

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ГОРЕНИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ В ВОЗДУХЕ

А. М. Савельев, А. М. Старик, Н. С. Титова

Центральный институт авиационного моторостроения им. П. И. Баранова, 111116 Москва, star@ciam.ru

С использованием расширенной кинетической модели проведен анализ кинетики образования соединений групп SO_x и HSO_y при горении углеводородных серосодержащих топлив в смеси с воздухом. Показано, что механизмы образования S-содержащих соединений существенно зависят от коэффициента избытка воздуха и тесно связаны с кинетикой формирования NO , NO_2 , CO , CO_2 , H , OH , HO_2 . Как в богатых, так и в бедных смесях существует достаточно большой промежуток времени после воспламенения с существенно неравновесным характером изменения концентраций N- и S-содержащих компонентов.

Ключевые слова: горение, сернистые соединения, тяжелые углеводороды, азотсодержащие компоненты.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема исследования образования S-содержащих соединений при горении углеводородных топлив в смеси с воздухом приобретает в последнее время все большее значение. Связано это с необходимостью анализа экологических последствий эмиссии различных энергетических установок в атмосферу. Особую важность эта проблема получила благодаря интенсивно ведущимся, начиная с 90-х годов, исследованиям влияния полетов реактивных самолетов на атмосферные процессы. Дело в том, что образование сернистых соединений (основным компонентом продуктов сгорания считается SO_2) при горении углеводородных топлив приводит при смешении продуктов сгорания с холодным атмосферным воздухом к формированию жидких бинарных аэрозолей H_2O/H_2SO_4 , которые могут существенно изменить площадь поверхности стратосферного аэрозольного слоя и таким образом повлиять на радиационный баланс атмосферы и климат [1–3].

Однако несмотря на важность исследования кинетики образования сернистых соединений при горении углеводородных топлив в смеси с воздухом, сколько-нибудь детального анализа этих процессов не проводилось. Лишь в [1] на основе достаточно простой схемы были выполнены расчеты равновесного состава продук-

тов сгорания смесей $CH_4/C_2H_2/H_2S$ +воздух. Ранее достаточно подробно анализировались кинетика горения смесей CS_2+O_2 [4] и H_2S+O_2 [4–7]. Также рассматривались кинетика диссоциации H_2S в смеси с CO_2 и влияние добавок O_2 на диссоциацию H_2S в термической плазме [8, 9]. Достаточно подробный анализ механизмов образования SO_3 , HSO_2 и HSO_3 при горении смеси CO/H_2 с добавками SO_2 был проведен в [10]. Однако несмотря на то, что основные тенденции в изменении концентраций SO , SO_2 , SO_3 , H_2O , полученные в экспериментах, были объяснены на основе разработанных кинетических моделей, многие важные детали образования соединений групп SO_x и HSO_y даже при окислении сернистого водорода остаются до сих пор не выясненными [7].

Цель данной работы — разработка кинетической схемы и анализ механизмов образования сернистых соединений при горении сложных углеводородных топлив в воздухе.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ОСНОВНЫЕ ДОПУЩЕНИЯ

Массовое содержание серы в углеводородных топливах обычно колеблется в пределах $0,0001 \div 0,3$ % [11]. Часто, однако, при численном моделировании образования S-содержащих компонентов во внутреннем тракте энергетических установок и в выхлопных струях реактивных двигателей рассматривают и более высокие значения концентраций — 5 и даже 10 г серы на 1 кг топлива [12, 13]. Сера в углеводородном топливе содержится в виде заместите-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-02-81016) и Европейского сообщества (контракт № ENV4-CT97-0620-CHEMICON).

Таблица 1

Состав (в мольных долях) смеси, состоящей из продуктов реакции n -C₈H₁₈, воздуха и H₂S при $T_0 = 1000$ К, $p_0 = 1$ МПа

Компонент	$\alpha = 0,5$		$\alpha = 1$		$\alpha = 4$	
	[S] _f , %					
	0,04	0,55	0,04	0,55	0,04	0,55
H ₂	1,07(-2)	1,07(-2)	5,68(-3)	5,67(-3)	1,49(-3)	1,48(-3)
CH ₄	2,45(-2)	2,44(-2)	1,30(-2)	1,29(-2)	3,39(-3)	3,38(-3)
C ₂ H ₄	3,32(-2)	3,31(-2)	1,76(-2)	1,75(-2)	4,60(-3)	4,59(-3)
C ₂ H ₆	1,01(-2)	1,00(-2)	5,33(-3)	5,32(-3)	1,39(-3)	1,39(-3)
C ₃ H ₆	5,93(-3)	5,92(-3)	3,14(-3)	3,13(-3)	8,21(-4)	8,19(-4)
C ₃ H ₈	5,66(-3)	5,64(-3)	3,00(-3)	2,99(-3)	7,84(-4)	7,82(-4)
C ₄ H ₆	4,19(-3)	4,17(-3)	2,22(-3)	2,21(-3)	5,79(-4)	5,78(-4)
C ₄ H ₈	1,66(-3)	1,66(-3)	8,79(-4)	8,77(-4)	2,30(-4)	2,29(-4)
C ₄ H ₁₀	1,48(-2)	1,48(-2)	7,84(-3)	7,81(-3)	2,05(-3)	2,04(-3)
H ₂ S	4,16(-5)	5,73(-4)	2,20(-5)	3,03(-4)	5,75(-6)	7,93(-5)
O ₂	1,87(-1)	1,87(-1)	1,98(-1)	1,98(-1)	2,07(-1)	2,07(-1)
N ₂	7,02(-1)	7,02(-1)	7,44(-1)	7,43(-1)	7,78(-1)	7,78(-1)

Примечание. $A(-n)$ соответствует $A \cdot 10^{-n}$.

лей элементов функциональных групп ароматических и полиароматических углеводородов. При нагреве сложных углеводородных топлив (C₅H₁₂, C₆H₁₄, C₇H₁₆, C₈H₁₈, C₁₀H₂₀, авиационные керосины) образуются летучие компоненты H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, C₄H₆, C₄H₈, C₄H₁₀, C₅H₁₀, C₆H₁₂ [14]. При этом сера, присутствующая в ароматических и полиароматических углеводородах, переходит обычно в H₂S [15]. Поэтому при моделировании в качестве исходной будем рассматривать смесь, состоящую из продуктов деструкции n -C₈H₁₈, воздуха и H₂S, концентрация последнего определена в соответствии с содержанием серы в углеводородном топливе. В табл. 1 приведен состав (в мольных долях) продуктов деструкции n -C₈H₁₈ в смеси с H₂S и воздухом при различном содержании серы в топливе, коэффициенте избытка воздуха $\alpha = 0,5$; 1 и 4, давления $p_0 = 1$ МПа, температуре $T_0 = 1000$ К и степени превращения n -C₈H₁₈, равной 1. Рассматривались диапазоны $p_0 = 0,1 \div 2,5$ МПа, $T_0 = 1000 \div 1250$ К и $\alpha = 0,5 \div 4$. Отметим, что данные значения температуры и давления характерны для условий на входе в камеру сгорания различных энергоустано-

нок и газотурбинных двигателей, режимы работы камеры характеризуются значениями $\alpha = 2 \div 4,5$. Значения $\alpha = 0,5$ и 1 соответствуют богатой и стехиометрической смесям. Горение таких смесей достаточно часто исследуется в лабораторных условиях. В реальных камерах сгорания условие $\alpha = 0,5$ реализуется в зонах подачи топлива в режиме запуска. Режим с $\alpha = 1$ рассматривается как перспектива для камер сгорания, которые будут использоваться в двигателях высокоскоростных летательных аппаратов. Расчетный анализ, проведенный с использованием кинетической модели [16], которая была специально разработана для описания термической деструкции тяжелых углеводородов C_nH_{2n} ($n = 3, 4, 8$), показал, что степень превращения, равная 1, в данных диапазонах p_0 и T_0 достигается через $0,1 \div 5$ с после нагрева.

