газа при переходе от бедных смесей к богатым.

Для выяснения влияния коэффициента избытка горючего на изменение основных путей расходования H₂ и CO в пламени с помощью программ PREMIX и KINALC были рассчитаны скорости расходования этих соединений в зоне пламени, соответствующей максимальной скорости реакции разветвления H + O₂ = O + OH. Расчеты с использованием механизма [14] выполнены для пламен горючих смесей бедного ($\phi = 0.75$) и богатого ($\phi = 4.0$) составов при $\alpha = 0.5$, $T_0 = 300 \text{ K}$, $p = 20 \text{ атм}$. Результаты приведены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что изменение коэффициента избытка горючего сказывается главным образом на механизме и путях расходования CO при горении синтез-газа. Расходование CO происходит по трем реакциям: CO + OH = CO₂ + H, H + CO + M = HCO + M и CO + O(+M) = CO₂(+M). Основной является первая. По этой реакции в бедном пламени ($\phi = 0.75$) расходуется до 94 % CO исходной горючей смеси. Значимость реакций с радикалом OH в пламени стехиометрического и бедного составов обусловлена его высокой концентрацией в реакционной зоне пламени синтез-газа по сравнению с другими атомами и радикалами. Так, например, максимальная концентрация H и O приблизительно в три раза меньше максимальной концентрации OH. Кроме того, расчеты показали, что концентрация радикала HO₂ достаточно существенна в низкотемпературной зоне пламени.

В богатых пламенах реакция CO + OH = CO₂ + H также остается значимой, но ее роль в расходовании CO снижается. В пламенах

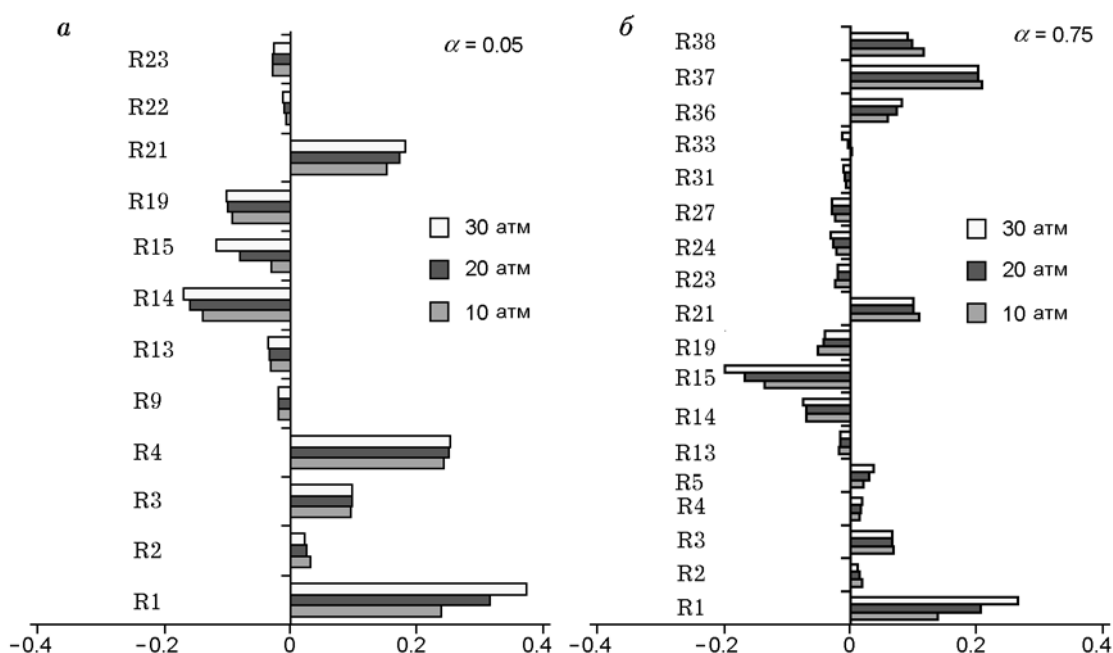


Рис. 1. Коэффициенты чувствительности скорости распространения пламени смеси $\text{CO}/\text{H}_2/\text{воздух}$ ($T_0 = 300 \text{ K}$, $\phi = 1$) при различных давлениях

синтез-газа с $\phi = 2$ по этой реакции расходуется до $\approx 85\%$ CO горючей смеси, а в пламенах с $\phi = 4$ — около $\approx 56\%$ CO , содержащегося в свежей горючей смеси.

По реакции $\text{CO} + \text{O}(+\text{M}) = \text{CO}_2(+\text{M})$ в бедном и богатых пламенах расходуется около $5 \div 6\%$ CO . Наиболее чувствительным к изменению состава горючей смеси является путь с образованием HCO . В богатых пламенах по этому пути расходуется от 9% (при $\phi = 2$) до 39% (при $\phi = 4$) исходного количества CO , а в бедном пламени (при $\phi = 0.75$) этот канал превращения CO практически не реализуется.

