

УДК 517.958:533.7; 537.84 / 27.35.17; 27.35.51

¹В.Е. Мессерле, ²Э.Ф. Осадчая, ³Н.А. Славинская, ²А.Б. Устименко*

¹Институт проблем горения, Казахстан, г. Алматы

²Научно-исследовательский институт экспериментальной и теоретической физики
КазНУ имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

³Институт технологии горения, Германский аэрокосмический центр, ФРГ, Штутгарт

*E-mail: ust@physics.kz

Механизм процесса горения, получаемого из угля синтез-газа

В работе представлены схема получения синтез-газа плазменной газификацией твердых топлив и подробный анализ существующей литературы по горению синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$). Проанализированы и систематизированы основные известные кинетические механизмы окисления синтез-газа. Подобраны экспериментальные данные, использованные для их тестирования и найдены параметры применимости этих механизмов. Найдены и проанализированы экспериментальные данные по задержке воспламенения, скорости распространения пламени и концентрациям компонентов системы $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2$. Для этих данных проведена оптимизация кинетических параметров основных реакций механизма окисления синтез-газа. Модифицированные значения констант скоростей реакций остались при этом в пределах заданного интервала погрешности. Результирующий кинетический механизм горения синтез-газа находится в хорошем соответствии со всеми принятыми к рассмотрению исходными данными.

Ключевые слова: синтез-газ, газификация, горение, кинетический механизм.

В.Е. Мессерле, Э.Ф. Осадчая, Н.А. Славинская, А.Б. Устименко

Синтез-газ көмірінен алынатын жану үдерісінің механизмі

Бұл жұмыста қатты отынды плазмалық газификациясы арқылы синтез-газды алудың сызбанұсқасы және синтез-газдың ($\text{CO} + \text{H}_2$) жануына қатысты бар әдебиеттің нақты талдауы келтірілген. Синтез-газдың тотығуының негізгі белгілі кинетикалық механизмдеріне талдау жасалған және жүйеге келтірілген. Оларды сынақтан өткізуге қолданылған эксперименттік мәліметтер таңдап алынған және осы механизмдердің қолданылу параметрлері табылған. Тұтанудың кешігуіне, жалынның таралу жылдамдығына және $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2$ жүйесінің құраушыларының концентрациясына қатысты эксперименттік мәліметтер табылған және талдау жасылған. Осы мәліметтер үшін синтез-газдың тотығуының механизмінің негізгі реакциясының кинетикалық параметрлерінің оптимизациясы жүргізілген. Сонымен бірге реакция жылдамдықтарының тұрақтысының түрлендірілген мәндері берілген қателік интервалының шегінде болды. Синтез-газдың тотығудың қорытқы кинетикалық механизм талқылауға қабылданған барлық бастапқы мәліметтермен жақсы сәйкес келеді.

Түйін сөздер: синтез-газдың, газификациясы, жану, кинетикалық механизмі.

V.E. Messerle, E.F. Ossadchaya, N.A. Slavinskaya, A.B. Ustimenko

Mechanism of burning synthesis gas from coal

The paper presents the scheme for producing synthesis gas by plasma gasification of solid fuels and detailed analysis of the existing literature on combustion synthesis gas ($\text{CO} + \text{H}_2$). Analyzed and systematized the main known kinetic mechanisms of oxidation of synthesis gas. Chosen the experimental data used to test them and found the parameters of applicability of these mechanisms. Found and analyzed experimental data on ignition delay, flame spread rate and concentrations of components $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2$. For these data, the optimization of the kinetic parameters of the basic mechanism of oxidation reactions of synthesis gas. Modified values of reaction rate constants were thus in the interval error. The resulting kinetic mechanism of combustion synthesis gas is in good agreement with all approved to consider the source data.

Key words: Synthesis gas, gasification, combustion, kinetic mechanism.

Введение

С помощью процесса сжигания газообразных, жидких и твердых топлив в мире обеспечивается около 80% производства электроэнергии. Процесс горения неизбежно будет оставаться основным источником энергоснабжения, по крайней мере, до 2050 года [1]. В условиях роста цен на углеводородные энергоносители оптимальная организация этого процесса становится важной технологической задачей. Возросший интерес к процессу горения в последнее время можно так же объяснить строгими современными законодательными требованиями, которые призваны стимулировать создание высокоэффективных схем сжигания с низким уровнем выбросов вредных веществ.

Одна из таких схем, основанная на плазменной газификации твердых топлив [2–5], приведена на рис. 1. Плазменная установка для газификации угля тепловой мощностью 20 МВт (рис. 1) включает плазменный газификатор с тремя плазменно-топливными системами (ПТС), систему подготовки сырого угля, пылеприготовления и подачи угольной пыли в ПТС и газификатор, парогенератор, три источника электропитания плазмотронов, систему подачи плазмообразующего воздуха на плазмотрон, систему подачи воздуха на ПТС, систему регенерации (утилизации тепла отходящего синтез-газа), систему разделения отходящих газов и твердого остатка после газификатора, систему очистки синтез-газа от серы и летучей золы, газотурбинную установку, котел-утилизатор, паротурбинную установку и систему вывода отработанных газов, предназначена для плазменной газификации угля и получения синтез-газа, пригодного для выработки электрической и тепловой энергии. Предполагается, что при тепловой мощности установки 20 МВт выработка электроэнергии составит 10 МВт при КПД выработки электроэнергии 50%.

Чтобы обеспечить требуемую эффективность сжигания полученного синтез-газа и, соответственно, оптимальную конструкцию горелочных устройств и возможность создания новых технологических процессов, включая контроль условий эксплуатации газотурбинных, газопоршневых и паротурбинных установок, а также загрязнения окружающей среды, необходимо иметь современные эффективные математические модели процессов в проектируемых горелочных устройствах, газовых и паровых

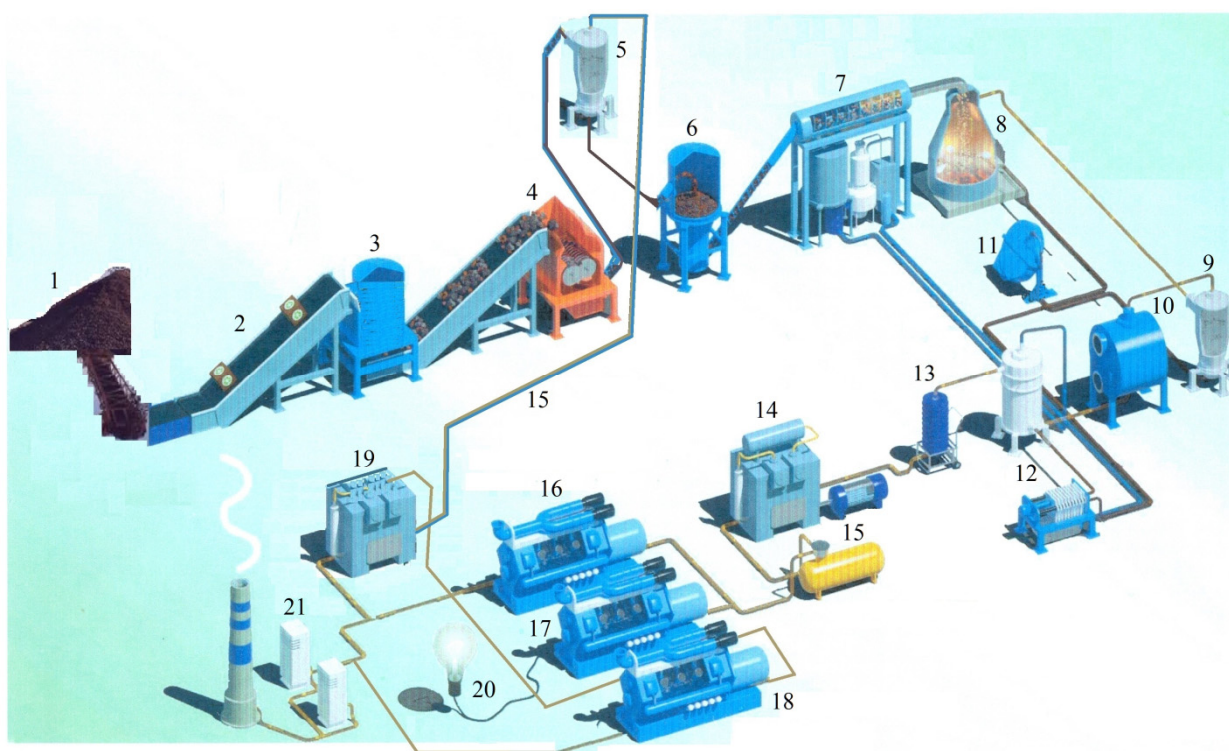
турбинах. Такие модели должны включать механизмы химических превращений топлива, связанные с уравнениями тепло- и массопереноса. Они должны предусматривать использование кинетических моделей горения, которые надежно воспроизводят тепловыделение и воспламенение газов различного состава.

