

The Features of Hydrogen Ignition over Platinum-group Metals at Low Pressure.

Part. I

N.M. Rubtsov¹, V.I. Chernysh¹, G.I. Tsvetkov¹, K.Ya. Troshin², A.P. Kalinin³

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

² *N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russia*

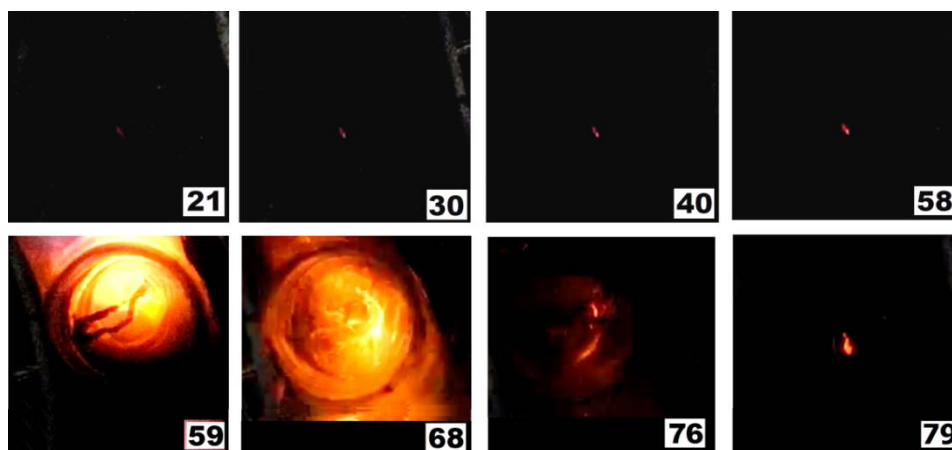
³ *Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119526, Russia*

kalinin@ipmnet.ru

Abstract

In experiments on $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ignition over palladium and platinum at total pressures up to 200 Torr at initial temperature up to 300°C , the temperature of the foils during ignition was measured by means of both infrared camera and an acquisition system accounting for the temperature dependence of the metal resistivity. It was shown that the temperature of the initiated ignition at 40 Torr over heated palladium foil is $\sim 100^\circ\text{C}$ lower than over platinum foil. It is shown that even the minimum temperature value (623°C) is already enough to ignite a stoichiometric hydrogen-oxygen O_2 mix, i.e. the influence of a catalytic hydrogen oxidation reaction over the noble metals is negligible in case of initiated ignition. However, the presence of water vapor prevents ignition. For thermal ignition, it was found out that at pressures up to 180 Torr at 288°C over palladium foil as compared to platinum foil the catalytic activity of the surface is high. The activity of palladium foil expresses itself both in the occurrence of local ignition centers on the foil, from which combustion wave propagates and in the dark catalytic reaction of consumption of the flammable mixture.

Keywords: catalytic, combustion, palladium, platinum, activity, explosion, dark reaction, $2\text{H}_2 + \text{O}_2$



Speed filming of thermal ignition of the mixture $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, 600 s^{-1} , $T_0 = 288^\circ\text{C}$, $P_0 = 180\text{ Torr}$

УДК 544.5

Особенности воспламенения водорода над металлами платиновой группы при низком давлении.

Часть 1

Н.М. Рубцов¹, В.И. Черныш¹, Г.И. Цветков¹, К.Я. Трошин², А.П. Калинин³

¹ *Институт Структурной Макрокинеки и Проблем Материаловедения РАН, Россия, Московская область, г. Черноголовка, 142432, ул. Академика Осипьяна, 8*

² *Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Россия, Москва, 119991, ул. Косыгина, 4*

³ *Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского, РАН, Россия, Москва, 119526, пр-т Вернадского, 101-1*

kalinin@ipmnet.ru

Аннотация

В экспериментах по воспламенению стехиометрической смеси водорода с кислородом над отрезками палладиевой и платиновой фольг при общем давлении до 200 Торр и начальной температуре до 300°С, температура фольги в ходе воспламенения была измерена с помощью тепловизора и по изменению сопротивления фольги. Было показано, что температура инициированного воспламенения при 40 Торр над нагретой палладиевой фольгой на ~100°С ниже, чем над платиновой фольгой. Показано, что даже минимальная измеренная температура фольги непосредственно перед воспламенением (623°С) достаточна, чтобы инициировать горение гремучей смеси, т.е. влияние каталитической реакции окисления водорода на благородных металлах в случае инициированного воспламенения незначительно. Установлено, что присутствие водяного пара предотвращает воспламенение. В случае теплового воспламенения было установлено, что при давлениях до 180 Торр и 288°С каталитическая активность палладиевой фольги заметно выше, чем платиновой фольги. Активность палладиевой фольги выражается в конкуренции двух процессов: возникновения локальных центров воспламенения на фольге, от которых распространяется волна горения, и темновой каталитической реакции превращения гремучей смеси в воду.