Из рис. 3 видно, что H_2 в данной зоне пламени расходуется по двум реакциям. Основной является реакция $\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ — реагирует $74 \div 83\%$ исходного водорода. По другой реакции (разветвления) $\text{H}_2 + \text{O} = \text{H} + \text{OH}$ расходуется $17 \div 25\%$ H_2 . Изменение коэффициента избытка горючего в диапазоне $\phi = 0.75 \div 4$ слабо влияет на соотношения между основными реакциями окисления H_2 .

При горении смесей синтез-газа с высоким содержанием CO ведущей является реакция $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$. В механизме [14] эта реакция представлена с различными значениями константы скорости — R36, R37, R38. Для выяснения вклада каждой из этих реакций в суммарную скорость расходования

были рассчитаны скорости расходования CO во фронте пламени. Результаты представлены на рис. 4. Основное расходование CO определяется суммарной скоростью реакций R36–R38. Если рассматривать интегральную (полную) по всей зоне горения скорость реакции $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$, то для богатых пламен ($\phi = 2$) скорость расходования CO составляет более 90% от полной скорости по всем реакциям, включенным в механизм [14]. Максимум суммарной скорости расходования по реакциям R36–R38 находится в области температур $1500 \div 1800 \text{ K}$ для пламени $\text{H}_2/\text{CO}/\text{воздух}$ при $T_0 = 300 \text{ K}$, $\alpha = 0.5$, $\phi = 2$, $p = 20 \text{ атм}$.

В низкотемпературной области пламени суммарная скорость реакции определяется константами скоростей реакций R37 и R38. В области температур $1500 \div 1800 \text{ K}$ становится существенной скорость расходования по реакции R36, константа скорости которой имеет наибольшую энергию активации по сравнению с двумя другими.

До сих пор малоизученным остается вопрос о влиянии повышенной начальной температуры смеси на кинетику превращения компонентов синтез-газа. Как показывают результаты моделирования, повышение начальной температуры с 300 до 700 K

Таблица 3

Наиболее важные реакции механизма окисления синтез-газа при $p = 10 \div 30$ атм, $T_0 = 300 \div 700$ К

Метод анализа	Характеристика горючих смесей			
	Бедные смеси ($\phi \leq 1$)		Богатые смеси ($\phi > 1$)	
	$\alpha < 0.5$	$\alpha \geq 0.5$	$\alpha < 0.5$	$\alpha \geq 0.5$
Анализ коэффициентов чувствительности для скорости распространения пламен	R1, R3, R4, R14, R15, R19, R21	R1, R3, R4, R14, R15, R19, R21, R36, R37, R38	R1, R3, R4, R6, R7, R9, R14, R15, R19, R21, R39, R40	R1, R3, R4, R6, R7, R9, R14, R15, R19, R21, R33, R37, R38, R39, R40
Анализ коэффициентов чувствительности для концентрации H_2	—	R1, R3, R4, R15, R19, R21, R37	—	—
Анализ коэффициентов чувствительности для концентрации CO	—	R1, R3, R14, R15, R21, R27, R36, R37, R38	—	—
Анализ скорости реакций образования и расходования H	—	R1, R3, R4, R15, R21, R37, R38	—	R1, R3, R4, R15, R21, R39, R40
Анализ скорости реакций образования и расходования CO	—	R33, R36, R37, R38	—	R33, R35, R37, R38, R39, R40

(см. рис. 4) не приводит к существенным изменениям профилей скоростей расходования CO по зоне горения. Значения скоростей реакций при $T_0 = 700$ К возрастают в $2 \div 2.5$ раза, это приводит к росту скорости распространения пламени, но соотношение между скоростями реакций, по которым идет расходование CO, остается таким же, как и при $T_0 = 300$ К.

Обобщенные данные, полученные в результате проведенного комплексного анализа механизма реакций окисления синтез-газа, представлены в табл. 3. Приведены реакции, которые в этом механизме окисления синтез-газа являются наиболее важными при определенных условиях. Из таблицы следует, что сокращенный механизм, удовлетворительно описывающий горение синтез-газа в диапазонах $T_0 = 300 \div 700$ К и $p = 10 \div 30$ атм, должен содержать порядка 14–16 реакций.