Кинетические механизмы окисления синтез-газа

Детальные кинетические механизмы горения углеводородов строятся в строго иерархическом порядке: модули для относительно мелких молекул разрабатываются в первую очередь. Таким образом, механизм системы $H_2/O_2/CO$ составляет основу кинетической модели окисления любого углеводородного топлива, как газообразного, так и жидкого или твердого. В последнее время большой интерес к использованию синтез-газа в газовых турбинах также привел к интенсивным кинетическим исследованиям особенностей его сгорания. Поскольку реакции, описывающие процесс горения смеси CO/H_2 , играют важную роль в окислении углеводородов, можно было ожидать, что кинетический механизм этой системы детально и окончательно разработан. Это, к сожалению, не так. Развитие механизма горения синтез-газа активно продолжается, особенно в области высоких давлений, характерных для газотурбинных установок [6–8].

В работе [6] 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 $CO/H_2 = 0.05 \div 0.95$, а также удовлетворительно предсказывает структуру пламени и зависимость концентрационных пределов распространения пламени от начальной температуры при атмосферном давлении.

В таблице 1 представлены основные механизмы горения синтез-газа вместе с экспериментальными данными, с использованием которых эти механизмы были протестированы и оптимизированы.



1 – склад сырого угля, 2 – грохочение, 3 – бункер сырого угля, 4 – мельница, сушка, 5 – циклон-пылеотделитель, 6 – бункер пыли на 30 т, 7 – системы электро-, водо-, паро-, воздухоснабжения, 8 – плазменный газификатор (расход лигнита – 12.5 т/ч, расход пара – 4 т/ч, мощность – $3 \cdot 200 = 600$ кВт, выход синтез-газа – $18500 \text{ м}^3/\text{ч}$, тепловая мощность синтез-газа – 20 МВт), 9 – циклон, 10 – теплообменник, 11 – мокрый скруббер, 12 – фильтр-пресс, 13 – фильтр-адсорбер, 14 – компрессор, 15 – газгольдер, 16 – газопоршневая установка, 17 – газотурбинная установка, 18 – паротурбинная установка полного цикла (водоподготовка и конденсация пара), 19 – котел-утилизатор, 20 – электроэнергия мощностью 10 МВт, 21 – фильтры.

Рисунок 1 – Схема процесса производства электроэнергии с внутрицикловой плазменной газификацией твердых топлив

зированы [9–19]. Из таблицы можно получить информацию об интервалах параметров, для которых было исследовано горение синтез-газа и оценить области применения основных механизмов. Работа [9] является одним из первых исследований химической кинетики окисления синтез-газа и лежит в основе большинства современных моделей. В этой работе объединены имевшиеся в то время результаты исследований кинетики окисления синтез-газа и на этой базе разработана реакционная модель горения смеси H_2/CO , которая была оптимизирована с использованием экспериментальных данных по горению синтез-газа, полученных в ударной трубе и проточном реакторе [20–22]. По аналогии с горением водорода, кинетика механизма горения синтез-газа была проанализирована для трех температурных режимов: высоко-, средне- и

низкотемпературного. Так же для каждого режима горения были идентифицированы группы радикалов и радикальных реакций, ответственных за тот или иной режим. Так, было установлено, что высокотемпературный режим связан с реакциями, в которых участвуют атомарные формы и радикалы (H , O , OH), в то время как при низкотемпературном режиме доминируют молекулярные формы (HO_2 и H_2O_2). Среднетемпературный режим является переходным режимом, при котором концентрации H , O , OH , HO_2 и H_2O_2 имеют практически одинаковый порядок величины. Кроме того, этот режим содержит в себе пределы взрываемости смеси, которые отделяют зоны медленной реакции (распространения цепи) от зоны быстрых реакции (разветвления цепи). Области действия этих режимов зависят также от давления в системе и от состава смеси.

Были проанализированы и оценены неопределенности в отношении данных по кинетическим и термодинамическим параметрам.

Реакционный механизм окисления метана [10] и его модернизированная версия [11] были разработаны с использованием актуальных на то время реферированных и табулированных кинетических и термодинамических данных с оценкой коридора неопределенности констант скоростей реакций систем H_2/O_2 и CO/O_2 . Полученный механизм был проверен на экспериментальных данных, полученных для водорода и синтез-газа в ударной трубе (время воспламенения), в ламинарном перемешанном пламени (скорость пламени) и в реакторе идеального вытеснения (таблица 1). Были проанализированы неопределенности результатов моделирования, обусловленные **неопределенностью кинетических параметров** и данных по энтальпиям компонентов.

В работе [12] предложена кинетическая модель для H_2/CO , основанная на разработанном институтом Gas Research Institute механизме GRI-Mech 3.0 [23], комплексном обзоре литературных данных и оптимизации кинетических параметров, проведенных на основе моделирования 36 экспериментальных данных по времени воспламенения, скоростям ламинарного пламени и концентрационным профилям, измеренным в проточном реакторе [20, 24–26]. В результате была получена модель [12], которая воспроизводит экспериментальные данные по горению синтез-газа в широком диапазоне параметров: температуры $T = 298 - 2870$ К, стехиометрические коэффициенты $\phi = 0.33 - 6.0$, давления $P = 1.0 - 9.6$ атм. (таблица 1).

В работе [13] представлены результаты использования детального механизма горения пропана [14] для описания окисления смеси водорода и окиси углерода. По результатам проведенных расчетов были сделаны поправки в некоторых константах скоростей водородных реакций, используемых в механизме [14] и уточнены стадии инициирования и обрыва цепи для окисления H_2 и CO . Так же были уточнены константы скоростей реакций, зависящих от давления. На основе этих изменений был получен механизм, удовлетворительно описывающий скорости ламинарных пламен, растяжение диффузионного пламени (только для H_2/O_2) и время самовоспламенения [20, 22, 24, 27] (таблица

1) для диапазона параметров: $T = 298$ К, $1400-2870$ К, $\phi = 0.4 - 6.0$, $P = 0.15 - 2.2$ атм.

В работах [15, 16] выполнено дальнейшее совершенствование модели [9] с более современными уточненными кинетическими и термодинамическими данными. В работе [15], CO/H_2 подмеханизм модели окисления $CO/H_2O/H_2/O_2$, CH_2O , CH_3OH пересмотрен и оптимизирован с использованием данных по измерениям времени воспламенения, скорости ламинарного пламени и профилей концентраций [20, 21, 28, 25, 26, 29–32, 33, 34, 35, 36] (таблица 1). Значения констант скоростей реакций, ответственных за формирование CO_2 и CO , были оптимизированы для этих данных с использованием метода наименьших квадратов с весами для условий $T = 298, 960-2850$ К, $\phi = 0.4-6.1$, $P = 0.15-9.6$ атм. Полученные константы значительно улучшают воспроизведение результатов экспериментов для скоростей перемешанного ламинарного пламени.

В работе [16] говорится о важных особенностях горения H_2/CO при высоких давлениях и относительно низких температурах, эффектах поверхностей, следов примесей и загрязнений на поведение кинетической системы H_2/CO . В статье проанализированы экспериментальные данные по окислению синтез-газа при высоком давлении и рассмотрены соответствующие изменения кинетических параметров, предложенные в литературе. Авторы отметили необходимость тщательного анализа данных, относящихся к высоким давлениям и обсудили аномалии, которые они могут вызвать в экспериментальных системах (сжимаемость потока, физическое смешивание, каталитические реакции на поверхности). Отмеченные аномалии могут оказывать большое влияние на интерпретацию полученных экспериментальных результатов. Окончательные изменения по константам скоростей для H_2/CO , по сравнению с [9, 15], были сделаны на основе экспериментальных работ [31, 32] (таблица 1) и связанных с ними теоретических работ.

В работе [17] разработан кинетический механизм для моделирования скоростей ламинарного пламени смеси $CO/H_2/воздух$ и $CO/H_2/O_2/He$ для давлений до 40 атмосфер. Константа скорости реакции $CO + HO_2 \rightarrow CO_2 + OH$ была рассчитана также на основе первых принципов теории поглощения и канонической теории переходного состояния. Разработанный механизм

был успешно использован при моделировании экспериментальных данных по воспламенению [37], профилям концентраций [20] и скоростей ламинарных пламен [21] (таблица 1).

Механизм, приведенный в работе [18], – это адаптация модели [44] применительно к горению синтез-газа: авторы работы [18] анализируют и модернизируют реакционные подмодели водорода и окиси углерода, уделяя особое внимание также образованию оксидов азота. Оптимизация модели базируется на широком спектре экспериментальных данных [17, 20, 21, 24-26, 32-34, 37, 41, 43, 45-48]. Предлагаемая кинетическая схема способна воспроизводить горение смеси синтез-газа и формирование вредных веществ в широком диапазоне условий с особым акцентом на высокое давление (таблица 1).