Анализ проведем на примере объемной реакции гомогенной смеси в замкнутом адиабатическом реакторе, полагая, как обычно, что между вращательными, колебательными и поступательными степенями свободы молекул реагирующих газов существует термодинамическое равновесие. В этом случае система урав-

Таблица 2

Реакции с участием S-содержащих компонентов,
включенные в кинетическую схему

№ п/п	Реакция	$k_{+q}, (\text{см}^3/\text{моль})^{m-1}\text{с}^{-1}$			Литература	
		A_q	n_q	E_q		
1	2	3	4	5	6	
Реакции с S, S ₂ , S ₄						
1	S + S + M = S ₂ + M	3,98(17)	-1	-171	[8]	
2	S ₂ + S ₂ + M = S ₄ + M	9,09(16)	0	0	[8]	
Реакции с HS, H ₂ S						
3	HS + HS = H ₂ + S ₂	1,29(14)	0	0	[8]	
4	HS + HS = H ₂ S + S	7,04(12)	0	0	[8]	
5	H + HS = H ₂ + S	1,51(13)	0	0	[8]	
6	S + HS = H + S ₂	2,69(13)	0	0	[8]	
7	S + H ₂ S = H ₂ + S ₂	6,14(12)	0	-2514	[8]	
8	H ₂ S + M = H + HS + M	7,94(25)	-2	-46255	[8]	
9	H ₂ S + H = H ₂ + HS	7,77(12)	0	-865	[8]	
10	H ₂ S + O = HS + OH	4,36(12)	0	-1679	[8]	
11	H ₂ S + OH = H ₂ O + HS	1,38(13)	0	-447	[8]	
Реакции с SO, SO ₂ , S ₂ O						
12	S + O ₂ = SO + O	6,32(11)	0,5	0	[8]	
13	S ₂ + O = S + SO	6,32(11)	0,5	0	[8]	
14	HS + O ₂ = SO + OH	1,23(11)	0	-1750	[8]	
15	HS + O = H + SO	3,55(14)	0	-327	[8]	
16	SO + O + M = SO ₂ + M	k_+	6,91(16)	0	0	[9]
		k_-	2,90(16)	0	-59200	[1]
17	SO + O ₂ = SO ₂ + O	4,46(11)	0	-3268	[8]	
18	SO + OH = SO ₂ + H	1,82(13)	0	0	[8]	
19	SO + SO = SO ₂ + S	3,50(12)	0	-1760	[8]	
20	S ₂ + SO = S ₂ O + S	4,00(13)	0	-12594	[8]	
21	S ₂ O + O = S ₂ + O ₂	1,00(10)	0	0	[8]	
22	S + SO ₂ = S ₂ O + O	3,98(13)	0	-22795	[8]	
23	S + OH = SO + H	4,00(13)	0	0	[1]	
24	S + O + M = SO + M	4,60(17)	-1	-87	[4]	
25	S + NO ₂ = SO + NO	2,95(13)	0	84	[4]	
26	SO + NO ₂ = SO ₂ + NO	8,91(12)	0	0	[4]	
27	S + O ₃ = SO + O ₂	7,30(12)	0	0	[24]	
28	SO + O ₃ = SO ₂ + O ₂	1,50(12)	0	-1056	[24]	

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6
Реакции с SO ₃					
29	SO ₂ + O + M = SO ₃ + M	k_+ 4,40(14)	0	-3196	[1]
		k_- 3,16(15)	0	-32201	[1]
30	SO + SO ₃ = SO ₂ + SO ₂	1,20(9)	0	0	[1]
31	SO ₃ + O = SO ₂ + O ₂	6,50(14)	0	-5456	[1]
32	SO ₂ + NO ₂ = SO ₃ + NO	6,31(12)	0	-13729	[25]
33	CH ₃ O ₂ + SO ₂ = CH ₃ O + SO ₃	3,01(7)	0	0	[26]
Реакции с HSO, HSO ₂ , HSO ₃ , H ₂ SO ₄					
34	HS + NO ₂ = HSO + NO	1,75(13)	0	-240	[8]
35	HS + O ₃ = HSO + O ₂	5,72(12)	0	-280	[8]
36	HSO + NO ₂ = HSO ₂ + NO	5,78(12)	0	0	[8]
37	HSO ₂ + O ₂ = HO ₂ + SO ₂	1,81(11)	0	0	[8]
38	SO ₂ + OH = HSO ₃	9,03(11)	0	0	[1]
39	HSO ₃ + O ₂ = HO ₂ + SO ₃	7,83(11)	0	-333	[1]
40	SO ₃ + H ₂ O = H ₂ SO ₄	7,23(8)	0	0	[1]
41	HSO + O ₃ = HS + O ₂ + O ₂	6,03(10)	0	0	[4]
Реакции с CS, CS ₂ , COS					
42	CO + S + M = COS + M	2,05(16)	0	-910	[8]
43	CO + SO = CO ₂ + S	3,98(13)	0	-12569	[8]
44	CO + SO ₂ = CO ₂ + SO	3,98(11)	0	-12569	[8]
45	COS + O = CO + SO	1,90(13)	0	-2278	[8]
46	COS + S = CO + S ₂	1,70(12)	0	-2061	[8]
47	COS + H = CO + HS	1,29(10)	0	0	[8]
48	CS + O ₂ = CO + SO	5,49(10)	0	-1016	[8]
49	CS + O ₂ = COS + O	1,00(13)	0	-6078	[8]
50	CS + SO = CO + S ₂	1,00(9)	0	0	[8]
51	CS ₂ + O = CS + SO	5,01(13)	0	-960	[8]
52	CS ₂ + O = COS + S	1,00(14)	0	-4052	[8]
53	CS ₂ + O = S ₂ + CO	1,20(12)	0	-523	[8]
54	CS ₂ + S = CS + S ₂	1,00(14)	0	-2026	[8]
55	CS ₂ + O ₂ = CS + SO ₂	1,00(12)	0	-2212	[8]
56	C + S + M = CS + M	2,00(18)	-1	0	[24]
57	CS + S + M = CS ₂ + M	2,00(16)	0	-905	[24]
58	O + CS = CO + S	1,63(14)	0	-760	[8]
59	CS + O ₃ = COS + O ₂	1,81(8)	0	0	[8]
60	CS + NO ₂ = COS + NO	4,58(7)	0	0	[8]
61	OH + CS ₂ = HS + COS	1,20(9)	0	0	[8]

Примечание. $A(n)$ соответствует $A \cdot 10^n$.