Таким образом, проведенный анализ детального механизма окисления синтез-газа [14] в широком диапазоне условий позволил нам выявить набор ключевых реакций и предложить сокращенный механизм окисления синтез-газа для описания скорости распространения пламени при повышенных давлениях и температурах. Сокращенный

механизм состоит из 14 элементарных реакций для 13 соединений (H_2 , O_2 , CO, CO_2 , H_2O , H, O, OH, HO_2 , HCO, Ar, He, N_2) (табл. 4). Константы скорости большинства этих реакций взяты из работы [14]. Для реакции продолжения цепи $O + H_2 = H + OH$, представленной в модели [14] с двумя константами (R2 и R3), в диапазоне температур $297 \div 2495$ К принята аппроксимация $k_{s2} = 5.06 \cdot 10^4 T^{2.67} \exp(-6290/RT)$ (E — кал/моль) из работ [9, 17]. Константа скорости реакции рекомбинации атомов водорода $H + H + M = H_2 + M$ используется в виде, предложенном в работе [9]. Анализ показал, что суммарная константа скорости реакции $CO + OH = CO_2 + H$, приведенной в механизме [14] с тремя константами скорости, хорошо описывается одной константой из модели [17], представленной в виде $k_{s12} = 1.8 \cdot 10^5 T^{1.9} \exp(+1160/RT)$ (E — кал/моль).

Численное моделирование скорости распространения пламени

Разработанный сокращенный механизм тестировали путем сопоставления результатов расчета по этому механизму с имеющимися в литературе экспериментальными данными по скорости распространения пламени синтез-

Таблица 4

Сокращенный механизм реакций окисления $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2$ ($k = AT^n \exp(-E_a/RT)$)

Номер реакции	Реакция	A^a	n	E_a , кал/моль
S1	$\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$	$6.73 \cdot 10^{15}$	-0.50	16 670
S2	$\text{O} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{OH}$	$5.06 \cdot 10^4$	2.67	6 290
S3	$\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$1.17 \cdot 10^8$	1.52	3 457.4
S4	$\text{OH} + \text{OH} = \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$3.39 \cdot 10^4$	2.42	-1 927
S5	$\text{H} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{M}$	$7.00 \cdot 10^{17}$	-1.0	0
$\text{H}_2/28/\text{H}_2\text{O}/14.3/\text{CO}/3.0/\text{CO}_2/3.0^b$				
S6	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	$2.21 \cdot 10^{22}$	-2.00	0
$\text{H}_2/2.5/\text{H}_2\text{O}/6.39/\text{Ar}/0.38/\text{He}/0.38/\text{CO}/1.9/\text{CO}_2/3.8^b$				
S7	$\text{H} + \text{O}_2(+\text{M}) = \text{HO}_2(+\text{M})$	k_∞	0.44	0
		k_0	-1.3	0
$\alpha = 0.57, T^{***} = 1.0 \cdot 10^{-30}, T^* = 1.0 \cdot 10^{30} \text{ c}$ $\text{Ar}/0/\text{He}/1.5/\text{CO}/1.9/\text{CO}_2/2.4/\text{H}_2/1.49^b$				
S8	$\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}$	$7.4 \cdot 10^5$	2.433	53 502.0
S9	$\text{HO}_2 + \text{H} = \text{OH} + \text{OH}$	$6.0 \cdot 10^{13}$	0	2.95
S10	$\text{HO}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$5.0 \cdot 10^{13}$	0	1 105.8
S11	$\text{CO} + \text{O} + \text{M} = \text{CO}_2 + \text{M}$	$3.0 \cdot 10^{14}$	0	3 000
$\text{H}_2/2.5/\text{H}_2\text{O}/12/\text{CO}/1.9/\text{CO}_2/3.8^b$				
S12	$\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$	$1.8 \cdot 10^5$	1.9	-1 160
S13	$\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	$4.0 \cdot 10^{13}$	0	15 540
$\text{H}_2/2.5/\text{H}_2\text{O}/6/\text{CO}/1.9/\text{CO}_2/3.8/\text{Ar}/1.0^b$				
S14	$\text{HCO} + \text{H} = \text{CO} + \text{H}_2$	$1.11 \cdot 10^{14}$	0	0

^aРазмерность констант скорости реакций — см^3 , моль, с, кал, К.

^bКоэффициенты эффективности для третьего тела.

^c k_0 — константа скорости реакции в области низких давлений, k_∞ — константа скорости реакции в области высоких давлений.

газа при $T_0 = 300 \div 700$ К, $p = 10 \div 40$ атм и соотношениях CO/H_2 от 5/95 до 95/5, а также сопоставлением с результатами расчета по детальному полному механизму [14].

В работах [13, 14, 23] приведены результаты измерения скорости распространения пламен синтез-газа в условиях, близких к режимам сгорания в газовых турбинах. В работе [14] скорость распространения пламени смесей синтез-газа измеряли при $T_0 = 298$ К и $p = 1 \div 40$ атм, в работе [13] — при $T_0 \leq 700$ К и $p = 1 \div 5$ атм, в работе [23] — при $T_0 \leq 600$ К и $p \leq 15$ атм.

На рис. 5 представлены экспериментальные данные [14] и результаты расчета с использованием сокращенного механизма скорости распространения пламени смесей $\text{CO}/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{He}$ при $p = 10, 20$ и 40 атм. Данные моделирования и эксперимента удовлетворительно согласуются во всем диапазоне коэффициента избытка горючего.