Механизм горения синтез-газа, предложенный в работе [19], также является дальнейшим развитием под-модели H_2/CO в кинетическом механизме, разработанным для системы $H_2/CO/CH_2O/CH_3OH/CH_4$. Обновленная кинетическая схема была успешно проверена для большого набора данных по кинетике горения CO и CO/H_2 [17, 20-22, 24, 32, 35, 36, 43, 45, 48, 49] (таблица 1). Предложенная кинетическая схема успешно воспроизводит экспериментальные данные по временам воспламенений, скоростей ламинарных пламен и профилям концентраций, полученных для разных давлений, стехиометрических соотношений и температур.

Кинетическая модель

На основе проведенного анализа имеющихся в литературе данных по механизмам и кинетике горения синтез-газа и метана [10] и их модернизированная версия [11] были взяты как стартовая модель для оптимизации кинетического механизма системы H_2/O_2 и CO/O_2 . Модели [10, 11] были разработаны с использованием актуальных на то время реферированных и табулированных кинетических и термодинамических данных, с оценкой коридора неопределенности констант скоростей реакций в системах H_2/O_2 и CO/O_2 . Модели содержат ограниченное число подгоночных кинетических параметров. После анализа возможностей этого механизма были определены реакции, скорости которых подлежат ревизии и модификации на основе новейших термодинамических данных. Они представлены в таблице 2.

Ревизия скоростей реакций (R1)-(R10) была проведена на основе анализа литературных данных, прежде всего работ [10-21]. Стратегия развития базы данных реакций «из первых принципов» была строго соблюдена. Особое внимание было уделено анализу конкурирующих реакций разветвления и обрыва цепи в системе H_2/CO , влиянию давления и температуры на фундаментальные свойства самовоспламенения и скорость ламинарного пламени. Чтобы улучшить описание времен задержки воспламенения синтез-газа и скорости ламинарного пламени значения скорости реакции (R1) приняты согласно рекомендациям [11, 12]. Учет влияния давления на скорость реакции проведен согласно результатам, полученным в работах [13, 16] для $M = Ar, N_2$ и O_2 и в работе [15] для $M = H_2O$. Константа скорости рекомбинации водорода (R2) обновлена на основе анализа, выполненного в работе [12]. Константы скорости для трех каналов реакции между атомом водорода и HO_2 (R3)-(R5) заимствованы из работ [10, 16, 17]. Значения скорости реакции (R3) из работы [16] были изменены в пределах ее неопределенности: увеличены в 1,5 раза. В модель была введена реакция инициирования цепи $H_2 + O_2 = OH + OH$ (R6). Эта реакция конкурирует с реакцией (R3). Значение константы скорости реакции (R6) взято из расчетов по теории переходного состояния, проведенных в работе [18]. Реакция (R7) очень редко используется в механизмах горения синтез-газа. Проведенный анализ выявил отсутствие достаточной информации для реалистичной оценки скорости реакции (R7). Так как эта реакция конкурирует с хорошо изученной реакцией $O + OH = H + O_2$, она не была в результате включена в механизм для снижения уровня неопределенности модели. Скорость реакции (R8) была пересмотрена на основе недавней работы [19], содержащей обновленный анализ имеющихся экспериментальных данных и теоретических расчетов, проведенных в широком диапазоне температур и давлений. Трехчастичная реакция $H + OH + M = M + H_2O$ из базы данных [17] была заменена на зависящую от давления реакцию (R9) согласно последним исследованиям из работы [20]. Значение скорости реакции (R10), принятой в настоящей модели, следует из расчетов работы [21].

Таблица 1 – Кинетические механизмы синтез-газа и экспериментальные данные, использованные для их тестирования

Механизм	Время воспламенения	Скорость пламени	Реактор идеального смешения	Реактор идеального вытеснения	Структура пламени	Ударная труба
CO/H ₂ /H ₂ O/O ₂ /N ₂ /Ar Yetter et al., 1991, [9]	$p_5 = 1.24 - 2.2 \text{ atm}$ $T_5 = 2050 - 2870 \text{ K}$ $\varphi = 1.6 - 6.0$ [20]			$p = 0.5, 0.7, 1.0 \text{ atm}$ $T = 823, 1033 - 1130 \text{ K}$, $\varphi = 0.5, 1$ [21, 22]		
H ₂ /воздух + H ₂ O CO/воздух Zse'ly et al., 2001, 2005 [10, 11]	H ₂ /воздух, $p_5 = 1.0 - 5 \text{ atm}$ [38, 39] H ₂ /CO/O ₂ /Ar 1.4 - 2.2 atm $T_5 = 1400 - 2870 \text{ K}$ $\varphi = 0.4$ [28]	H ₂ /воздух, $p = 1.0 \text{ atm}$, $T_0 = 298 \text{ K}$ $\varphi = 0.3 - 6.6$ [40-41] CO/H ₂ /возд. $p = 1.0 \text{ atm}$, $T_0 = 298 \text{ K}$ $\varphi = 0.3 - 6.6$ [24]		H ₂ /воздух, $p = 1.0 \text{ atm}$ $T = 900 \text{ K}$ $\varphi = 0.5$ [21]		
CO/H ₂ /O ₂ /воздух Davis, et al., 2005, [12]	$p_5 = 1.24 - 2.2 \text{ atm}$ $T_5 = 2050 - 2870 \text{ K}$ $\varphi = 6.0$ [20]	$p = 1.0 \text{ atm}$ $T_0 = 298 \text{ K}$ $\varphi = 0.6 - 6$ [24, 25]		$p = 1.0 - 9.6 \text{ atm}$ $T = 960 - 1200 \text{ K}$, $\varphi = 0.33 - 2.1$ [26]		
CO/H ₂ /H ₂ O/O ₂ /Ar/He Saxena et al., [13], Petrova et al., [14]	$p_5 = 0.15 - 0.3 \text{ atm}$ $p_5 = 1.4 - 2.2 \text{ atm}$ $T_5 = 1400 - 2870 \text{ K}$ $\varphi = 0.4, 6.0$ [20, 28]	$p = 1.0 \text{ atm}$ $T_0 = 298 \text{ K}$ $\varphi = 0.6 - 6$ [24, 27]				
CO/H ₂ /O ₂ //H ₂ O/Ar/воздух Li et al., [15]	$p_5 = 0.15 - 2.2 \text{ atm}$ $T_5 = 1400 - 2850 \text{ K}$ $\varphi = 0.4 - 6.1$ [20, 28]	$p = 1.0 \text{ atm}$ $T_0 = 298 \text{ K}$ $\varphi = 0.6 - 6$ [21, 29]		$p = 1.0 - 9.6 \text{ atm}$ $T = 1033 \text{ K}, 1038 \text{ K},$ $960 - 1200 \text{ K}$ $\varphi = 0.33 - 2.1$ [21, 26, 30]		
CO/H ₂ /O ₂ /H ₂ O/Ar/воздух Chaos et al., [15], [16]	$p_5 = 50 \text{ atm}$ $T_5 = 1044 \text{ K}$ $\varphi = 0.5 - 1$ [31]					$p = 24 - 450 \text{ atm}$ $T_5 = 1044 - 1456 \text{ K}$ $\varphi = 0.5 - 1$ [32]
CO/H ₂ /H ₂ O/O ₂ /Ar/He/N ₂ Sun et al., [17]	$p_5 = 0.1 - 10.0 \text{ atm}$ $T_5 = 600 - 1100 \text{ K}$ $\varphi = 0.4, 6.0$ [37]	$p = 1.0 - 40.0 \text{ atm}$ $T_0 = 292 - 700 \text{ K}$ $\varphi = 0.6 - 5$ [20]		$p = 1 \text{ atm}$ $T = 1033, 1034 \text{ K}$ $\varphi = 0.33 - 2.1$ [21]		
CO/H ₂ /CO ₂ /H ₂ O/O ₂ /Ar/N ₂ /He Frassoldati et al., 2007 [18]	$p_5 = 1.05 - 15.0 \text{ atm}$ $T_5 = 890 - 2850 \text{ K}$ $\varphi = 0.5 - 11.6$ [20, 33, 44-46] $p = 1.0 \text{ atm}$ $T = 600 - 2000 \text{ K}$ [37]	$p_5 = 1.0 - 10 \text{ atm}$ $T_0 = 298$ $\varphi = 0.3 - 6.6$ [17, 24, 25, 41, 47]	$p = 1 \text{ atm}$ $T_0 = 850 - 1350 \text{ K}$ $\varphi = 0.1 - 2$ [45]	$p = 1.0 - 9.6 \text{ atm}$ $T = 1033 \text{ K}, 1038 \text{ K}, 960 - 1200 \text{ K}$ $\varphi = 0.33 - 2.1$ [21, 26, 33, 34, 47]	$p = 0.0395 \text{ atm}$ $T_0 = 300 \text{ K}$ $\varphi = 1.19$ [48]	$p_5 = 256, 450 \text{ atm}$ $T_5 = 1044 - 1456 \text{ K}$ $\varphi = 0.5 - 1$ [32]
CO/H ₂ /CO ₂ /H ₂ O/O ₂ /Ar/воздух/He Le Cong et al., 2008 [19]	$p_5 = 1.05 - 2.2, 20 \text{ atm}$ $T_5 = 850 - 1350 \text{ K}$ $T_5 = 2050 - 2870 \text{ K}$ $\varphi = 0.6 - 6$ [20, 35, 43]	$p = 1.0 - 20.0 \text{ atm}$ $T_0 = 292 - 700 \text{ K}$ $\varphi = 0.6 - 5$ [17, 24, 36, 49]	$p = 1.0 \text{ atm}$ $T_0 = 850 - 1400 \text{ K}$ $\varphi = 0.1 - 2$ [45]	$p = 1.0 \text{ atm}$ $T = 1032 - 1041 \text{ K}$ $\varphi = 0.5, 1$ [21, 22]	$p = 0.0526 \text{ atm}$ $T_0 = 328 \text{ K}$ $\varphi = 0.13$ [48]	$p = 24.0 - 43.0 \text{ atm}$ $T_5 = 10 - 441456 \text{ K}$ $\varphi = 0.5 - 1$ [32]