Ключевые слова: каталитический, горение, палладий, платина, фольга, активность, взрыв, темновая реакция, гремучая смесь

1. Введение

Известно, что устройства, использующие каталитическое горение водорода, работают при сравнительно низких температурах, и они в состоянии генерировать тепло для бытовых нужд без CO₂ и эмиссии NO_x [1, 2]. Таким образом, состав и дизайн катализаторов для горения водорода становятся всё более актуальными. Для реакции горения водорода катализаторы должны обладать такими свойствами как режим накопления кислорода, термическая устойчивость и эффективность. Эти свойства достигаются при использовании в качестве катализаторов благородных металлов. Благородные металлы обладают высокой адсорбционной способностью при низких температурах [3, 4]. Недавно Voguet и др. [4] сообщили о высокой адсорбционной ёмкости по отношению к водороду и низкой температуре диссоциации H₂ на

палладии. Установление основных реакций H_2 и O_2 на поверхности катализатора особенно важно для установления детального механизма таких промышленно востребованных процессов как избирательное окисление и дожигание H_2 . Актуален также вопрос обеспечения водородной безопасности на АЭС с помощью каталитических рекомбинаторов [5].

Кроме того, контролируемые утечки водорода из дирижабля могут использоваться для производства электроэнергии с использованием низкотемпературной каталитической технологии. Из-за низкого давления в стратосфере, применение каталитического процесса в стратосферной системе производства электроэнергии дирижабля определяется возможностью низкотемпературного превращения бедных водородом смесей, отсутствием загрязнений, высокой эффективностью и стабильностью каталитического превращения [6] по сравнению с обычными технологиями. Энергия каталитической реакции превращения водорода может быть использована как для получения электроэнергии, так и в качестве источника тепла, при этом нет необходимости брать дополнительное топливо в стратосферу. Для катализаторов низкотемпературного каталитического сгорания водорода катализаторы на основе благородных металлов, такие как палладий и платина привлекают внимание в связи с высокой каталитической активностью и сравнительно простым методом подготовки к использованию [7]. Поскольку давление в стратосфере находится в пределах между 9 Торр и 40 Торр [8], следует учитывать, что кинетические особенности окисления H_2 при низком давлении и атмосферном давлении отличаются друг от друга. Следовательно, важно знать это различие.

Отметим, что благородные металлы образуют оксиды, которые, в зависимости от их реакционной способности, определяют скорость и механизм каталитического процесса; это заметно усложняет поиск оптимальных условий катализа. Например, Pd превращается в PdO при температурах ниже, чем $820^\circ C$, однако PtO_2 не образуется ниже $500^\circ C$, причем диоксид платины очень нестабилен. Из-за большей стабильности PdO по сравнению с PtO_2 , в случае катализатора Pd, активной фазой считается PdO. В случае Pt активной фазой считается металлическая Pt. В горении метана активность PdO выше, чем Pt, что обеспечивает более высокие степени конверсии [9].

Мы недавно показали, что в реакции горения водорода металлическая Pt действует как источник тепла, подобно нихромовой спирали, нагреваемой внешним источником. Различие в том, что Pt нагревается внутренним источником, а именно поверхностной экзотермической реакцией окисления водорода. Мы также показали, что состав поверхностного слоя изменяется от воспламенения к воспламенению от диоксида Pt до некоторого другого состава со свойствами, отличающимися от PtO_2 [10]. Также наблюдали ячеистые режимы горения 40%- смеси H_2 с воздухом в присутствии Pt проволоки в интервале $270 \div 350^\circ C$ [11]. Было установлено, что эти режимы вызваны каталитическим действием Pt-содержащих частиц, возникающих при разложении нестабильного диоксида платины в газовой фазе.