На рис. 6 приведены экспериментальные данные из работы [23] и результаты моделирования по сокращенному механизму (см. табл. 4) скорости распространения бедного ($\phi = 0.6$ и 0.8) пламени $\text{CO}/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{He}$ при

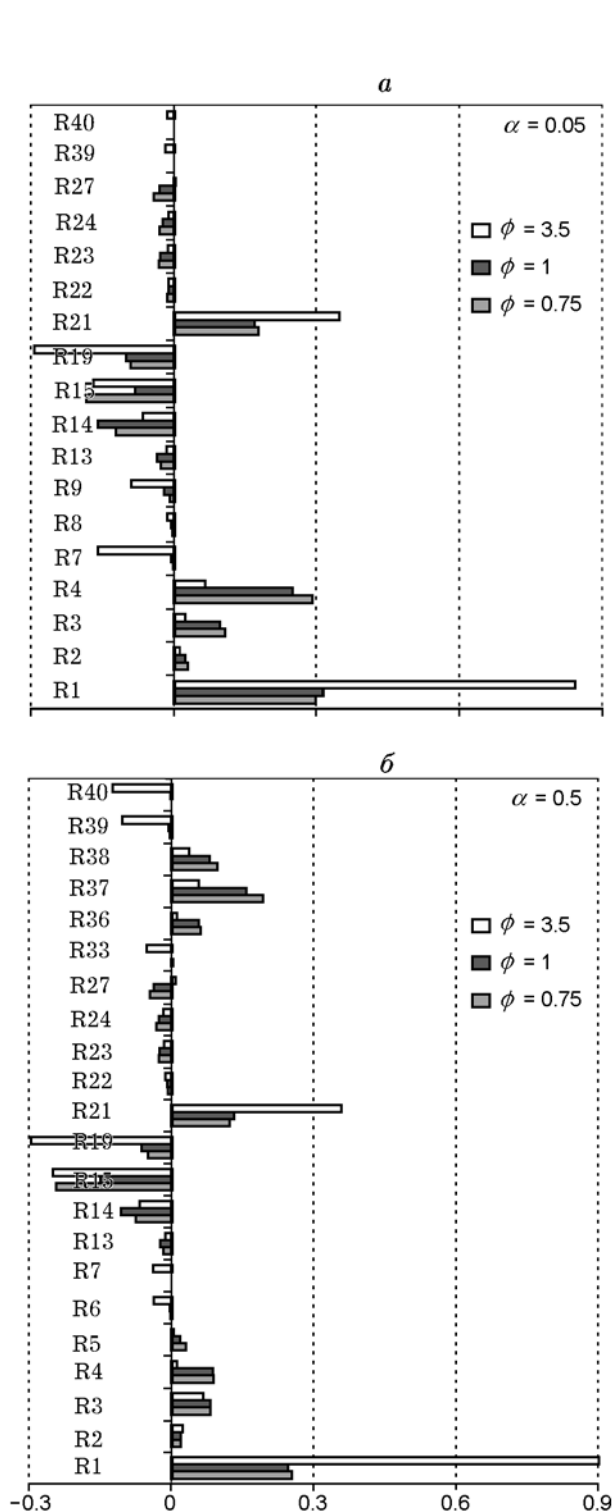


Рис. 2. Коэффициенты чувствительности скорости распространения пламени смеси $\text{CO}/\text{H}_2/\text{воздух}$ ($T_0 = 300 \text{ K}$, $p = 20 \text{ атм}$) при различных значениях коэффициента избытка горючего

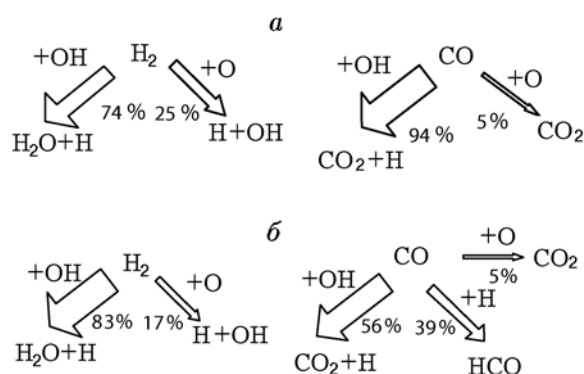


Рис. 3. Основные пути расходования H_2 и CO в пламени $\text{CO}/\text{H}_2/\text{воздух}$ при $T_0 = 300 \text{ K}$, $\alpha = 0.5$, $p = 20 \text{ атм}$, $\phi = 0.75$ (а) и 4.0 (б)

$p = 15 \text{ атм}$ и $T_0 = 300$ и 600 K . Сокращенный механизм одинаково хорошо описывает данные эксперимента при этих двух температурах в достаточно широком диапазоне соотношений CO/H_2 ($\alpha = 0.2 \div 0.75$).