Таблица 2 - Модифицированные реакции для системы H_2/O_2 и CO/O_2

Реакция	Номер реакции
$H + O_2 (+M) = HO_2(+M)$	(R1)
$H + H + M = H_2 + M$	(R2)
$H + HO_2 = H_2 + O_2$	(R3)
$H + HO_2 = OH + OH$	(R4)
$H + HO_2 = O + H_2O$	(R5)
$H_2 + O_2 = OH + OH$	(R6)
$O + OH + M = HO_2 + M$	(R7)
$2OH (+M) = H_2O_2(+M)$	(R8)
$H + OH (+M) = HO_2 (+M)$	(R9)
$CO + HO_2 = CO_2 + OH$	(R10)

Таблица 3 – Экспериментальные данные по скорости ламинарного пламени

Давление, атм	Состав смеси	φ	T_0 , К	Литература
1	50%CO/ 50%H ₂ 95%CO/ 5%H ₂	0.5 – 6	300	[17,24,47]
2, 5, 10, 20, 40	50%CO/ 50%H ₂ 95%CO/ 5%H ₂	0.5 – 5	300	[17]
15	50%CO/ 50%H ₂	0.6	600	[49]
15	CO/H ₂ +40%CO ₂	0.75	600	[49]

Таблица 4 – Экспериментальные данные для задержки воспламенения

Давление, атм	Состав смеси	φ	T_3 , К	Литература
0.6 - 18	20%CO/ 80%H ₂ 40%CO/ 60%H ₂ 80%CO/ 20%H ₂ 90%CO/ 10%H ₂	0.5	890 -1285	[51]
11 - 32	CO/ H ₂ /CO ₂ /O ₂ /N ₂	0.5	630 - 1150	[52]
5.5 - 26	H ₂ :CO=0.25 - 4.0	0.1 - 1.0	855 - 1055	[17]
14 - 17	50%CO/ 50%H ₂ 95%CO/ 5%H ₂ Растворы 1: 2, 5, 10	0.5 – 1.0	1048 - 1259	[53]

Таблица 5 – Экспериментальные данные для профилей концентрации

Давление, атм	Состав смеси	φ	T_3 , К	Литература
21-30	70%CO/30%H ₂	1.0	1000-1500	[32]
1	50%CO/ 50%H ₂	1.0	850 -1400	[45]

Тестирование механизма горения H_2/CO

Большое значение для понимания особенностей горения имеют экспериментальные данные, полученные в ударных трубах, ламинарных пламенах и нульмерных реакторах. Эти данные используются так же для верификации реакционных механизмов.

Для того чтобы определить область применения создаваемой модели и одновременно

для расширения ее возможностей и оптимизации были проанализированы имеющиеся в литературе данные. Эти данные собраны в таблицах 3-5 и систематизированы по типам данных, экспериментальным условиям по давлениям, стехиометрии, начальным температурам и начальным составам. Таблица 3 содержит данные, полученные в ламинарных пламенах, таблицы 4 и 5 – в ударных трубах,

таблица 5 – в реакторах идеального вытеснения (вторая строка).

Более 300 экспериментальных значений параметров использовались для верификации механизма H_2 и H_2/CO . Рабочие параметры, для которых проведены эксперименты, соответствуют параметрам энергетических газовых турбин (таблицы 3-5).

Для расчетов времен воспламенения, скоростей ламинарного пламени и концентраций использовался программный пакет CHEMKIN II [50].

А. Моделирование времен воспламенения

Рисунки 2–5 демонстрируют возможности модели воспроизводить экспериментальные данные по воспламенению синтез-газа. Доминирующая роль водорода в развитии цепной реакции воспламенения легко прослеживается из этих графиков: основные тенденции воспламенения синтез-газа повторяют хорошо известные пределы самовоспламеняемости водорода. Так, рост давления уменьшает реактивность системы для низких температур и увеличивает его для более высоких температур в соответствии с изменением роли радикала HO_2 в цепной реакции.

Хотя модель хорошо описывает данные работы [51] (рис. 2), расхождение с экспериментом в основном лежит в пределах 5-10% для высоких температур, а для температур ниже 900 К – модель имеет тенденцию к завышению времен воспламенения до 50%. Это объясняется тем, что при температурах ниже 1050 К происходит неравномерное воспламенение смесей синтез-газа, что вызвано большими временами кинетических процессов, влиянием «аппаратных факторов», гидродинамических эффектов перемешивания. Катализ на частицах поверхностных материалов в любой комбинации и наличие примесей (активных радикалов) в реагентах или на экспериментальных поверхностях могут ускорить воспламенение смеси в ударной трубе. То есть, наблюдаемые значения не являются более чисто кинетическими характеристиками процесса воспламенения.

Удовлетворительное описание экспериментальных данных получено при моделировании экспериментов по измерению скоростей воспламенения в ударных трубах [52] для давления

16 – 32 атм и стехиометрического соотношения реагентов $\varphi = 0.5$ (рис. 3), и в ударной трубе [35] для $p = 7.0 - 26.4$ атм, $\varphi = 0.1 - 2.0$ (рис. 4). Так же наибольшее расхождение между моделью и экспериментом наблюдается для температур ниже 1050 К.

Моделирование задержек воспламенения, измеренных в ударной трубе [53] для разбавленных смесей $CO/H_2/O_2/Ar$ с 5% и 50% водорода, представлено на рис. 5а, б. Экспериментальные данные были получены для давления 16 атм, температурного интервала 1020-1260 К, и $\varphi=0.5$. В целом, модель имеет хорошее согласие с экспериментальными данными с тенденцией завышения времени задержек воспламенения при понижении начальной температуры и повышении концентрации CO в смеси. Модель правильно отражает кинетическое поведение реальной системы при параметрах, характерных для эксплуатационных режимов промышленных газовых турбин. Несоответствие между экспериментальными и рассчитанными данными находится в коридоре ошибок экспериментальных данных.

В. Скорость ламинарного пламени

Кинетический механизм также проверен и оптимизирован на экспериментальных данных по скоростям ламинарных перемешанных пламен при атмосферном и высоком давлении [17, 24, 47, 49].

Рисунок 6 показывает сравнение между экспериментальными и рассчитанными по модели скоростями пламени для атмосферного давления и двух составов синтез-газа. Положение максимальной скорости, влияние содержания CO в смеси хорошо согласуется с экспериментом. Скорость пламени возрастает с ростом концентрации H_2 в смеси так, что реакционная способность системы контролируется кинетикой реакций с участием водорода. Скорость пламени контролируется окислением CO , когда концентрации CO близка к 95%.

Рисунок 7 демонстрирует эффект влияния давления и состава на ламинарную скорость пламени. Оба этих эффекта правильно отражены моделью. Незначительные отклонения наблюдаются для $\varphi = 1.5 - 2$, рис. 7а. Для смесей с концентрацией $CO = 95\%$ модель занижает экспериментальные скорости главным образом для давления до 40 атм, хорошо описывая значения скоростей для давлений 10 и 20 атм, рис. 7б.