Даже с учётом изложенного, особенности воспламенения H_2 на Pt и Pd при низких давлениях остаются недостаточно ясными. Настоящая работа посвящена экспериментальному установлению закономерностей горения водорода при низком давлении над фольгой Pd и Pt при общем давлении от 10 Торр до 180 Торр и начальной температуре $20 \div 288^\circ C$.

2. Описание эксперимента

Эксперименты были выполнены со стехиометрической газовой смесью $2H_2 + O_2$. Использовались два реактора. Реактор I – кварцевый цилиндр высотой 12 см и диаметром 8 см со сменным окном CsI на боковой поверхности цилиндра, входными отверстиями для напуска и откачки газа, а также для ввода электродов воспламенения газовой смеси (рис. 1, а). Оптическое окно CsI (35 мм в диаметре и 5 мм толщиной) выдерживало только 5 воспламенений при давлении 40 Торр. Реактор II – кварцевый цилиндр 4 см в диаметре и длиной 30 см, нагреваемый электрической печью; температуру реактора контролировали посредством термопары. Реактор был снабжён сменным кварцевым окном на торце (рис. 1, б). Реактор I

использовали для изучения инициированного воспламенения, которое осуществляли нагреванием Pd или Pt фольги толщиной 0.06 мм, длиной 80 мм и шириной 1 мм. Тепловое воспламенение на этих фольгах исследовали в реакторе II. Скоростную видеозапись динамики воспламенения осуществляли с боковой стороны реактора I и с торца реактора II цветной скоростной цифровой видеокамерой Casio Exilim F1 Pro (частота кадров 600 с^{-1}), чувствительной в спектральном диапазоне $420 \div 740\text{ нм}$. Инфракрасная камера (тепловизор) Flir 60 (60 кадров/с, $320 \times 240\text{ pix}$, интервал чувствительности $8 \div 14\text{ }\mu\text{m}$) использовалась, чтобы определить динамику изменения температуры фольги Pt и Pd перед воспламенением. Видеозапись включали в произвольный момент перед инициированием. Видеофайл хранили в памяти компьютера. Нагретый (в случае реактора II) и откачанный реактор заполняли газовой смесью из буферного объема до необходимого давления. В случае реактора I фольгу быстро нагревали, чтобы воспламенить горючую смесь; в случае реактора II измеряли сопротивление фольги во время термического воспламенения. Температуру фольги в ходе воспламенения измеряли с помощью АЦП; в программе передачи сигнала на компьютер была учтена температурная зависимость удельного сопротивления металла. Перед каждым экспериментом реактор откачивали до 10^{-2} Торр. Общее давление в реакторе измеряли вакуумметром ВДГ-2, давление в буферном объеме измеряли образцовым манометром. Использовали газы марки “хч”, Pt 99.99 % и Pd 99.9 %.

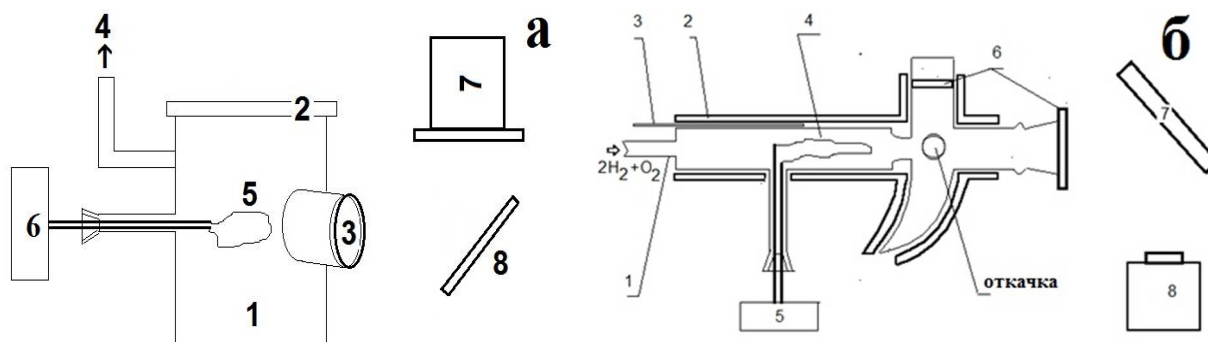


Рис. 1. Экспериментальные установки:

а) для исследования инициированного воспламенения. 1 – кварцевый цилиндр 12 см высотой и 8 см в диаметре; 2 – кварцевая вакуумная крышка; 3 – оптическое окно CsI; 4 – откачка; 5 – Pt/Pd фольга; 6 – нагреватель; 7 – инфракрасная камера Flir 60; 8 – поворотное зеркало. Скоростная камера Casio F1 Exilim Pro (3) с окном CsI на боковой поверхности цилиндра.