Авторы провели сравнение результатов моделирования скорости распространения пламени $\text{CO}/\text{H}_2/\text{воздух}$ при изменении ϕ , полученные с использованием детального механизма [14] и сокращенного механизма (см. табл. 4) в диапазонах $p = 10 \div 30 \text{ атм}$, $T_0 = 500 \div 700 \text{ K}$ и $\text{CO}/\text{H}_2 = 0.05 \div 0.75$. На рис. 7 приведены данные в указанных диапазонах p и CO/H_2 при $T_0 = 500 \text{ K}$. Зависимости, полученные с помощью обоих механизмов, удовлетворительно согласуются. Наибольшее различие ($\approx 10 \div 15 \%$) наблюдается для пламен с большим содержанием H_2 ($\alpha = 0.05$) при $p = 10 \text{ атм}$. При повышении давления и/или увеличении содержания CO в смеси $\text{CO} + \text{H}_2$ это различие уменьшается и составляет не более $5 \div 7 \%$.

Расчет концентрационных пределов распространения пламени

Для доказательства адекватности полученной сокращенной модели проведены расчеты пределов распространения пламени синтез-газа для смесей с повышенной начальной температурой при атмосферном давлении. Экспериментальные данные для повышенных давлений в литературе отсутствуют.

Результаты измерения концентрационных пределов распространения пламени в смесях синтез-газа при $p = 1 \text{ атм}$ были опубликованы

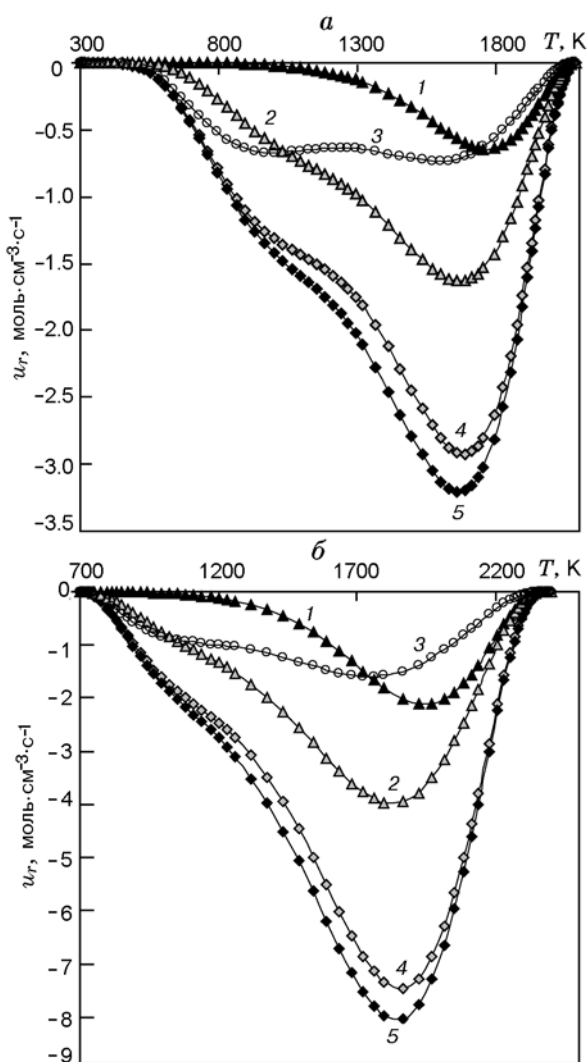


Рис. 4. Скорости реакции в пламени смеси $\text{CO}/\text{H}_2/\text{воздух}$: $\alpha = 0.5$, $\phi = 2$, $p = 20$ атм, $T_0 = 300$ (а) и 700 К (б); 1 – R36, 2 – R37, 3 – R38, 4 – R36 + R37 + R38, 5 – полная по всем реакциям

в работе [24]. Горючую смесь известного состава, находящуюся в стальном сосуде (труба диаметром $\varnothing 50.8$ мм, длиной 1 м) поджигали искрой. Смесь считалась негорючей, если всякий раз при повторении эксперимента пламя не распространялось по всему сосуду. Авторы [24] обращают внимание на важность времени выдержки горючей смеси в реакционном сосуде непосредственно перед зажиганием искрой. С увеличением времени пребывания смеси в реакционном сосуде концентрационные пределы сужаются (из-за окисления горючей смеси), поэтому они выбрали относительно небольшое время

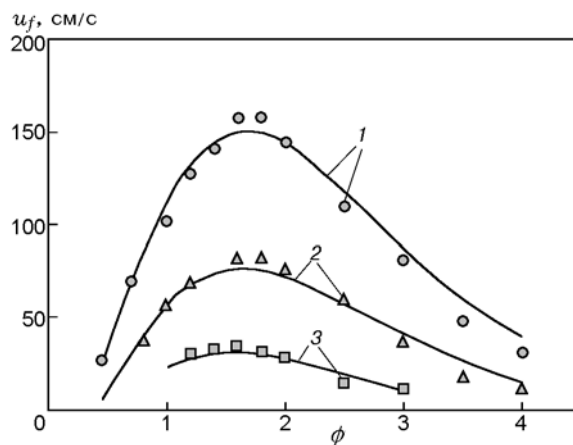


Рис. 5. Зависимость скорости распространения пламени смесей $\text{CO}/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{He}$ от коэффициента избытка горючего: $T_0 = 300$ К, $D = 0.125$; 1 – $p = 10$ атм, $\alpha = 0.5$, 2 – $p = 20$ атм, $\alpha = 0.75$, 3 – $p = 40$ атм, $\alpha = 0.95$; точки – эксперимент [14], линии – сокращенный механизм