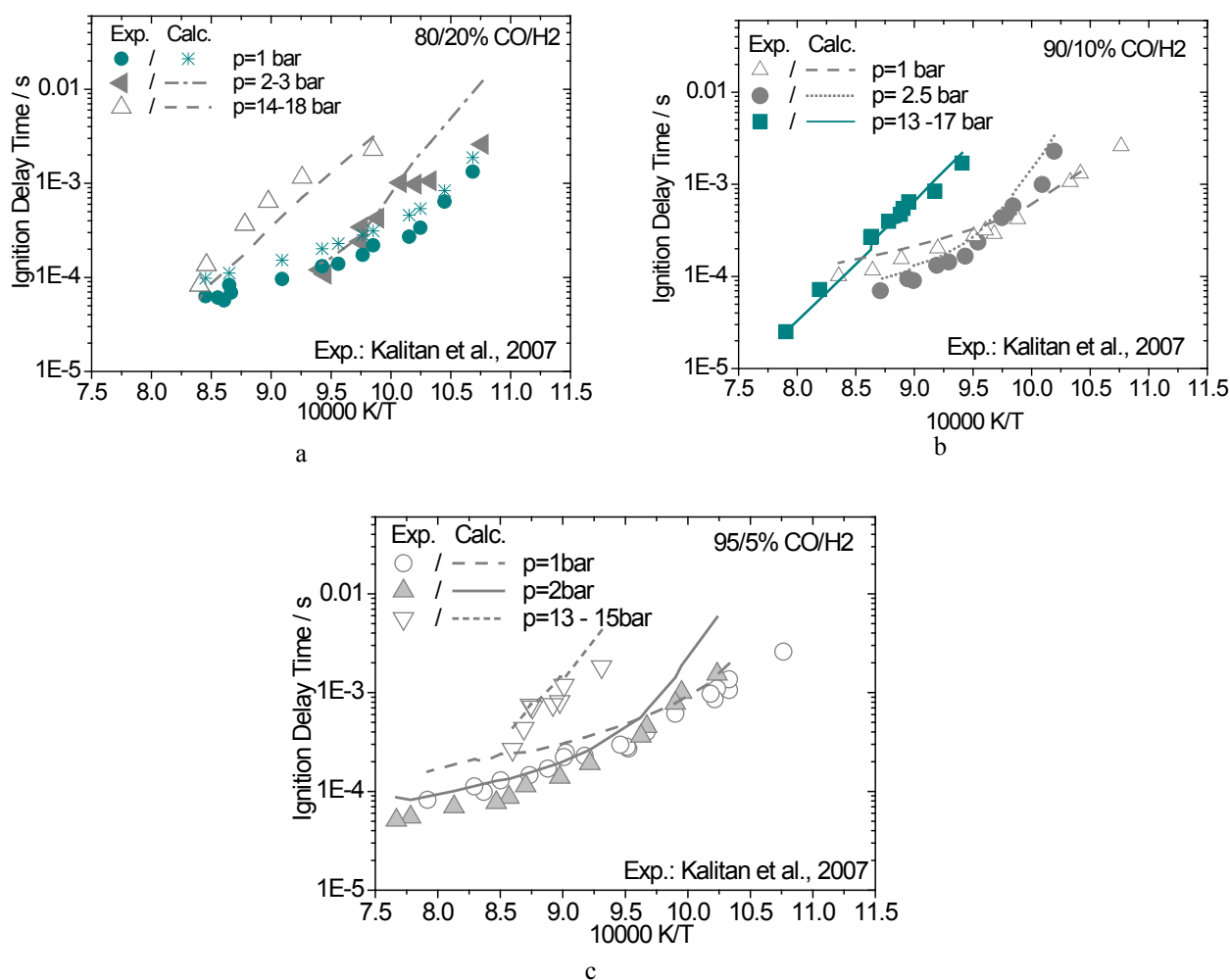


Рисунок 2 – Сравнение рассчитанных и экспериментальных [51] времен воспламенения смеси $H_2/CO/воздух$ при различном давлении, $\varphi = 0.5$

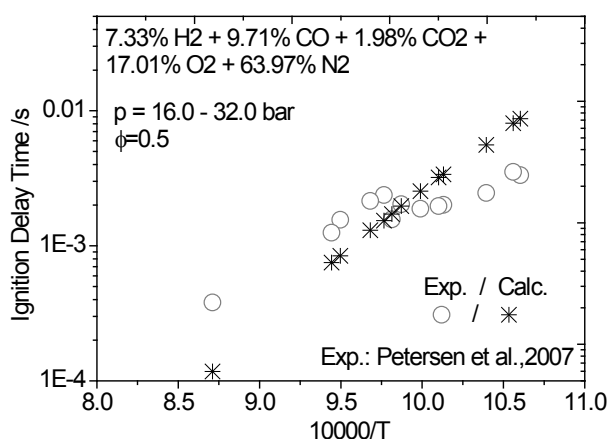


Рисунок 3 - Сравнение рассчитанных и экспериментальных [52] времен воспламенения смеси $H_2/CO/воздух$ при высоком давлении, $\varphi = 0.5$

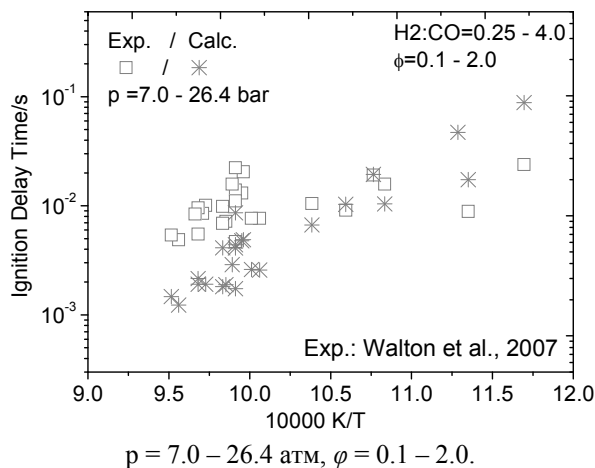
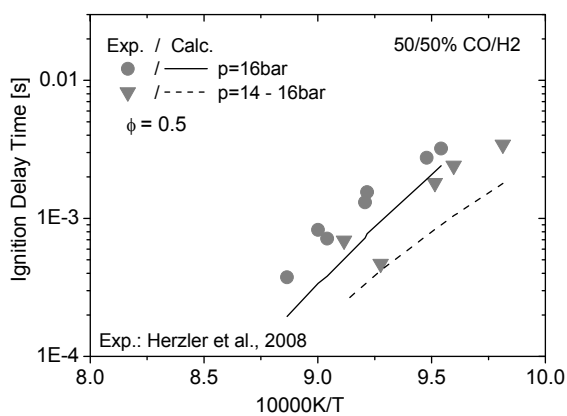
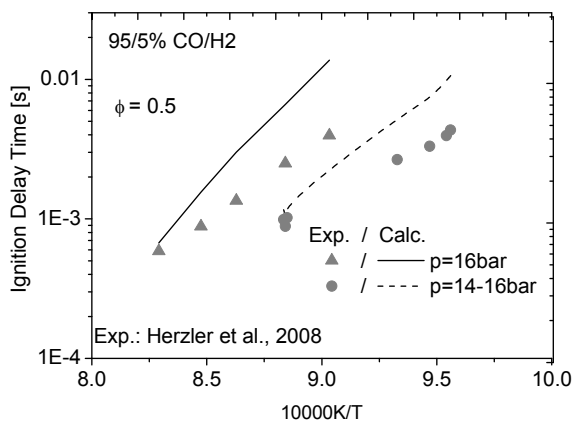


Рисунок 4 – Сравнение рассчитанных и экспериментальных [35] времен воспламенения смеси $H_2/CO/$ воздух, полученных в машинах быстрого сжатия



a



b

Рисунок 5 – Сравнение рассчитанных и экспериментальных [53] времен воспламенения смеси $H_2/CO/$ воздух а) 50% $H_2/50\%$ CO в соотношении 1:2 и 1:5, $\varphi = 0.5$ и $p = 14 - 16$ атм; б) 5% $H_2/95\%$ CO в соотношении 1:2 и 1:5, $\varphi = 0.5$ и $p = 14 - 16$ атм.

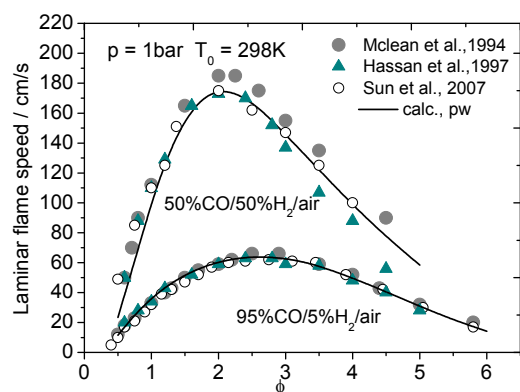


Рисунок 6 – Сравнение расчетной и экспериментальной скорости ламинарного пламени для H₂/CO/воздушных смесей [17, 24, 47]

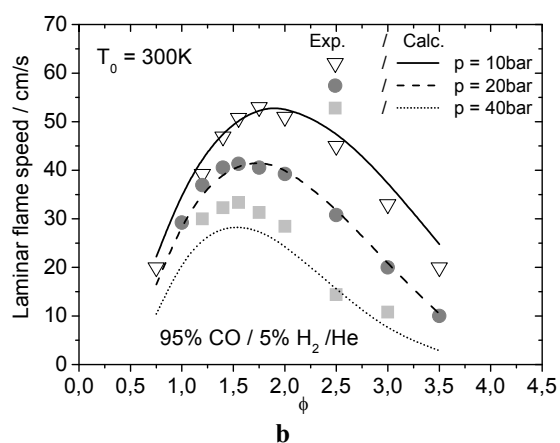
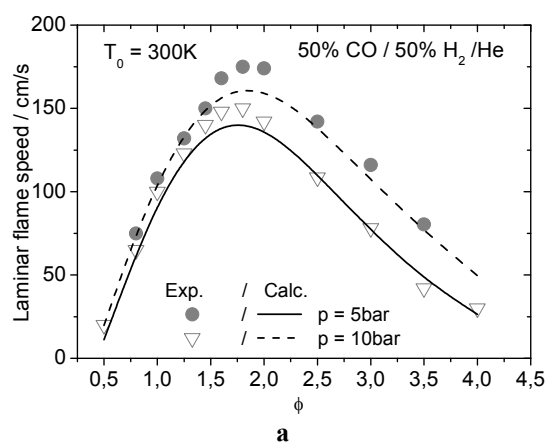