б) для исследования термического воспламенения. 1 – кварцевый реактор диаметром 4 см и длиной 30 см; 2 – электрическая печь; 3 – термопара; 4 – Pt/Pd фольга; 5 – АЦП; 6 – оптическое окно; 7 – поворотное зеркало; 8 – скоростная камера Casio F1 Exilim Pro или инфракрасная камера Flir 60

Температуры воспламенения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ на нагретой фольге Pt и Pd были определены с помощью тепловизора Flir 60 (рис. 1, а). Типичные эксперименты при общем давлении 40 Торр приведены на рис. 2, а, б. Укажем, что после каждого предыдущего инициированного воспламенения водяной пар должен быть полностью откачан из реактора. Иначе воспламенение может не произойти. Однако в этом случае в ходе нагрева фольги общее давление в реакторе уменьшается на одну треть без взрыва, т.е. согласно стехиометрии гремучая смесь полностью превращается в H_2O .

Нужно отметить, что индикатор температуры тепловизора Flir 60 является более инерционным по сравнению с камерой Casio F1 Exilim Pro. Поэтому максимальная температура $T_{\text{exp}} = 194^\circ\text{C}$ (показанная в левом верхнем углу каждого кадра) на третьем кадре рис. 2, а соответствует температуре фольги непосредственно перед воспламенением; температура на пятом кадре ($T_{\text{exp}} = 241^\circ\text{C}$) соответствует температуре фольги, нагретой пламенем гремучей смеси. То же самое относится к рис. 2, б: максимальная температура на третьем кадре рис. 2, б

($T_{\text{exp}} = 248^{\circ}\text{C}$) соответствует температуре фольги непосредственно перед воспламенением; температура на пятом кадре ($T_{\text{exp}} = 339^{\circ}\text{C}$) соответствует температуре фольги, нагретой в пламени.