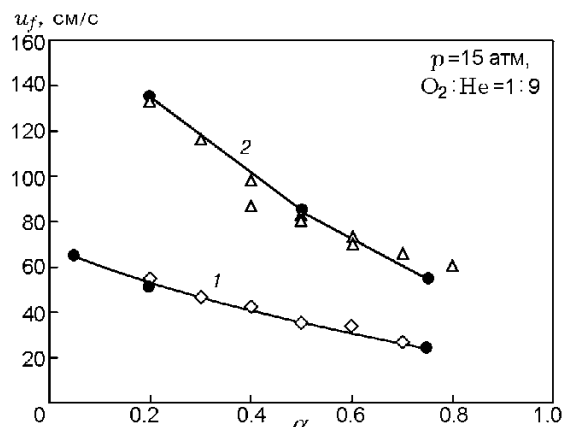


Рис. 6. Зависимость скорости распространения пламени смеси $\text{CO}/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{He}$ от α : $p = 15$ атм, $D = 0.1$; ромбы и треугольники – эксперимент [23]; кружки – сокращенный механизм: 1 – $T_0 = 600$ К, $\phi = 0.6$, 2 – $T_0 = 300$ К, $\phi = 0.8$

выдержки перед зажиганием – 5 мин.

На рис. 8 показаны рассчитанные и экспериментально измеренные зависимости верхнего и нижнего концентрационных пределов распространения пламени смеси $\text{H}_2/\text{CO}/\text{воздух}$ ($\alpha = 0.5$, $p = 1$ атм) от ее начальной температуры. Разработанный сокращенный механизм практически с той же точностью описывает концентрационные пределы, что и детальный кинетический

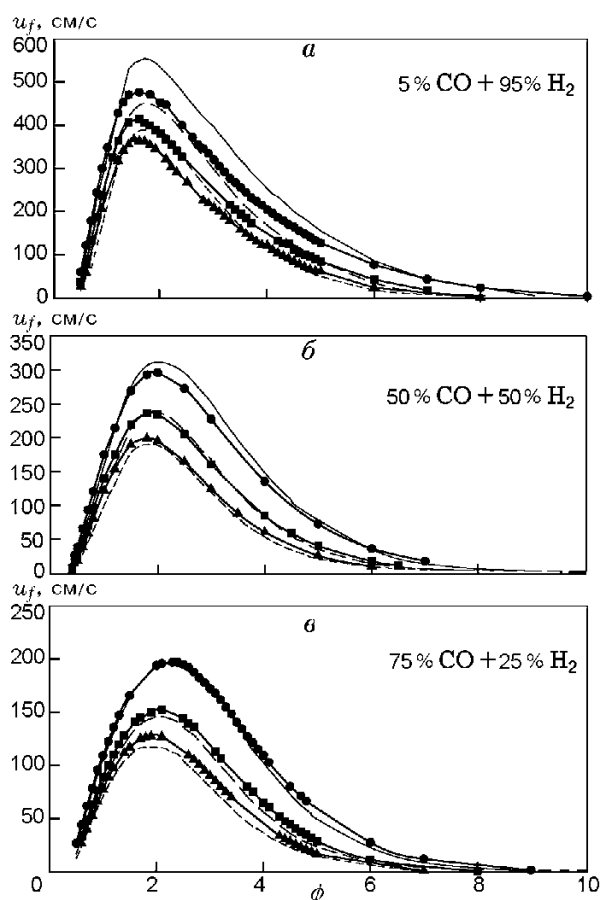


Рис. 7. Зависимость скорости распространения пламени смеси $\text{CO}/\text{H}_2/\text{воздух}$: $p = 10 \div 30$ атм, $T_0 = 500$ К, $\alpha = 0.05$ (а), 0.5 (б), 0.75 (в); тонкие линии без символов — модель [14], жирные линии с символами — сокращенный механизм, ● — 10 атм, ■ — 20 атм, ▲ — 30 атм

механизм [14].

Расчет структуры пламени

Тестирование сокращенного механизма реакций также проводили путем сопоставления результатов расчета структуры пламени с использованием полного и сокращенного механизмов. Рассчитанные по ним профили концентрации и температуры приведены на рис. 9. Видно, что хорошо согласуются между собой профили не только основных компонентов пламени (H_2 , O_2 , H_2O , CO , CO_2), но и активных частиц — атомов и радикалов (H , OH , O).