нений, описывающая изменение температуры, давления и состава смеси во времени, должна включать уравнение энергии, уравнения для изменения плотности частиц данного сорта, участвующих в химических реакциях, и уравнение состояния.

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Для анализа процессов образования сернистых компонентов в качестве базовой использовалась кинетическая модель, включающая блок реакций, описывающих окисление H_2 и углеводородов C_nH_{2n+2} ($n = 1 \div 4$) [16]. Эта схема позволяет получить хорошее соответствие между рассчитанными и измеренными значениями времени задержки воспламенения смеси H_2 +воздух и $C_nH_m+O_2+Ar$ ($C_nH_m = CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}$) в широком диапазоне температур и давлений и может быть использована для моделирования объемной реакции продуктов деструкции n -октана (они содержат именно эти компоненты) в смеси с воздухом [14]. Помимо реакций образования NO_z ($z = 1, 2$) по известным механизмам [17, 18] в модель были также включены реакции с участием NO_3, HNO_y ($y = 1 \div 4$), NCO, HCN и соединений групп N_zH_y и C_zN [19] с коррекцией констант скоростей химических реакций с учетом данных [20–23]. Эта схема была дополнена реакциями образования S-содержащих компонентов: SO_x ($x = 1 \div 3$), $S_z, HSO_x, H_2SO_4, H_2S, CS_z, COS$.

В табл. 2 приведен список реакций с участием S-содержащих компонентов и даны коэффициенты A_q, n_q, E_q для вычисления констант скорости прямых (k_{+q}) и обратных (k_{-q}) реакций по формуле $k_q = A_q T^{n_q} \exp(E_q/T)$ [(см³/моль) ^{m_q-1} с⁻¹], где T — температура газа, m_q — число частиц, участвующих в реакции и выбранных на основе рекомендаций [1, 4, 8, 9, 24–26].

Константы скоростей обратных реакций k_{-q} (за исключением реакций 16, 29) вычислялись через константу равновесия:

$$k_{-q} = k_{+q}(RT)^{\Delta m_q} / K_{eq},$$

$$R \ln K_{eq} = \Delta \Phi_q(T) - \Delta H_q(0)/T.$$

Здесь R — универсальная газовая постоянная; Δm_q — изменение числа реагирующих молекул в q -й реакции; K_{eq} — константа равнове-

Таблица 3
Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений температуры и молярных концентраций SO, SO_2, H_2O, O_2 при горении смеси $H_2S : O_2 : Ar = 0,051 : 0,139 : 0,81$ при $T_0 = 891$ К, $p_0 = 10^5$ Па

Параметр	Расчет	Эксперимент
T_{eq}, K	1964	1976
$(SO)_{max}$	5,8(-3)	$\approx 6(-3)$
$(SO_2)_{eq}$	5,2(-2)	$\approx 5(-2)$
$(H_2O)_{eq}$	5,1(-2)	$\approx 4,6(-2)$
$(O_2)_{eq}$	6,3(-2)	$\approx 6(-2)$

Примечание. Индекс eq соответствует установившемуся значению параметра, а max — максимальному значению; $A(-n)$ соответствует $A \cdot 10^{-n}$.

сия; $\Delta \Phi_q(T)$ и $\Delta H_q(0)$ — соответственно изменение приведенной энергии Гиббса при температуре T и энтальпии при $T = 0$ в q -й реакции. Значения $\Delta H_q(0)$ и полиномы для вычисления $\Delta \Phi_q(T)$ взяты из работ [27–29]. Данная кинетическая схема позволяет описать не только механизмы образования NO и NO_2 при горении углеводородных топлив в воздухе, но и других N-содержащих компонентов, а также соединений групп SO_x, HSO_y, CS_z , которые оказывают значительное влияние на фотохимические и гетерогенные процессы в атмосфере.

Естественно, что основным критерием правильности любой кинетической схемы является ее способность адекватно описывать экспериментальные данные. Для тестирования данной модели проводилось сравнение с измеренными в экспериментах концентрациями компонентов SO, SO_2, H_2O и O_2 , образующихся при горении смеси H_2S+O_2 , разбавленной Ar или N_2 [30]. В табл. 3 дано сравнение результатов расчета равновесной температуры, максимальной концентрации SO и равновесных концентраций SO_2, H_2O и O_2 , полученных при объемной реакции смеси $H_2S : O_2 : Ar = 0,051 : 0,139 : 0,81$ при $T_0 = 891$ К, $p_0 = 10^5$ Па, с экспериментально измеренными значениями. Видно, что данная модель адекватно описывает данные эксперимента [30].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО АНАЛИЗА

Одним из основных параметров, определяющих динамику изменения температуры и кинетику образования различных соединений при

Т а б л и ц а 4

Концентрации компонентов (в мольных долях) и температура в различные моменты времени
при горении смеси $dC_8H_{18} + \text{воздух}$ ($\alpha = 4$, $T_0 = 1000$ К, $p_0 = 1$ МПа)