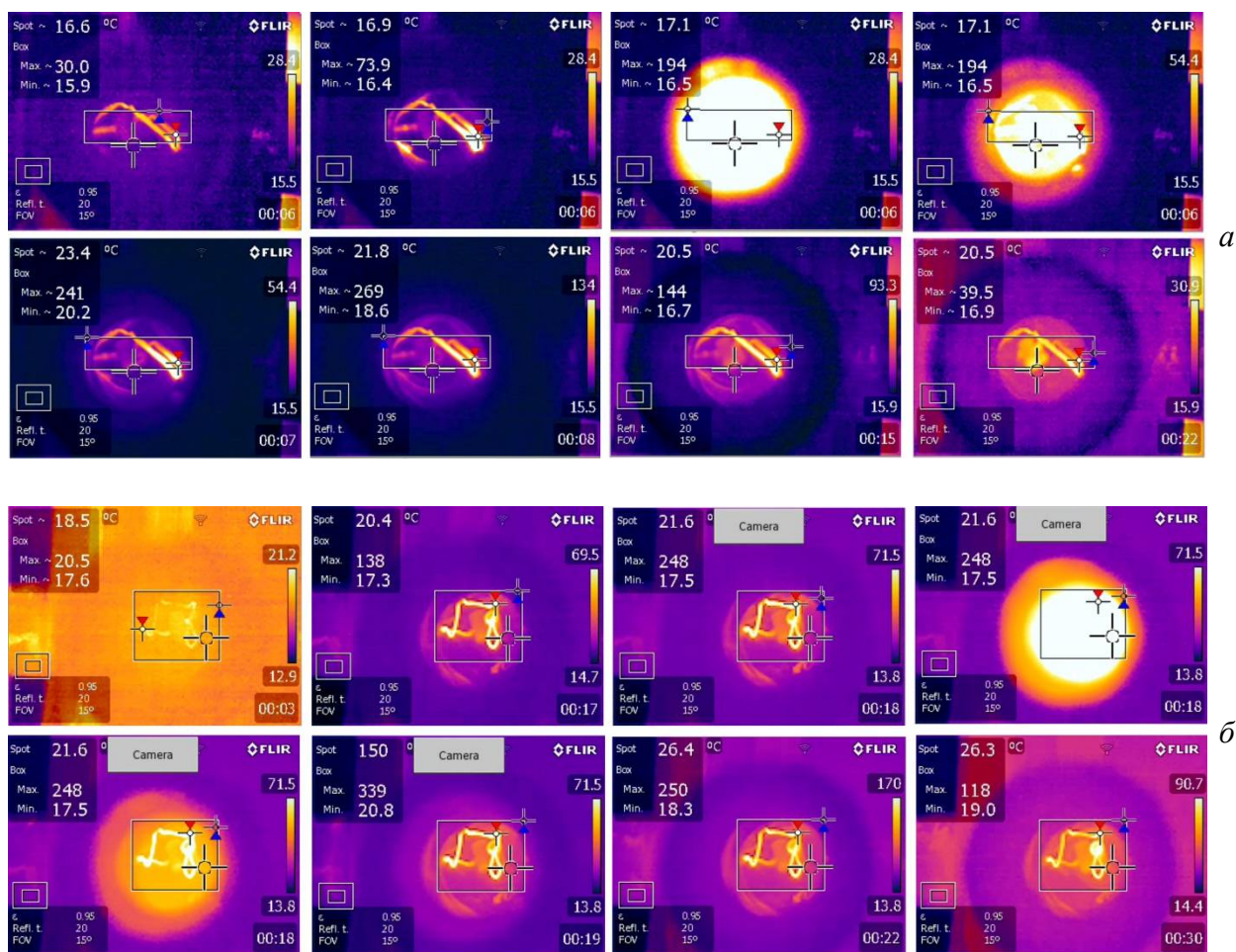


Рис. 2. Регистрация инициированного воспламенения с помощью тепловизора Flir 60.

а) Инициированное воспламенение над нагретой Pd фольгой. 60 кадров/с, $T_0 = 20^{\circ}\text{C}$; $P_0 = 40$ Торр. Время в с показано в правом нижнем углу каждого кадра. Красный треугольник показывает максимальную температуру в прямоугольнике, синий треугольник показывает минимальную температуру в прямоугольнике, крест указывает на температуру в точке. Коэффициент излучения установлен равным 0.95 (нижний левый угол кадра);

б) Инициированное воспламенение на нагретой Pt фольге. 60 кадров/с, $T_0 = 20^{\circ}\text{C}$; $P_0 = 40$ Торр

Коэффициент излучения в этих экспериментах был установлен равным 0.95 (близкий к абсолютно черному телу). Flir 60 даёт возможность установить коэффициент излучения, который потом можно пересчитать. В этом случае цвета дисплея Flir 60 наиболее комфортны для экспериментатора. Однако рекомендуемым коэффициентом излучения в диапазоне $8 \div 14 \mu\text{m}$ для Pd фольги является ~ 0.05 [12], и для Pt фольги – $0.05 \div 0.1$ [13]. Мы взяли оценочное значение этого коэффициента 0.07 для обеих фольг. Таким образом, фактическая температура T_{act} перед воспламенением смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при 40 Торр может быть оценена из закона Стефана – Больцмана: $0.95T_{\text{exp}}^4 \approx 0.07T_{\text{act}}^4$ для обеих фольг. Тогда получаем температуру воспламенения 623°C и температуру фольги в пламени 714°C для Pd фольги; эти же значения для Pt фольги составляют 727°C и 903°C , соответственно. Полученная величина температуры воспламенения Pt фольги больше, чем измеренная пирометром при 1 атм в [10] (584°C). Это

связано [14] с различными скоростями тепловых потерь и гетерогенного обрыва атомов водорода в настоящей работе при 40 Торр и [10] при 1 атм (см. ниже). Однако, даже минимальная измеренная температура (584°C) уже достаточна, чтобы инициировать воспламенение смеси 40% H_2 + воздух [14]. Это означает, что влияние каталитической реакции $\text{H}_2 + \text{O}_2$ на поверхности благородных металлов в случае инициированного воспламенения незначительно.