Рисунок 7 – Сравнение расчетной и экспериментальной скорости пламени для H₂/CO/He смесей [17]

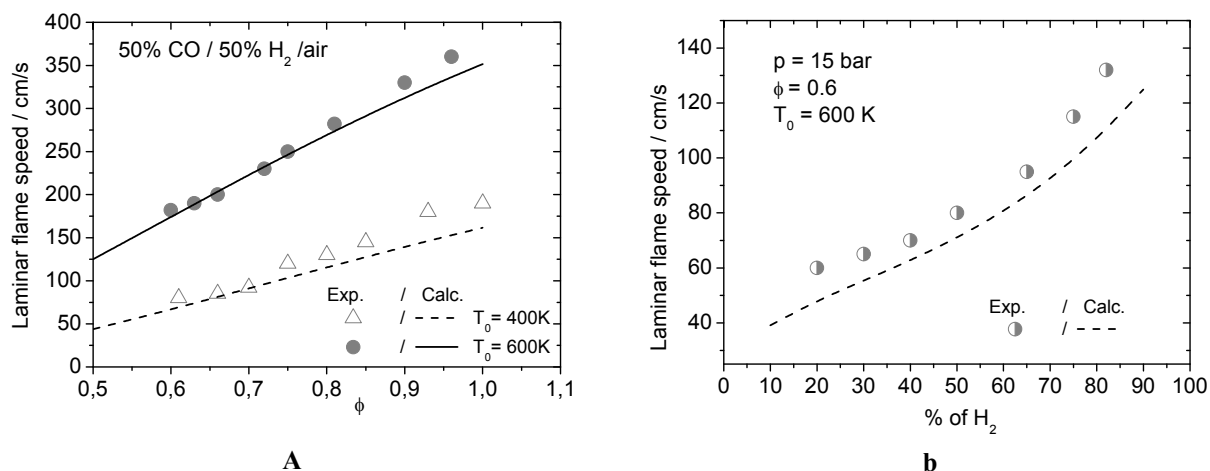


Рисунок 8 – Сравнение расчетных и экспериментальных значений скорости пламени для предварительно подогретой смеси $H_2/CO/$ воздух при атмосферном (а) и высоком давлении (б) [49]

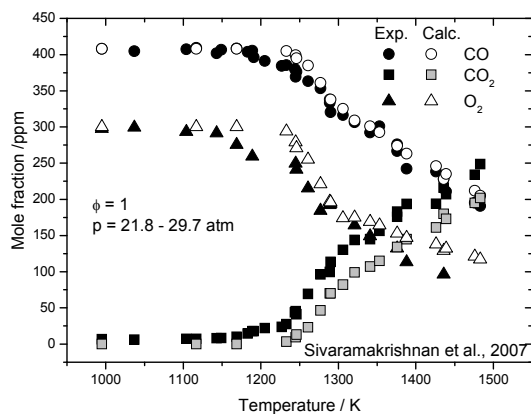


Рисунок 9 – Окисление смесей 70%CO/30% H_2 за отраженной ударной волной [32], в p 21 – 30 атм, экспериментальная и моделируемая концентрация представлена для CO, CO₂, O₂

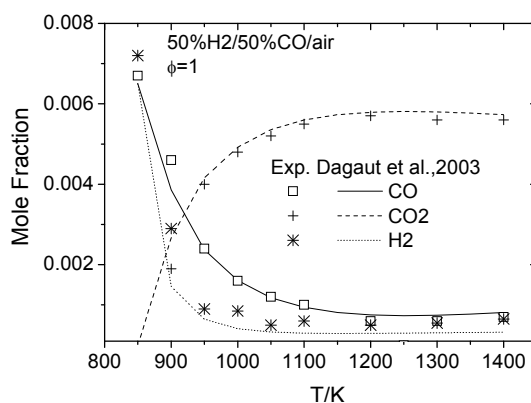


Рисунок 10 – Окисление смеси CO/ H_2 в реакторе идеального смешения [45], при $p=1$ атм, $\phi=1$, время пребывания 120 мс. Экспериментальные данные (символы) и расчетные значения (линии) концентраций представлены для CO, CO₂, O₂

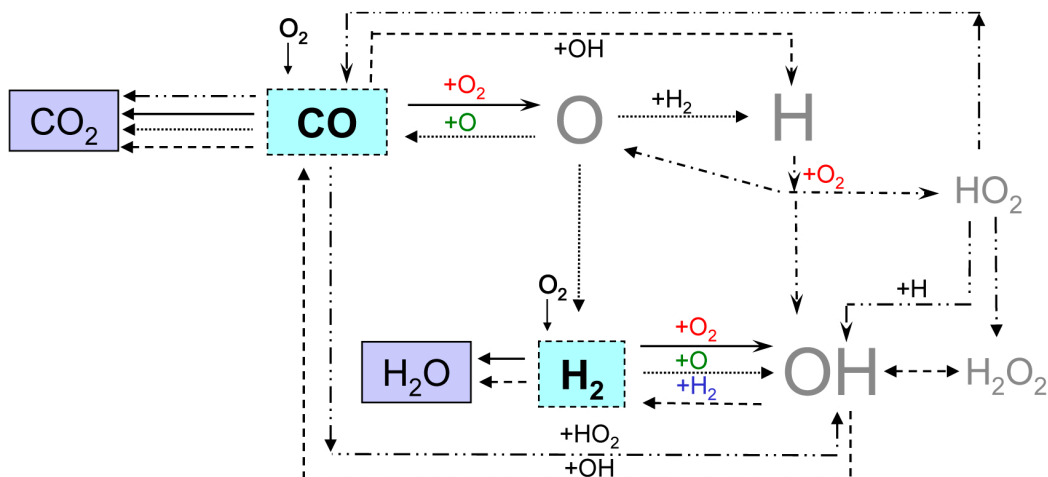


Рисунок 11 – Химическая схема радикальных превращений в системе CO/H₂/O₂

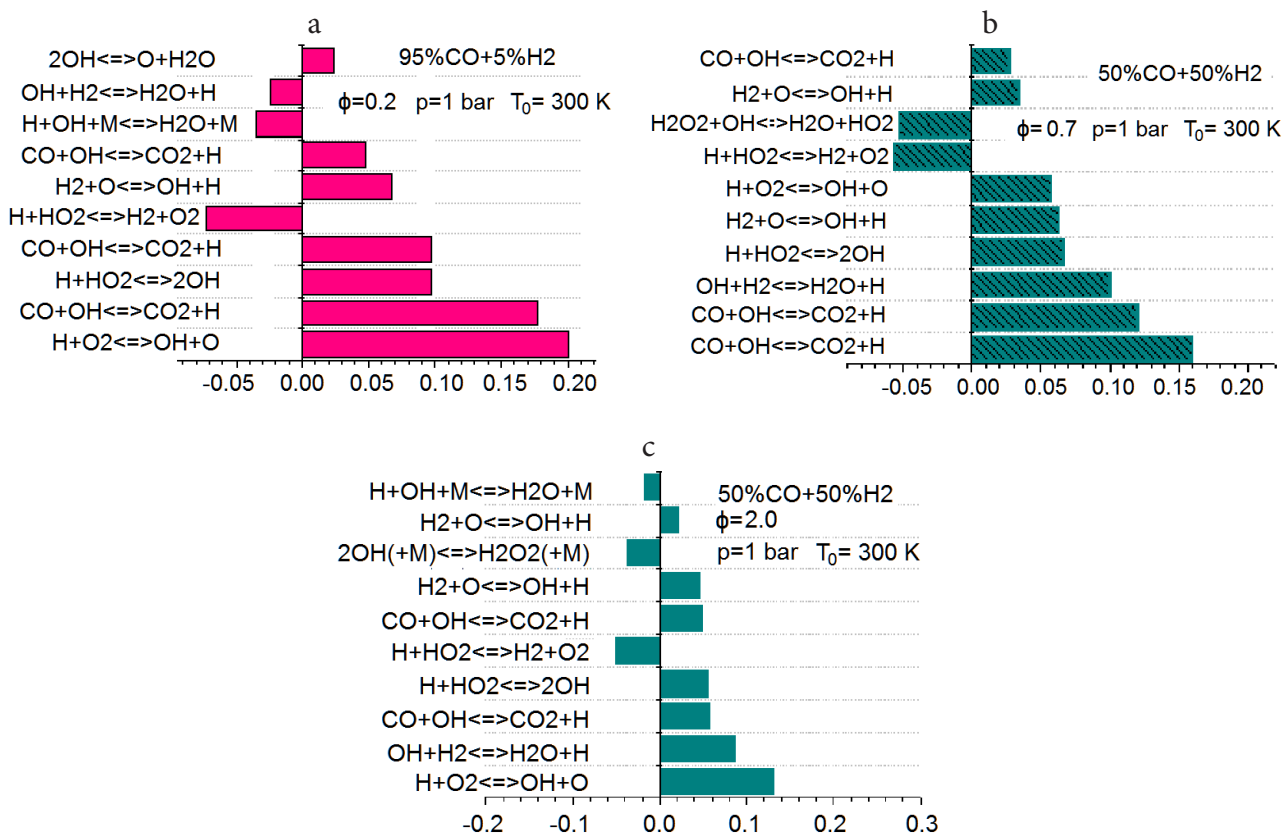


Рисунок 12 – Нормализованные коэффициенты чувствительности скорости ламинарного пламени к коэффициентам скоростей реакций для $p=1$ атм.