τ	τ_{ind}		$\tau(T_{max})$		τ_c		τ_{eq}	
$[S]_f, \%$	0,04	0,55	0,04	0,55	0,04	0,55	0,04	0,55
t, c	7,00(-3)	6,95(-3)	9,40(-3)	9,21(-3)	8,03	8,97	300	300
T, K	1220	1232	1609,6	1609	1608,6	1608	1600	1600
Концентрации компонентов								
H	7,62(-7)	8,15(-7)	1,00(-7)	1,00(-7)	1,37(-7)	1,38(-7)	1,06(-7)	1,05(-7)
H ₂	1,12(-3)	1,11(-3)	9,08(-7)	9,09(-7)	1,07(-6)	1,07(-6)	8,20(-7)	8,13(-7)
O	2,30(-6)	2,52(-6)	1,14(-5)	1,13(-5)	1,44(-5)	1,44(-5)	1,17(-5)	1,16(-5)
O ₂	1,81(-1)	1,81(-1)	1,54(-1)	1,54(-1)	1,54(-1)	1,54(-1)	1,52(-1)	1,52(-1)
O ₃	1,99(-7)	1,90(-7)	5,63(-9)	5,65(-9)	6,93(-9)	6,96(-9)	5,73(-9)	5,70(-9)
OH	2,89(-6)	3,11(-6)	1,57(-4)	1,56(-4)	1,84(-4)	1,84(-4)	1,84(-4)	1,83(-4)
HO ₂	3,88(-5)	3,86(-5)	1,05(-6)	1,05(-6)	7,15(-7)	6,89(-7)	1,97(-7)	1,96(-7)
H ₂ O	2,53(-2)	2,59(-2)	3,99(-2)	3,98(-2)	3,99(-2)	3,98(-2)	3,99(-2)	3,98(-2)
H ₂ O ₂	2,15(-5)	1,94(-5)	1,17(-7)	1,17(-7)	1,59(-7)	1,60(-7)	1,71(-7)	1,71(-7)
N	2,53(-16)	3,16(-16)	2,78(-13)	2,76(-13)	5,90(-13)	6,15(-13)	1,84(-12)	1,81(-12)
N ₂	7,67(-1)	7,67(-1)	7,74(-1)	7,74(-1)	7,74(-1)	7,74(-1)	7,72(-1)	7,72(-1)
NO	8,03(-11)	9,41(-11)	4,53(-7)	4,44(-7)	3,11(-4)	3,49(-4)	3,66(-3)	3,66(-3)
NO ₂	6,73(-10)	7,39(-10)	2,03(-7)	2,02(-7)	7,29(-5)	7,90(-5)	3,25(-4)	3,24(-4)
NO ₃	2,28(-16)	2,39(-16)	4,66(-14)	4,64(-14)	2,36(-11)	2,59(-11)	1,19(-10)	1,18(-10)
HNO	9,08(-15)	1,04(-14)	2,98(-13)	2,92(-13)	1,47(-10)	1,60(-10)	7,30(-10)	7,23(-10)
HNO ₂	4,69(-15)	5,23(-15)	6,12(-11)	5,71(-11)	5,75(-8)	6,50(-8)	7,23(-7)	7,23(-7)
HNO ₃	1,16(-13)	1,24(-13)	1,10(-11)	1,10(-11)	4,80(-9)	5,26(-9)	2,42(-8)	2,42(-8)
N ₂ O	1,77(-6)	1,77(-6)	2,06(-6)	2,14(-6)	1,18(-6)	1,19(-6)	9,96(-7)	9,93(-7)
NH	4,48(-14)	5,12(-14)	9,90(-14)	1,02(-13)	1,41(-13)	1,47(-13)	2,96(-13)	2,91(-13)
NH ₂	1,28(-13)	1,28(-13)	1,55(-14)	1,57(-14)	2,12(-14)	2,14(-14)	2,17(-14)	2,14(-14)
NH ₃	8,45(-12)	8,38(-12)	5,79(-14)	5,85(-14)	6,68(-14)	6,72(-14)	6,76(-14)	6,68(-14)
N ₂ H	4,67(-11)	5,13(-11)	1,99(-11)	1,99(-11)	2,56(-11)	2,55(-11)	1,88(-11)	1,86(-11)
N ₂ H ₂	4,33(-15)	4,93(-15)	1,16(-17)	1,16(-17)	1,93(-17)	1,94(-17)	1,18(-17)	1,16(-17)
CO	1,57(-2)	1,60(-2)	7,99(-6)	9,55(-6)	2,33(-6)	2,31(-6)	1,73(-6)	1,71(-6)
CO ₂	1,73(-3)	1,83(-3)	3,15(-2)	3,14(-2)	3,15(-2)	3,14(-2)	3,15(-2)	3,14(-2)
HCO	1,09(-7)	1,13(-7)	3,23(-12)	3,61(-12)	5,94(-10)	6,50(-10)	2,65(-9)	2,62(-9)
CH ₄	2,21(-3)	2,13(-3)	4,83(-17)	6,32(-17)	1,55(-21)	1,67(-21)	3,18(-21)	3,13(-21)
C ₂ H ₄	2,03(-3)	1,89(-3)	3,69(-21)	4,86(-21)	0	0	0	0
C ₃ H ₆	9,06(-6)	8,07(-6)	0	0	0	0	0	0
C ₃ H ₈	6,90(-7)	5,98(-7)	0	0	0	0	0	0
C ₄ H ₆	1,28(-4)	1,21(-4)	0	0	0	0	0	0

Продолжение табл. 4

HCN	1,09(-12)	1,30(-12)	6,24(-13)	7,54(-13)	3,05(-18)	2,85(-18)	1,97(-18)	1,93(-18)
NCO	5,44(-14)	6,05(-14)	8,88(-14)	1,15(-13)	9,83(-17)	9,11(-17)	8,80(-18)	8,62(-18)
CH ₂ O	5,68(-4)	5,41(-4)	5,06(-14)	5,63(-14)	6,56(-12)	7,02(-12)	1,92(-11)	1,90(-11)
S	2,27(-15)	3,46(-14)	1,02(-16)	1,41(-15)	1,48(-16)	2,04(-15)	8,09(-17)	1,09(-15)
SO	3,48(-10)	4,80(-9)	3,44(-11)	4,75(-10)	3,98(-11)	5,45(-10)	2,68(-11)	3,66(-10)
SO ₂	5,63(-6)	7,77(-5)	5,68(-6)	7,83(-5)	5,69(-6)	7,84(-5)	5,68(-6)	7,82(-5)
SO ₃	8,15(-9)	1,11(-7)	4,24(-8)	5,81(-7)	3,62(-8)	4,99(-7)	4,84(-8)	6,71(-7)
HS	1,23(-10)	1,51(-9)	5,91(-16)	8,14(-15)	1,53(-17)	2,08(-16)	7,35(-18)	9,97(-17)
H ₂ S	2,38(-8)	2,75(-7)	6,37(-17)	8,77(-16)	1,48(-18)	2,00(-17)	6,58(-19)	8,91(-18)
HSO	3,93(-9)	5,47(-8)	3,66(-9)	5,12(-8)	4,20(-17)	5,70(-16)	2,05(-17)	2,78(-16)
HSO ₂	1,88(-12)	2,71(-11)	5,36(-13)	7,35(-12)	2,58(-13)	3,41(-12)	6,95(-14)	9,49(-13)
HSO ₃	3,47(-12)	4,82(-11)	1,12(-11)	1,55(-10)	1,32(-11)	1,84(-10)	1,38(-11)	1,91(-10)
H ₂ SO ₄	4,80(-12)	6,35(-11)	4,06(-12)	5,58(-11)	3,48(-12)	4,81(-11)	4,83(-12)	6,70(-11)
COS	5,31(-12)	1,08(-10)	1,24(-17)	2,19(-16)	2,54(-18)	3,47(-17)	1,23(-18)	1,67(-17)

Примечание. $A(-n)$ соответствует $A \cdot 10^{-n}$.

горении смесей C_nH_m +воздух, является коэффициент избытка воздуха α , характеризующий отклонение от стехиометрического соотношения между топливом (углеводород) и окислителем (кислород воздуха). Поэтому рассмотрим сначала, как влияет коэффициент α на динамику образования N- и S-содержащих компонентов.

На рис. 1–3 показано изменение мольных концентраций этих компонентов (γ_i) во времени при объемной реакции продуктов деструкции n -C₈H₁₈ с воздухом и модельном содержании серы в топливе $[S]_f = 0,04\%$, $T_0 = 1000$ К, $p_0 = 1$ МПа при $\alpha = 0,5$; 1 и 4. Из сравнения распределений $\gamma_i(t)$, представленных на этих рисунках, видно, что характер изменения концентраций N- и S-содержащих компонентов существенно зависит от величины α . Так, если при $\alpha = 1$ значение периода индукции τ_{ind} (определяемое по моменту времени, соответствующему максимальному градиенту температуры) очень близко к значению времени установления стационарных параметров τ_{eq} (время горения) (τ_{ind} и τ_{eq} отличаются на 20 %), то при $\alpha = 0,5$ и 4 значения τ_{ind} и τ_{eq} существенно различаются (в 20 и в 10^4 раз соответственно). Связано это со снижением скорости окисления N₂ вследствие уменьшения температуры, реализующейся в процессе горения (при $\alpha = 1$ $T_{eq} = 2633$ К, при $\alpha = 0,5$ $T_{eq} = 2263$ К, а

при $\alpha = 4$ $T_{eq} = 1600$ К). Увеличение α приводит также к изменению соотношения между концентрациями различных соединений из групп NO_x, HNO_y, SO_x, HSO_y. Так, при изменении α от 1 до 4 уменьшается различие между концентрациями NO и NO₂ и значительно возрастают концентрации HNO₂, HNO₃ и, наоборот, уменьшается содержание HNO и соединений группы N_zH_y в продуктах сгорания. Однако основным отличием является все же существенно неравновесный характер изменения концентраций N-содержащих компонентов при $\alpha = 4$ в интервале $\tau_{ind} < t \leq \tau_{eq}$, где их значения изменяются в $10^2 \div 10^3$ раз. Изменение концентраций S-содержащих компонентов в указанном интервале существенно меньше (для SO_x, HSO₃ и H₂SO₄ в 2–3 раза), хотя тоже должно быть принято во внимание при вычислении индекса эмиссии этих соединений в реальных устройствах, для которых время пребывания газа меньше τ_{eq} .