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод, что представленные в табл. 4 реакции являются ключевыми при

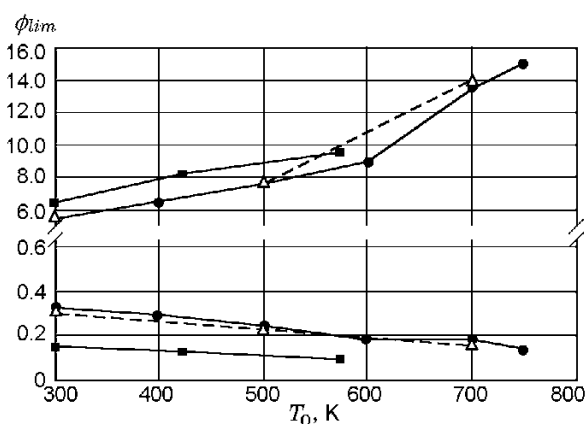


Рис. 8. Концентрационные пределы распространения пламени смеси $\text{CO}/\text{H}_2/\text{воздух}$ при различных начальных температурах горючей смеси: $\alpha = 0.5$, $p = 1$ атм; ● — расчет по механизму [14], Δ — расчет по сокращенному механизму, ■ — эксперимент [24]

горении смесей синтез-газа при $T_0 \leq 700$ К и $p = 10 \div 30$ атм. Поскольку экспериментальные данные по скорости распространения пламени синтез-газа при повышенных температурах и давлении в настоящее время фактически представлены только в работе [23], то для проверки и дальнейшей модернизации разработанного механизма необходимо получение новых экспериментальных данных в этом диапазоне условий.

ВЫВОДЫ

На основе анализа кинетического механизма горения смесей синтез-газа с кислородом и инертными разбавителями предложен сокращенный механизм реакций, описывающий скорость распространения пламени смесей синтез-газа при повышенной начальной температуре ($T_0 \leq 700$ К), в диапазоне давлений $p = 10 \div 30$ атм и интервале соотношений CO/H_2 0.05 \div 0.75. Сокращенный механизм удовлетворительно описывает концентрационные пределы распространения пламени смеси $\text{CO}/\text{H}_2/\text{воздух}$ в диапазоне температур $T_0 = 300 \div 700$ К при $p = 1$ атм. Повышение давления с 10 до 30 атм не влияет на набор ключевых реакций горения синтез-газа. В смесях синтез-газа с низким содержанием CO ($\alpha = 0.05$) скорость распространения пламени определяется реакциями окисления

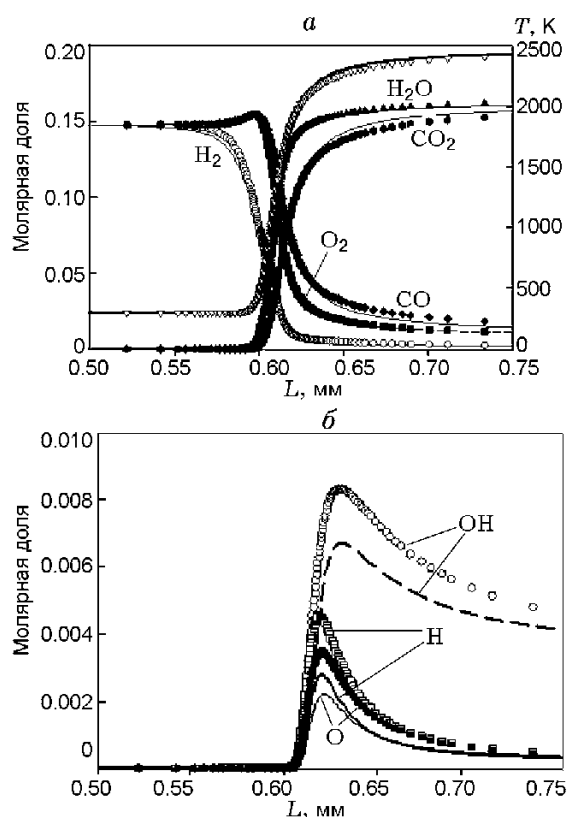


Рис. 9. Профили температуры и концентраций в пламени смеси $\text{CO}/\text{H}_2/\text{воздух}$: $\alpha = 0.5$, $p = 20$ атм, $T_0 = 300$ К, $\phi = 1$; символы — модель [14], линии — сокращенный механизм

водорода, а в смесях с высоким содержанием CO — реакцией $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$, в которой расходуется до 90 % CO . Реакции с участием HCO играют заметную роль в механизме окисления синтез-газа только в богатых пламенах ($\phi > 2$) или в смесях с высоким содержанием CO ($\alpha > 0.5$).