На рис. 8 представлены результаты моделирования скорости ламинарного пламени для предварительно подогретой смеси при атмосферном и высоком давлениях [49].

Результаты моделирования находятся в полном согласии с экспериментальными данными.

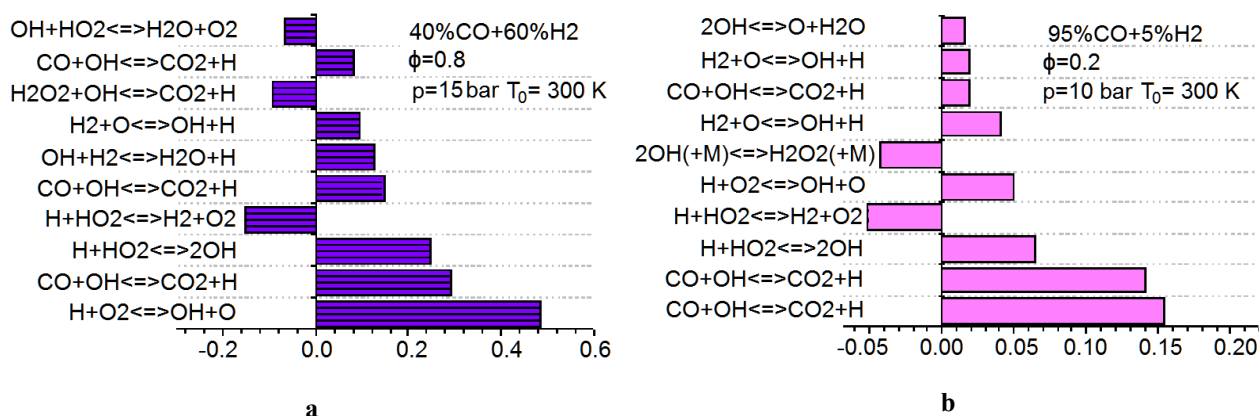


Рисунок 13 - Нормализованные коэффициенты чувствительности скорости ламинарного пламени к коэффициентам скоростей реакции для $p = 1$ атм

С. Моделирование профилей концентраций

Тестирование модели на профилях концентраций, измеренных в ударных трубах [32] и реакторе идеального смешения [45], представлено на рис. 9 и 10. Из рисунков следует качественное и количественное согласие модели с экспериментальными данными.

Д. Анализ кинетического механизма

На рис. 11 представлена схема образования радикалов в системе, полученная на основе анализа чувствительности и анализа скоростей образования продуктов.

Коэффициенты чувствительности скорости ламинарного пламени к скоростям реакций представлены на рис. 12 – для низкого давления и на рис. 13 – для высокого давления. Результаты анализа чувствительности показали, что в основном одни и те же реакции определяют химизм процесса при различных параметрах системы (давление, температура, состав, стехиометрия).

Заключение

Представлены разработанная схема получения синтез-газа плазменной газификацией твердых топлив и подробный анализ существующей литературы по горению синтез-газа.

Проанализированы и систематизированы основные известные кинетические механиз-

мы воспламенения, скорости распространения пламени, концентраций компонентов в системе $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2$. Подобраны экспериментальные данные, использованные для их тестирования, и параметры применимости кинетических механизмов горения синтез-газа.

Найдены и проанализированы экспериментальные данные по задержке воспламенения, скорости распространения пламени и концентрациям продуктов горения синтез-газа в кислороде, пригодные для оптимизации кинетических параметров модели. На этой основе получены уточненные значения коэффициентов наиболее значимых реакций для окисления синтез-газа. Модифицированные значения констант остались при этом в пределах заданной неопределенности. Верификация кинетической модели показала, что разработанный реакционный механизм адекватно описывает использованные экспериментальные данные (более 300). Таким образом, представленная модель может быть использована для моделирования горения синтез-газа, химических реакций в процессах газификации угля и биомассы, а так же для разработки химических моделей окисления тяжелых углеводородов.

References

- 1 Key World Energy Statistics. – International Energy Agency, 2012. – 80 p. (www.iea.org)
- 2 Messerle V.E., Ustimenko A.B. Solid Fuel Plasma Gasification / Advanced Combustion and Aerothermal Technologies, N.Syred and A.Khalatov (eds.). – Springer, 2007. – P.141-156.
- 3 Lokvud F.CH., Messerle V.Ye., Umbetkaliyev K.A., Ustimenko A.B. Plazmennaya gazifikatsiya vysokozol'nykh energeticheskikh ugley // Goreniye i plazmokhimiya. – 2008. – T.6, №1. – S.50-55.