При горении богатых смесей ($\alpha = 0,5$) ситуация в корне отличается от случаев $\alpha = 1$ и 4. Так, при $\alpha = 0,5$ меняются как характер зависимостей $\gamma_i(t)$, так и соотношение между концентрациями различных компонентов. Концентрации N-содержащих компонентов достигают максимальных значений практически сразу после периода индукции, а затем относительно медленно уменьшаются в интервале

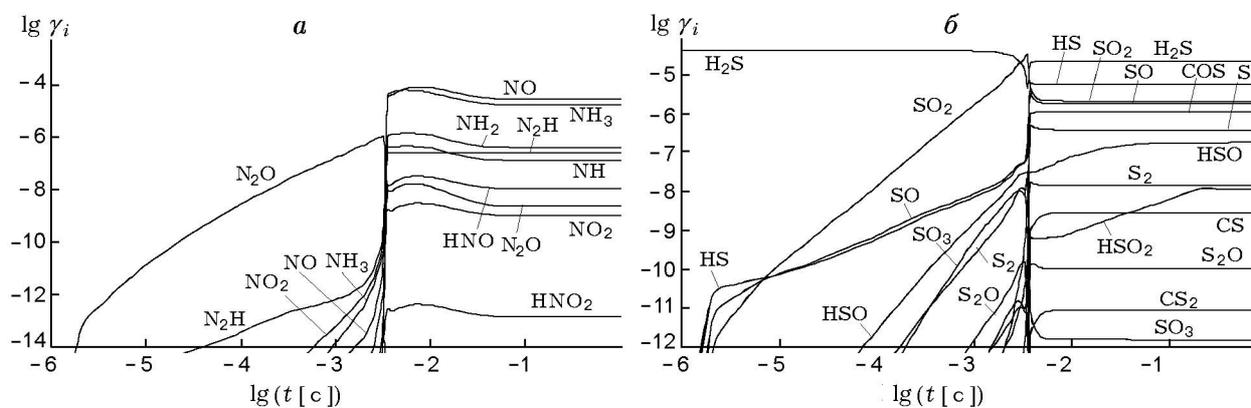


Рис. 1. Изменение концентраций N- (а) и S-содержащих (б) компонентов во времени при объемной реакции продуктов деструкции $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ с воздухом при $T_0 = 1000\text{ K}$, $p_0 = 1\text{ МПа}$, $\alpha = 0,5$, $[\text{S}]_f = 0,04\%$

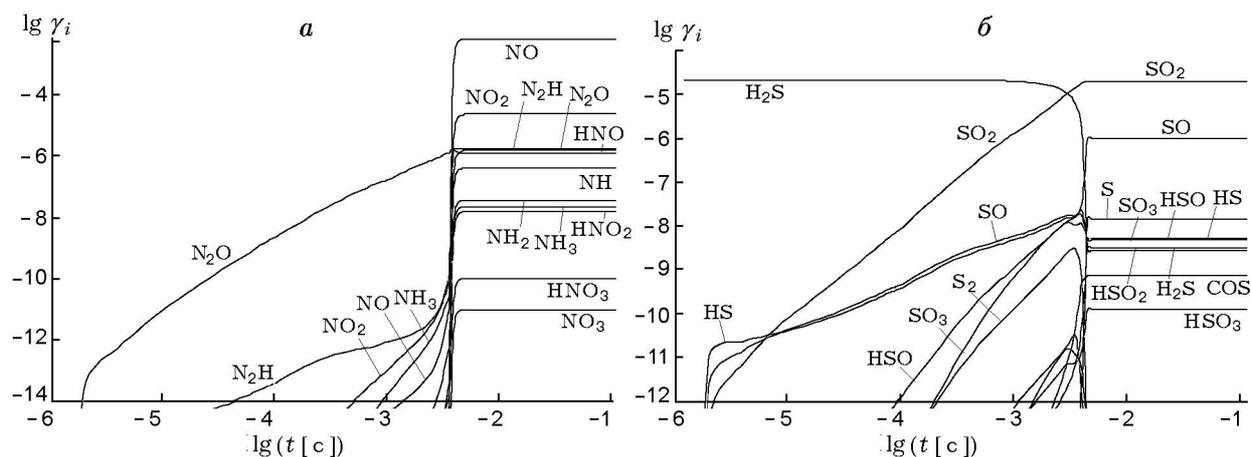


Рис. 2. Изменение концентраций N- (а) и S-содержащих (б) компонентов во времени при объемной реакции продуктов деструкции $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ с воздухом при $T_0 = 1000\text{ K}$, $p_0 = 1\text{ МПа}$, $\alpha = 1$, $[\text{S}]_f = 0,04\%$

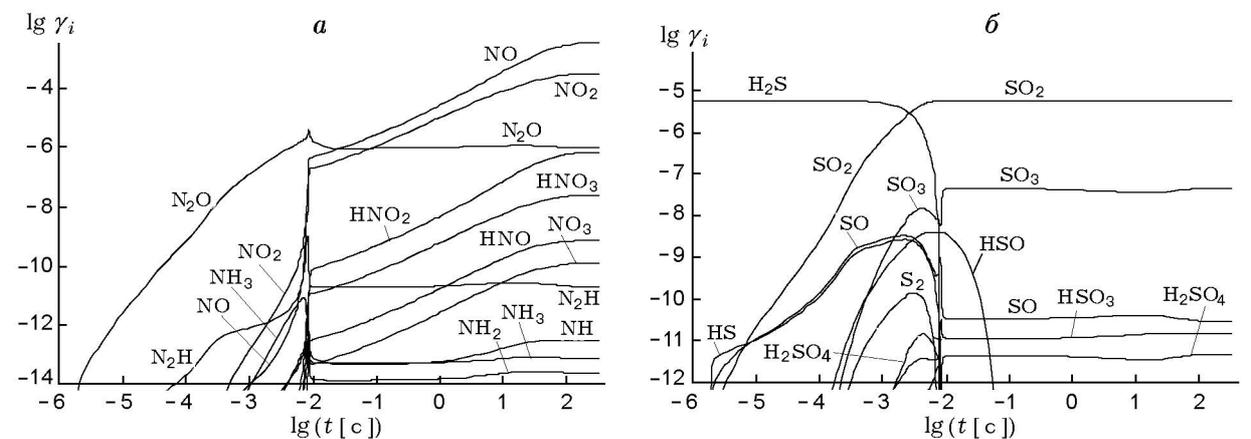


Рис. 3. Изменение концентраций N- (а) и S-содержащих (б) компонентов во времени при объемной реакции продуктов деструкции $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ с воздухом при $T_0 = 1000\text{ K}$, $p_0 = 1\text{ МПа}$, $\alpha = 4$, $[\text{S}]_f = 0,04\%$

$4 \cdot 10^{-3} < t < 6 \cdot 10^{-3}$ с. При этом по сравнению с горением смесей с $\alpha = 1$ и 4 резко снижаются концентрации NO и NO₂, но увеличиваются концентрации всех соединений группы N_xH_y. Недостаток окислителя приводит к неполному выгоранию H₂S. Поэтому в продуктах сгорания наибольшие значения концентраций S-содержащих компонентов достигаются для H₂S, HS, SO, SO₂, COS.