ЛИТЕРАТУРА

- Scholte T. G., Vaags P. B. The influence of small quantities of hydrogen and hydrogen compounds on the burning velocity of carbon monoxide-air flames // *Combust. Flame.* — 1959. — V. 3. — P. 503.
- Scholte T. G., Vaags P. B. Burning velocities of mixtures of hydrogen, carbon monoxide and methane with air // *Combust. Flame.* — 1959. — V. 3. — P. 511.
- Dixon-Lewis G., Williams D. J. The oxidation of hydrogen and carbon monoxide // *Comprehensive Chemical Kinetics* / C. H. Bamford, C. F. H. Tipper (Eds). — Amsterdam: Elsevier, 1977. — P. 1–248.
- Gardiner W. C., Jr., Olson D. B. Chemical kinetics of high temperature combustion // *Ann. Rev. Phys. Chem.* — 1980. — V. 31. — P. 377.
- Westbrook C. K., Dryer F. L. Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion // *Progress in Energy and Combust. Sci.* — 1984. — V. 10, N 1. — P. 1.
- Yetter R. A., Dryer F. L., Rabitz H. A comprehensive reaction mechanism for carbon monoxide/hydrogen/oxygen kinetics // *Combust. Sci. and Technol.* — 1991. — V. 79. — P. 97.
- Kim T. J., Yetter R. A., Dryer F. L. New results on moist CO oxidation: high pressure, high temperature experiments and comprehensive kinetic modeling // *Proc. Combust. Inst.* — 1994. — V. 25. — P. 759.
- Mueller M. A., Kim T. J., Yetter R. A., Dryer F. L. Flow reactor studies and kinetic modeling of the H_2/O_2 reaction // *Intern. J. Chem. Kinet.* — 1999. — V. 31. — P. 113.
- Konnov A. A. Detailed Reaction Mechanism for Small Hydrocarbons Combustion. Release 0.5 <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>. — 2000.
- Davis S. G., Joshi A. V., Wanga H., Egolopoulos F. An optimized kinetic model of H_2/CO combustion // *Proc. Combust. Inst.* — 2005. — V. 30. — P. 1283.
- Saxena P., Williams F. A. Testing a small detailed chemical-kinetic mechanism for the combustion of hydrogen and carbon monoxide // *Combust. Flame.* — 2006. — V. 145. — P. 316.
- Petrova M. V., Williams F. A. A small detailed chemical-kinetic mechanism for hydrocarbon combustion // *Combust. Flame.* — 2006. — V. 144. — P. 526.
- Natarajan J., Lieuwen T., Seitzman J. Laminar flame speeds of H_2/CO mixtures: Effect of CO_2 dilution, preheat temperature, and pressure // *Combust. Flame.* — 2007. — V. 151. — P. 104.
- Sun H., Yang S. I., Jomaas G., Law C. K. High-pressure laminar flame speeds and kinetic modeling of carbon monoxide/hydrogen combustion // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31. — P. 439.
- McLean I. C., Smith D. B., Taylor S. C. The use of carbon monoxide/hydrogen burning velocities to examine the rate of the $\text{CO} + \text{OH}$ reaction // *Proc. Combust. Inst.* — 1994. — V. 25. — P. 749.
- Hassan M. I., Aung K. T., Faeth G. M. Properties of laminar premixed $\text{CO}/\text{H}_2/\text{air}$ flames at various pressures // *J. Propulsion and Power.* — 1997. — V. 13. — P. 239.
- Li J., Zhao Z., Kazakov A., Chaos M., Dryer F. L., Scire Jr. A comprehensive kinetic mechanism for CO , CH_2O , and CH_3OH combustion // *Intern. J. Chem. Kinet.* — 2007. — V. 39. — P. 109.
- Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D., Miller J. A. A Fortran program for modelling

- steady laminar one-dimensional premixed flames // Sandia National Laboratories Report. — 1992. — N SAND85-8240.
19. **Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A.** CHEMKIN-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas phase chemical kinetics // Sandia National Laboratories Report. — 1989. — N SAND89-8009B.
 20. **KINALC.** — <http://garfield.chem.elte.hu/Combustion/kinalc.htm>.
 21. **Князьков Д. А., Якимов С. А., Коробейничев О. П., Шмаков А. Г.** Влияние добавок триметилфосфата на концентрационные пределы распространения пламени предварительно перемешанной метановоздушной смеси // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 1. — С. 12–21.
 22. **Lutz A. E., Kee R. J., Grcar J. F., Fran M.** Rupley Chemkin Collection, Unlimited Release. — Sandia National Laboratories, Livermore, CA, 1997.
 23. **Natarajan J., Kochar Y., Lieuwen T., Seitzman J.** Pressure and preheat dependence of laminar flame speeds of H₂/CO/CO₂/O₂/He mixtures // Proc. Combust. Inst. — 2009. — V. 32. — P. 1261.
 24. **Wierzbka I., Kilchyk V.** Flammability limits of hydrogen-carbon monoxide mixtures at moderately elevated temperatures // Intern. J. Hydrogen Energy. — 2001. — V. 26. — P. 639–643.

Поступила в редакцию 14/X 2011 г.