- 4 Messerle V.Ye., Ustimenko A.B. Plazmokhimicheskiye tekhnologii pererabotki topliv // *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. – 2012. –Т. 55, вып. 4. – С. 30-34.
- 5 Messerle V.E., Ustimenko A.B., Slavinskaya N.A., Riedel U. Influence of coal rank on the process of plasma aided gasification // *ASME Turbo Expo 2012, Bella Center, Copenhagen, Denmark, June 11-15, 2012. Final program*. – P. 39. Proceedings N. GT2012-68701. – P.1-10
- 6 Bol'shova T.A., Shmakov A.G., Yakimov S.A., Knyaz'kov D.A., Korobeynichev O.P. Cokrashchenny kineticheskiy mekhanizm goreniya sintez-gaza pri povyshennykh temperaturakh i vysokom davlenii // *Fizika goreniya i vzryva*. – 2012. – N 5. – С. 109-121.
- 7 Starik A.M., Titova N.S., Sharipov A.S. Detal'nyye kineticheskiye modeli okisleniya vodoroda i sintez-gaza v vozdukh / Neravnovesnyye fiziko-khimicheskiye protsessy v gazovykh potokakh i novyye printsipy organizatsii goreniya. Pod red. A. M. Starika. – M.: Torus-Press, 2011. – S. 25–52.
- 8 Starik A.M., Titova N.S., Sharipov A.S. Teoreticheskiy analiz kinetiki reaktsiy v smesyakh CO–H₂–O₂ s uchastiyem elektronno-vozbuzhdennykh molekul O₂. / *Neravnovesnyye fiziko-khimicheskiye protsessy v gazovykh potokakh i novyye printsipy organizatsii goreniya*. Pod red. A. M. Starika. – M.: Torus-Press, 2011. – S. 160–177.
- 9 Yetter R.A., Dryer F.L., Rabitz H. A Comprehensive Reaction Mechanism for Carbon Monoxide/Hydroge/Oxygen Kinetics // *Combust. Sci. and Techn.* – 1991. – Vol.79. – N 1. – P.97-128.
- 10 Hughes K.J., Turanyi T., Clague A.R., Pilling M.J. Development and Testing of a Comprehensive Chemical Mechanism for the Oxidation of Methane // *Int. J. Chem. Kinet.* – 2001. – Vol. 33. – P. 513-538.
- 11 Zsély I.Gy., Zádor J., Turányi T. Uncertainty analysis of updated hydrogen and carbon monoxide oxidation mechanisms // *Proc. Combust. Inst.* – 2005. – Vol. 30. – P. 1273-1281.
- 12 Davis S.G., Joshi A.V., Wang H., Egolfopoulos F. An optimized kinetic model of H₂/CO combustion // *Proc. Combust. Inst.* – 2005. – Vol. 30. – P. 1283-1292.
- 13 Saxena P., Williams F.A. Testing a small detailed chemical-kinetic mechanism for the combustion of hydrogen and carbon monoxide // *Combust. Flame*. – 2006. – Vol.145. – P. 316–323.
- 14 Petrova M.V., Williams F.A. A small detailed chemical-kinetic mechanism for hydrocarbon combustion // *Combust. Flame*. – 2006. – Vol. 144. – P. 526-544.
- 15 Zhao Li J., Kazakov Z.W., Chaos A., Dryer M., Scire F.L. A comprehensive kinetic mechanism for CO, CH₂O and CH₃OH combustion // *Int. J. Chem. Kinet.* – 2007. – Vol.39. – P.109-136.
- 16 Chaos M., Dryer F.L. Syngas Combustion Kinetics and Applications // *Combustion Science and Technology*. – 2008. – Vol. 180. – P.1053–1096.
- 17 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. – Vol. 31. – P. 439-446.
- 18 Frassoldati A., Faravelli T., Ranzi E. The ignition, combustion and flame structure of carbon monoxide/hydrogen mixtures. Note 1: Detailed kinetic modeling of syngas combustion also in presence of nitrogen compounds // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2007. – Vol.32. – P.3471 – 3485.
- 19 Cong T.Le, Dagaut P. Experimental and Detailed Kinetic Modeling of the Oxidation of Methane and Methane/Syngas Mixtures and Effect of Carbon Dioxide Addition // *Comb. Sci. and Technology*. – 2008. – Vol.180, No 10. – P.2046 –2091.
- 20 Dean A.M., Steiner D.C., Wang E.E. A shock tube study of the H₂/O₂/CO/Ar and H₂/N₂O/CO/Ar Systems: Measurement of the rate constant for H + N₂O = N₂ + OH. *Combust. Flame*. – 1978. – Vol.32. – P. 73–83.
- 21 Yetter R.A., Rabitz H., Dryer F.L. Flow Reactor Studies of Carbon Monoxide/ Hydrogen/Oxygen Kinetics // *Combust. Sci. Technol.* – 1991. – Vol.79. – P.129-140.
- 22 Arustamyan A.M., Shakhnazaryan I.K., Philposyan A.G., Nalbandyan A.B. The kinetics and the mechanism of the oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen // *Int. J. Chem. Kinet.* – 1980. – N 12. – P.55-75.
- 23 Smith M.G.P., et al. GRI-Mech 3.0. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/, 2000.
- 24 McLean I.C., Smith D.B., Taylor S.C. The use of carbon monoxide/hydrogen burning velocities to examine the rate of the CO+OH reaction // *Proc. Comb. Inst.* – 1994. – Vol.25. – P. 749–757.
- 25 Vagelopoulos C.M., Egolfopoulos F.N. Laminar flame speeds and extinction strain rates of mixtures of carbon monoxide with hydrogen, methane, and air // *Proc. Comb. Inst.* – 1994. – Vol.25. – P. 1317–1323.
- 26 Kim T.J., Yetter R.A., Dryer F.L. New results on moist CO oxidation: high pressure, high temperature experiments and comprehensive kinetic modelling // *Proc. Combust. Inst.* – 1994. – Vol.25. – P.759–766.
- 27 Lewis B., G. von Elbe. *Combustion, Flames, and Explosions of Gases*. Third ed. – New York: Academic Press, 1987. – 398 p.
- 28 Gardiner W.C. jr., Farland M.Mc, Morinaga K., Takeyama T., Walker B.F. Ignition delays in H₂-O₂-CO-Ar mixtures // *J. Phys. Chem.* – 1971. – Vol.75. – P. 1504-1509.
- 29 Huang Y., J.Sung C., Eng J.A. Laminar flame speeds of primary reference fuels and reformer gas mixtures // *Combust Flame*. – 2004. – Vol.139. – P. 239-251.
- 30 Mueller M.A., Yetter R.A., Dryer F.L. Flow reactor studies and kinetic modeling of the H₂/O₂/NO_x and CO/H₂O/O₂/NO_x reactions // *Int. J. Chem. Kinet.* – 1999. – Vol.31. – P. 705-724.
- 31 Mittal G.C.J., Sung, R.A. Yetter. Autoignition of H₂/CO at elevated pressures in a rapid compression machine // *Int. J. Chem. Kinet.* – 2006. – Vol.38. – P. 516-529.
- 32 Sivaramakrishnan R., Comandini A., Tranter R.S., Brezinsky K., Davis S.G., Wang H. Combustion of CO/H₂ mixtures at elevated pressures // *Proc. Combust. Inst.* – 2007. – Vol.31. – P. 429–437.
- 33 Alzueta M.U., Bilbao R., Glarborg P. Inhibition and sensitization of fuel oxidation by SO₂ // *Combust Flame*. – 2001. – Vol.127. – P. 2234-2251.

- 34 Hasegawa T., Sato M. Study of Ammonia Removal from Coal-Gasified Fuel // *Combust Flame.* – 1998. – Vol.114. – P. 246-258.
- 35 Walton S.M., He X., Zigler B.T., Wooldridge M.S. An experimental investigation of the ignition properties of hydrogen and carbon monoxide mixtures for syngas turbine applications. // *Proc. Combust. Institut.* – 2007. – Vol.31. – P. 3147-3154.
- 36 Burke M.P., Qin X., Ju Y., Dryer F.L. Measurements of Hydrogen Syngas Flame Speeds at Elevated Pressures // *Proceedings of the Fifth US Combustion Meeting, San Diego, CA, 2007, Mar. 25–28.* – Paper No. A16.
- 37 Fotache C.G., Tan Y., Sung C.J., Law C.K. Ignition of CO/H₂/N₂ versus heated air in counterflow: experimental and modeling results. // *Comb. and Flame.* – 2000. – Vol.120. – P. 417–426.
- 38 Skinner G.B., Ringrose G.H. Ignition delays of a hydrogen-oxygen-argon mixture at relatively low temperature // *J. Chem. Phys.* – 1965. – Vol.42. – P. 2190–2192.
- 39 Schott G.L., Kinsey J.L. Induction times in the hydrogen-oxygen reaction // *J. Chem. Phys.* – 1958. – Vol.29 (5). – P. 1177–1182.
- 40 Egolfopoulos F.N., Law C.K. An experimental and computational study of the burning rates of ultra-lean to moderately-rich H₂/O₂/N₂ laminar flames with pressure variations // *Proc. Comb. Inst.* – 1991. – Vol.23. –P. 333–340.
- 41 Vagelopoulos C.M., Egolfopoulos F.N., Law C.K. Further considerations on the determination of laminar flame speeds with the counterflow twin-flame technique // *Proc. Comb. Inst.* – 1994. – Vol.25. – P. 1341–1347.
- 42 Karpov V.P., Lipatnikov A.N., Wolanski P. Finding the markstein number using the measurements of expanding spherical laminar flames // *Combust. Flame.* – 1997. – Vol.109 (3). – P. 436–448.
- 43 Kalitan D.M., Petersen E.L. Ignition and Oxidation of Lean CO/H₂ Fuel Blends in Air. AIAA Paper 2005-3767, 41st AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, July 10-13, 2005, Tucson, AZ.
- 44 Ranzi E., Sogaro A., Gaffuri P., Pennati G., Faravelli T.. A Wide Range Modeling Study of Methane Oxidation // *Combust Sci Tech.* – 1994. – Vol.96 (4–6). – P. 279–325.
- 45 Dagaut P., Lecomte F., Mieritz J., Glarborg P. Experimental and kinetic modeling study of the effect of NO and SO₂ on the oxidation of CO H₂ mixtures // *Int. J. Chem. Kinet.* – 2003. – Vol.35. – P. 564-575.
- 46 Glarborg P., Kubel D., Dam-Johansen K., Chiang H., Bozzelli J.W. Impact of SO₂ and NO on CO oxidation under post-flame conditions // *Int J Chem Kinet.* – 1996. – Vol.28. – P. 773-790.
- 47 Hassan M.I., Aung K.T., Faeth G.M. Properties of Laminar Premixed CO/H₂/Air Flames at Various Pressures // *Journal of Propulsion and Power.* – 1997. – Vol.13 (2). – P. 239-245.
- 48 Vandooren J., P.J. Van Tiggelen, Pauwels J.-F. Experimental and modeling studies of a rich H₂/CO/N₂O/Ar flame. // *Combust Flame.* – 1997. – Vol.109. – P. 647-668.
- 49 Natarajan J., Kochar Y., Lieuwen T., Seitzman J. Proceedings of the Combustion Institute. – 2009. – Vol.32. – P.1261–1268.
- 50 Kee R.J., Rupley F.M., Miller J.A.. Chemkin-II: a FORTRAN Chemical Kinetics Package for the Analysis of GasPhase Chemical Kinetics // Sandia Laboratories Report, SAND89-8009B, 1993.
- 51 Kalitan D.M., Mertens J.D., Crofton M.W., Petersen E.L. Ignition and oxidation of lean CO/H₂ fuel blends in air // *Journal of Propulsion and Power.* – 2007. – Vol.23. – P. 1291–1303.
- 52 Petersen E.L., Kalitan D.M., Barrett A.B., Reehal S.C., Mertens J.D., Beerer D.J., Hack R.L., McDonnell V.G. New syngas/air ignition data at lower temperature and elevated pressure and comparison to current kinetics models // *Combustion and Flame.* – 2007. – Vol.149. – P.244–247.
- 53 Herzler J., Naumann C. Shock tube study of the ignition of lean. CO/H₂ fuel blends at intermediate temperatures and high pressure // *Combust. Sci. and Tech.* – 2008. – Vol.180. – P.2015-2028.