Рассмотрим теперь, как влияет увеличение содержания серы в топливе на процесс горения. В табл. 4 приведены значения температуры и мольных долей различных компонентов, образующихся при горении продуктов термической деструкции *n*-C₈H₁₈ (dC₈H₁₈) в воздухе при $\alpha = 4$, $T_0 = 1000$ К, $p_0 = 1$ МПа и содержании серы в топливе [S]_f = 0,04 и 0,55 % в разные моменты времени. Здесь τ_{ind} — время индукции, $\tau(T_{max})$ — время, при котором достигается максимальное значение T в процессе окисления, и τ_c — момент времени, при котором значение T уменьшилось по сравнению с T_{max} на 1 К, τ_{eq} — время установления стационарных (равновесных) значений параметров. Из представленных результатов следует, что увеличение содержания серы в топливе не приводит к заметному изменению динамических (τ_{ind} , τ_{eq}) и термодинамических (T_{eq}) характеристик процесса горения. Слабо изменяются при этом и концентрации H-содержащих соединений. В то же время динамика изменения концентраций SO, SO₂, SO₃, HSO₂, HSO₃, HSO₄ существенно зависит от величины [S]_f. Изменяются при этом и концентрации NO, NO₂, HNO₂, HNO₃, NO₃. Такая же картина наблюдается и при горении смесей с $\alpha = 0,5$. Это необходимо принимать во внимание при анализе образования N- и S-содержащих компонентов в устройствах, работающих на сжигании углеводородных топлив (реактивные двигатели, энергетические газотурбинные установки). Для бедных смесей ($\alpha = 3, 4$) отношение $\gamma_{SO_3}/\gamma_{SO_2}$ для $T_0 = 1000$ К, $p_0 = 10^5$ Па и [S]_f = 0,04 % при $t = \tau(T_{max})$ составляет $7,25 \cdot 10^{-3}$, что достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными [10] по образованию SO₃ из SO₂ при окислении смеси CO/O₂ с добавками SO₂ в проточном реакторе с $T_0 = 1000$ К.

Рассмотрим теперь, какие химические процессы определяют образование соединений групп SO_x и HSO_y. На рис. 4, 5 показана динамика изменения скоростей образования

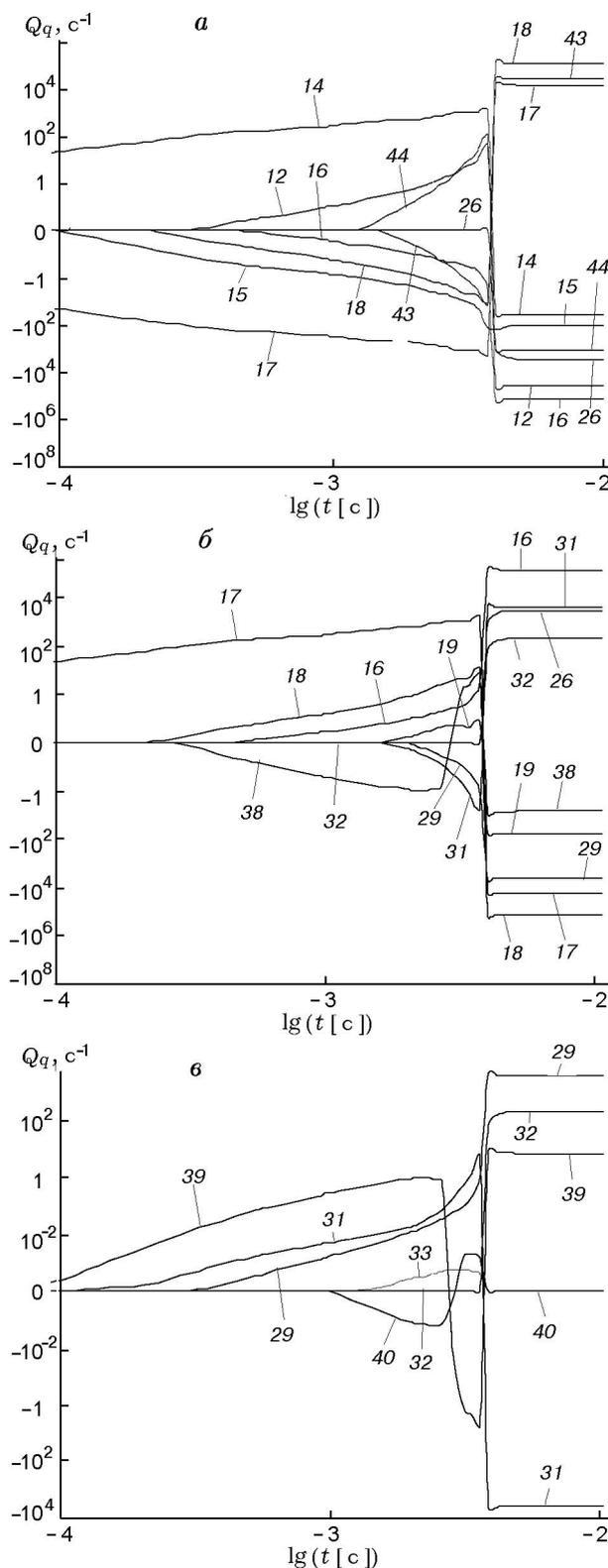


Рис. 4. Зависимости скоростей образования и разрушения SO (а), SO₂ (б), SO₃ (в) от времени при $\alpha = 1$:

номера кривых соответствуют номерам реакций из табл. 2

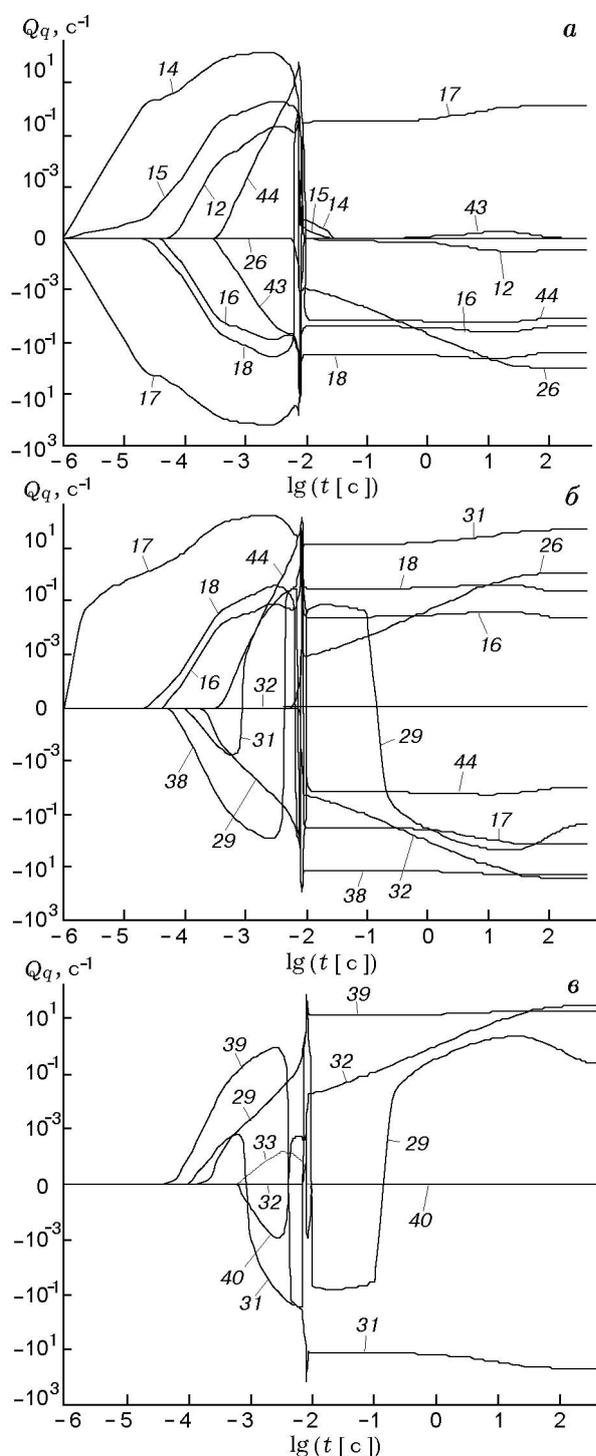


Рис. 5. Зависимости скоростей образования и разрушения SO (а), SO_2 (б), SO_3 (в) от времени при $\alpha = 4$:

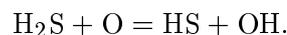
номера кривых соответствуют номерам реакций из табл. 2

($Q_q > 0$) и разрушения ($Q_q < 0$) соединений SO , SO_2 , SO_3 во времени при горении продуктов деструкции $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ с $[\text{S}]_f = 0,04\%$ для $\alpha = 1$ и 4. Здесь и далее под скоростью q -й реакции образования i -го компонента будем понимать следующую величину:

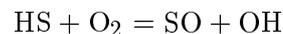
$$Q_{i,q} = \frac{(\alpha_{i,q}^- - \alpha_{i,q}^+)}{N} (R_q^+ - R_q^-),$$

$$R_q^{+(-)} = k_{+(-)q} \prod_{j=1}^{n_q^{+(-)}} N_j^{\alpha_j^{+(-)}},$$

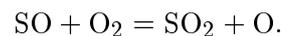
где k_{+q} и k_{-q} — константы скорости q -й реакции в прямом и обратном направлениях, $\alpha_{i,q}^+$ и $\alpha_{i,q}^-$ — стехиометрические коэффициенты этих реакций, $N = \sum_{i=1}^{M_1} N_i$, N_i — плотность молекул или атомов i -го сорта, M_1 — количество молекулярных и атомарных компонентов в смеси, $n_q^{+(-)}$ — число частиц, участвующих в q -й реакции в прямом (обратном) направлении. Несмотря на определенные различия в образовании соединений группы SO_x при разных значениях α можно выделить общие реакции, определяющие механизмы формирования указанных соединений. На первой стадии после образования атомов O при окислении H_2S формируются радикалы HS :



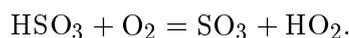
Далее в период индукции происходит образование оксида серы в реакции



и диоксида серы из SO в реакции



Скорости этих реакций в интервале $[0, \tau_{ind}]$ одного порядка. Существенно медленнее протекает процесс образования SO_3 . Он является двухстадийным и включает реакцию с участием HSO_3 :



Еще медленнее идет образование SO_3 непосредственно из SO_2 : $\text{SO}_2 + \text{O}_2 = \text{SO}_3 + \text{O}$. Концентрации других соединений группы HSO_y : HSO , HSO_2 , HSO_3 и H_2SO_4 — при $t < \tau_{ind}$ меньше концентраций SO_2 , SO , SO_3 (особенно при $\alpha > 1$), поэтому механизмы их образования подробно здесь не рассматриваются.

Существенное различие между образованием S-содержащих компонентов при стехиометрических условиях наблюдается в богатых ($\alpha < 1$) и бедных ($\alpha > 1$) смесях лишь при $t > \tau_{ind}$. Так, если при $\alpha = 1$ основной реакцией, ответственной за образование SO , является реакция 18 (здесь и далее нумерация реакций соответствует нумерации в табл. 2), протекающая в обратном направлении, а за разрушение — реакции 16 и 12, то при $\alpha = 4$ ситуация меняется. Здесь основной канал образования SO — реакция 17 (протекает в обратном направлении), а основной канал разрушения наряду с реакцией 18 — процесс взаимодействия SO с NO_2 (реакция 26), скорость которого увеличивается по мере увеличения концентрации NO_2 в смеси. В богатых смесях основными реакциями, ответственными за образования SO при $t > \tau_{ind}$, становятся реакции 43 и 18, протекающие в обратном направлении, а основным каналом разрушения — реакция 23 (протекает в обратном направлении). Вторым по интенсивности процессом, приводящим к разрушению SO , является реакция взаимодействия SO с CO_2 (реакция 44, протекающая в обратном направлении). Таким образом, процесс образования SO при $\alpha < 1$ связан с кинетикой формирования H , OH , CO и CO_2 .

Такая же ситуация характерна и для наиболее значимого соединения из группы SO_x — диоксида серы. В случае $\alpha = 1$ основным каналом образования SO_2 при $t > \tau_{ind}$ является реакция рекомбинации 16, а разрушения — реакция 18 (заметную роль играет также и реакция 17). В то же время при $\alpha = 4$ первостепенную роль в образовании SO_2 играет реакция 31, т. е. процесс образования SO_2 при $t > \tau_{ind}$ идет через окисление SO_3 . Реакция 18 изменяет свой знак по сравнению со случаем $\alpha = 1$ и становится второй по значимости, дающей вклад в образование SO_2 . Здесь также следует отметить возрастающую с течением времени роль реакции 26 в образовании SO_2 , что связано с увеличением концентрации NO_2 в смеси. Основными каналами разрушения SO_2 при $\alpha = 4$ являются реакция 38, протекающая с образо-

ванием HSO_3 , и реакция 32, в которой при взаимодействии SO_2 и NO_2 образуется SO_3 . При $\alpha = 0,5$ за образование SO_2 при $t > \tau_{ind}$ в основном ответственна реакция 44, протекающая в обратном направлении, а за разрушение, как и при $\alpha = 4$, — реакция 38, т. е. и в образовании диоксида серы важную роль при $\alpha > 1$ играют процессы с участием CO и CO_2 .