В следующих экспериментах были установлены закономерности термического воспламенения $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ (рис. 1, б). Было найдено, что термическое воспламенение на Pt и Pd отсутствует до общего давления 100 Торр. Таким образом, использование оптического окна CsI, а также тепловизора, не имеет смысла из-за риска повреждения устройства осколками CsI при воспламенении. Однако, в экспериментах без воспламенения было установлено, что, что при давлении 100 Торр $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ Pd фольга нагревается до $\sim 60^\circ\text{C}$ (измерения температуры проводили с использованием зависимости сопротивления фольги от температуры, рис. 1, б); в то же время общее давление в реакторе уменьшается на одну треть за время ~ 3 с, указывая на то, что окисление водорода прошло полностью. Отметим, что значение температуры 60°C соответствует, очевидно, однородному нагреву всего материала фольги, т.е. является нижней границе температуры нагрева. Pt фольга нагревается только до $\sim 10^\circ\text{C}$, при этом горючая смесь не расходует. Это означает, что при давлениях меньше чем 100 Торр и $T_0 < 300^\circ\text{C}$, Pt фольга в отличие от Pd фольги не проявляет заметных каталитических свойств.

В последующих экспериментах исследовалось пространственное развитие воспламенения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при давлении до 180 Торр (из соображений безопасности) и температуре 290°C на Pt и Pd с использованием цветной высокоскоростной цифровой камеры Casio Exilim F1 Pro. Было показано, что термическое воспламенение на фольге Pt отсутствует при 180 Торр и 288°C . Ранее мы показали [10, 11], что термическое воспламенение смеси 40% H_2 + воздух при 1 атм уже происходит при 260°C в реакторе диаметром 140 мм. Таким образом, при более низких давлениях скорости гетерогенной гибели атомов и радикалов, а также тепловых потерь становятся заметными. Действительно, используя уравнение Эйнштейна–Смолуховского $x^2 = 2D\tau$ (x – средний диффузионный пробег пробной частицы за время τ , D – коэффициент диффузии близкий к коэффициенту температуропроводности), мы получаем $t_1/t_2 = x_1^2/x_2^2$, где индексы 1 и 2 относятся к реакторам различных диаметров. В этой работе $x_1 = 2$ см, в [10] $x_2 = 7$ см, тогда $t_1/t_2 = 4/49$. Эта величина еще меньше для атмосферного давления в реакторе большего диаметра [10]. Поэтому среднее время достижения частицей стенки в случае реактора с меньшим радиусом при общем давлении 180 Торр на порядок меньше, чем для реактора радиусом 7 см при 1 атм.

Сказанное справедливо также для тепловых потерь, если оценивать скорость отвода тепла из аналогичного уравнения $x^2 = 2\alpha\tau$, где α – коэффициент температуропроводности.

Типичная последовательность кадров скоростной киносъемки теплового воспламенения на фольге при 180 Торр и 288°C представлена на рис. 3. В соответствии с [10, 11] Pd фольга раскаляется до и после воспламенения из-за каталитических реакций на Pd поверхности. Период задержки термического воспламенения составляет при этом 4 ± 0.3 с. Ещё раз отметим, что, поскольку Pd не прогревается однородно (см. кадры 21–58 рис. 3), то температура, измеренная по сопротивлению фольги, является нижней границей для реальной температуры очага воспламенения, который инициирует горение.

При давлениях ниже, чем 180 Торр при 288°C воспламенение отсутствует. Однако общее давление в реакторе уменьшается на одну треть в течение ~ 3 с. Это означает, что, согласно стехиометрии реакции, окисление водорода закончилось полностью. Таким образом, при давлениях > 100 Торр каталитическая активность Pd поверхности высока по сравнению с активностью Pt фольги.

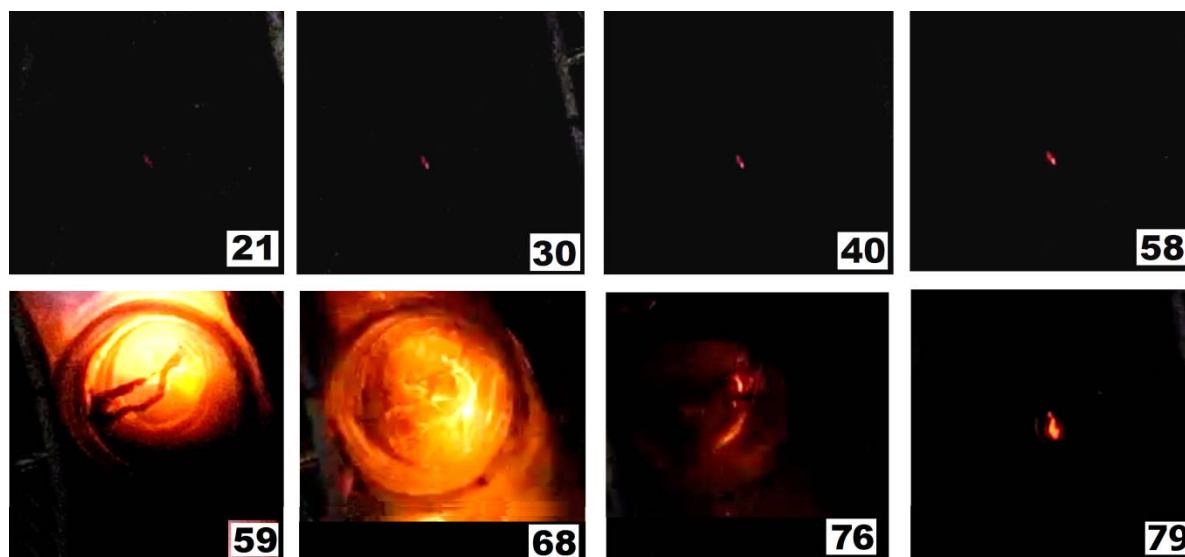


Рис. 3. Скоростная киносъемка термического воспламенения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, 600 кадров/с, $T_0 = 288^\circ\text{C}$, $P_0 = 180$ Торр

Измерение разогрева по температурной зависимости сопротивления в смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ представлено на рис. 4. Как видно из рис. 3, 4, активность Pd фольги выражается как в возникновении на поверхности фольги локальных центров воспламенения, из которых распространяется волна горения (см. также рис. 2 [10]), и в темновой каталитической реакции превращения горючей смеси. Как также видно из рис. 4, темновой каталитический процесс наблюдается и на Pd и на Pt. При 180 Торр на Pd фольге (кривая 1, рис. 4) этот процесс обеспечивает термическое воспламенение; разогрев даже с учётом неоднородности прогрева фольги достаточен, чтобы инициировать горение смеси [14]. При 150 Торр на Pd фольге (кривая 2, рис. 4) а также при 180 Торр на Pt фольге разогрев во время темновой реакции намного ниже, и его недостаточно, чтобы обеспечить воспламенение смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ [14]. Отметим, что измеренный разогрев при термическом воспламенении смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ($\sim 1900^\circ\text{C}$) хорошо согласуется с литературными данными с учетом гетерогенной гибели активных центров на стенке и тепловых потерь в реакторе сравнительно малого диаметра (4 см) [14].

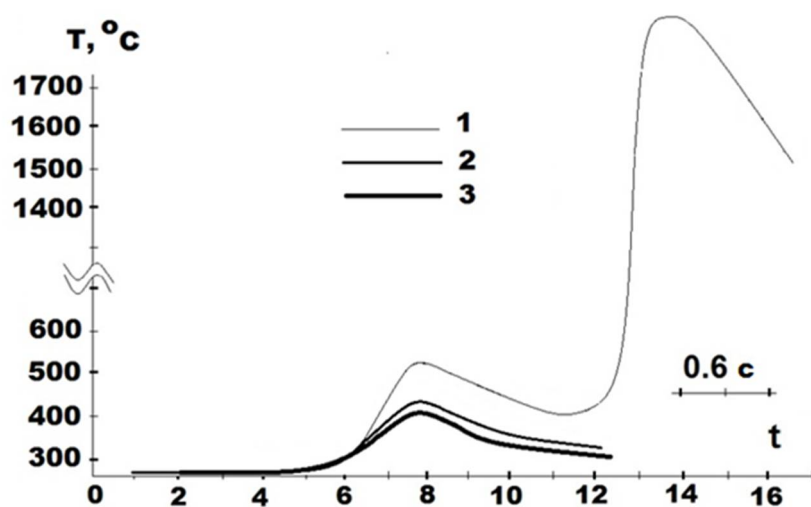


Рис. 4. Измерение разогрева по температурной зависимости сопротивления фольги в смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$.
 1 – Pd фольга. $T_0 = 288^\circ\text{C}$, $P_0 = 180$ Торр. Воспламенение произошло;
 2 – Pd фольга. $T_0 = 288^\circ\text{C}$, $P_0 = 150$ Торр. Воспламенения нет;
 3 – Pt фольга. $T_0 = 288^\circ\text{C}$, $P_0 = 180$ Торр. Воспламенения нет

3. Заключение

Резюмируем коротко полученные результаты. В экспериментах по воспламенению смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ над Pd и Pt фольгой при общем давлении $40 \div 180$ Торр при $T_0 = 20 \div 288^\circ\text{C}$, температура фольги в ходе воспламенения была измерена с помощью тепловизора и по изменению сопротивления фольги. Было показано, что температура инициированного воспламенения при 40 Торр над нагретой Pd фольгой на $\sim 100^\circ\text{C}$ ниже, чем над Pt фольгой. Показано, что даже минимальная измеренная температура фольги непосредственно перед воспламенением (623°C) достаточна, чтобы инициировать горение $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, т.е. влияние каталитической реакции $\text{H}_2 + \text{O}_2$ на благородных металлах в случае инициированного воспламенения незначительно. Установлено, что присутствие водяного пара предотвращает воспламенение. В случае теплового воспламенения было установлено, что при давлениях до 180 Торр и 288°C каталитическая активность Pd фольги заметно выше, чем Pt фольги. Активность Pd фольги выражается в конкуренции двух процессов: возникновения локальных центров воспламенения на фольге, от которых распространяется волна горения, и темновой каталитической реакции превращения гремучей смеси в воду.

Литература

1. Dodds P. E., Staffell I., Hawkes A. D., Li F., Grunewald P., McDowall W., Ekins P Hydrogen and fuel cell technologies for heating: A review, *Int. J. Hydrogen Energy*. 2015. Vol. 40. Pp. 2065–2083.
2. Chu, S., Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future // *Nature*. 2012, V. 488, Pp. 294–303.
3. Fernández A., Arzac G.M., Vogt U.F., Hosoglu F., Borgschulte A., Jiménez de Haro M.C.J, Montes O., Züttel A. Investigation of a Pt containing washcoat on SiC foam for hydrogen combustion applications // *Appl. Catal. B*. 2016. V.180, Pp. 336–343.
4. Sil, D., Hines, J., Udeoyo, U., Borguet, E., Palladium nanoparticle based surface acoustic wave hydrogen sensor // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, V.7 (10), Pp. 5709–5714.
5. Wang X., Shi Y.X., Cai N.S., Lv X.C., Yao W. Low Pressure Catalytic Combustion of Hydrogen on Palladium // *Journal of Power and Energy Engineering*. 2015. V.3. Pp. 49–55.
6. Safety of Nuclear Power Plants: DESIGN SAFETY REQUIREMENTS SAFETY STANDARDS SERIES No. NS-R-1 INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY VIENNA, 2000.
7. Kramer J.F., Reihani, S.-A.S, Jackson G.S. Low-Temperature Combustion of Hydrogen on Supported Pd Catalysts // *Proceedings of the Combustion Institute*. 2002, V. 29. Pp. 989–996.
8. Zhang J.M., Lu Y.P. Research on Equilibrium Point Estimation of Stratospheric Balloon Trajectory // *Control System, Aerospace Control*. 2007. V. 25. Pp. 4–9.
9. Hayes R.D, Kolaczowski S., Li P., Awdry S. The palladium catalyzed oxidation of methane: reaction kinetics and the effect of diffusion barriers//*Chemical Engineering Science*. 2001. V. 56. Pp. 4815–4835.
10. Rubtsov N.M., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I., Troshin K.Ya., Shamshin I.O. Ignition of hydrogen–air mixtures over Pt at atmospheric pressure // *Mendelev Comm*. 2017. V. 27. Pp. 307–309.
11. Rubtsov N.M., Vinogradov A.N., Kalinin A.P., Rodionov A.I., Troshin K.Ya., Tsvetkov G. I., Chernysh V.I., Gas dynamics and kinetics of the penetration of methane–oxygen flames through complex obstacles, as studied by 3D spectroscopy and high-speed cinematography // *Mendelev Commun*. 2016. V. 26. Pp. 60–164.
12. <http://www.zaoeuromix.ru/>
13. <http://www.thermalinfo.ru/>
14. Lewis B., Von Elbe G., *Combustion, Flames and Explosions of Gases*. Third edition. New York, London. Acad. Press. Inc. 1987.