Важнейшим каналом образования SO_3 при $\alpha = 1$ в интервале $t > \tau_{ind}$ является реакция рекомбинации 29, а разрушения — реакция 31. Последняя играет главенствующую роль в разрушении SO_3 и при $\alpha = 4$, однако реакции, отвечающие за его образование, в этом случае другие. Так, основную роль в образовании SO_3 при $\alpha = 4$ начинает играть процесс взаимодействия HSO_3 и O_2 (реакция 39). Однако при больших значениях t с ней конкурирует реакция 32, протекающая с участием SO_2 и NO_2 . При $\alpha = 0,5$ скорость образования SO_3 в реакции 32 мала вследствие низкого содержания NO_2 в смеси, поэтому и концентрация SO_3 здесь существенно меньше, чем при $\alpha = 1$ и 4.

Таким образом, при увеличении α от 1 до 4 заметную роль в образовании SO , SO_2 , SO_3 начинают играть реакции с участием NO_2 , т. е. в бедных смесях кинетика образования соединений группы SO_x оказывается тесно связанной с кинетикой образования NO_2 . В богатых смесях ситуация меняется. Здесь образование соединений группы SO_x в значительной мере определяется реакциями с участием CO и CO_2 . Одним из немногих S-содержащих компонентов, динамика образования которых слабо зависит от величины α , является HSO_3 . Образование HSO_3 как при $t < \tau_{ind}$, так и при $t > \tau_{ind}$ определяется реакцией 38, а разрушение — реакцией окисления 39. Следует также отметить, что механизм формирования соединений группы SO_x как при $t < \tau_{ind}$, так и при $t > \tau_{ind}$ достаточно сложен. Этот механизм включает реакции окисления не только S-содержащих компонентов, но и реакции взаимодействия SO , SO_2 , SO_3 с NO , NO_2 , CO , CO_2 , HO_2 , OH и даже с CH_3O_2 . В зависимости от условий горения эти реакции могут давать различный вклад в кинетику образования SO , SO_2 , SO_3 .

При моделировании процессов в реальных устройствах, для которых характерна работа при различных значениях α , T и p , необходим учет неравновесного характера образования N- и S-содержащих компонентов, поскольку при одном и том же времени пребывания газа в ка-

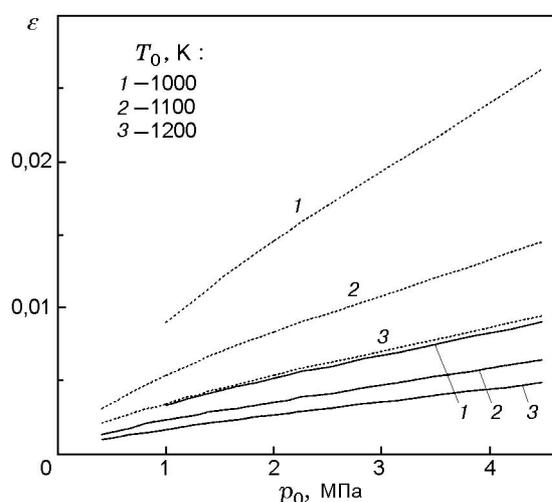


Рис. 6. Зависимости отношения ε от начального давления и температуры смеси при $\alpha = 3$ (сплошные линии) и 4 (пунктирные линии)

мере сгорания в зависимости от условий работы состав выхлопных газов может быть весьма далек от равновесного. Из данных рис. 1–3 следует, что состав продуктов сгорания при $\alpha = 1$ становится равновесным при $\tau_{eq} = 7 \cdot 10^{-3}$ с, для $\alpha = 0,5$ — при $\tau_{eq} = 0,1$ с, а для $\alpha = 4$ — только при $\tau_{eq} = 10^2$ с. Поскольку характерное время пребывания газа в камерах сгорания реальных установок составляет $8 \div 15$ мс, то ясно, что при $\alpha = 0,5$ и 4 состав газа на выходе из камеры неравновесный. Причем степень неравновесности зависит от значения α .

Одним из важнейших параметров, определяющих интенсивность образования сульфатных аэрозолей в струях реактивных двигателей, является отношение суммы концентраций SO_3 и HSO_3 к концентрации SO_2 : $\varepsilon = (\gamma_{\text{SO}_3} + \gamma_{\text{HSO}_3}) / \gamma_{\text{SO}_2}$. Связано это с тем, что эти компоненты являются предвестниками образования кислоты H_2SO_4 в тракте и реактивной струе двигателей летательных аппаратов [26, 31], конденсация которой совместно с H_2O и приводит к формированию жидких частиц, состоящих из раствора $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ [2, 13]. Поэтому представляет интерес определить значение ε для типичного времени пребывания газа в камере сгорания $\tau_{res} = 10$ мс. На рис. 6 показана зависимость $\varepsilon(p_0)$ при различных значениях T_0 и при $[S]_f = 0,3$ %. Видно, что увеличение p_0 и α приводит к росту ε . Наоборот, увеличение T_0 ведет к уменьшению ε . При $\alpha = 4$, $T_0 = 1000$ К и $p_0 = 4$ МПа значение ε достигает

0,025. Для стехиометрических ($\alpha = 1$) и слабо-разбавленных ($\alpha = 2$) смесей $\varepsilon \ll 0,003$. Следует отметить, что чем выше значение ε на выходе из камеры сгорания, тем больше концентрация H_2SO_4 в струе и выше количество сульфатных аэрозолей [32, 33]. Поэтому для уменьшения их концентрации в выхлопах авиационных двигателей необходимо переходить к камерам сгорания, работающим на смесях, близких к стехиометрическим.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Динамика и механизмы образования N- и S-содержащих компонентов при горении углеводородных топлив в воздухе существенно зависят от коэффициента избытка воздуха. В зависимости от его значения изменяется и соотношение между концентрациями различных соединений. Так, например, в богатых смесях концентрация SO_2 того же порядка, что и концентрация SO , и значительно меньше концентрации H_2S и HS . В то же время в бедных смесях максимальная концентрация из всех S-содержащих компонентов характерна для SO_2 , SO_3 , HSO_3 . Механизмы образования сернистых соединений достаточно сложны и включают не только реакции окисления, но и реакции взаимодействия S-содержащих соединений с NO , NO_2 , CO , CO_2 , HO_2 , OH и даже с CH_3O_2 , т. е. кинетика образования соединений группы SO_x тесно связана с кинетикой формирования NO , NO_2 , CO , CO_2 , HO_2 , OH . Увеличение содержания серы в топливе не приводит к изменению динамических (τ_{ind} , τ_{eq}) и термодинамических (T_{eq}) характеристик процесса горения. При этом заметно меняется лишь динамика образования S-содержащих соединений.

Как в богатых, так и в бедных смесях при $t > \tau_{ind}$ существует достаточно большой промежуток времени с существенно неравновесным характером изменения N- и S-содержащих компонентов. Это необходимо принимать во внимание при анализе эмиссионных характеристик реальных устройств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brown R. C., Miake-Lye R. C., Kolb C. E., et al. Aircraft exhaust sulfur emissions // Geophys. Res. Lett. 1996. V. 23, N 24. P. 3603–3606.
2. Brown R. C., Miake-Lye R. C., Anderson M. R., et al. Aerosol dynamics

- in near-field aircraft plumes // *J. Geophys. Res.* 1996. V. 101, N D17. P. 22939–22954.
3. Weisenstein D. K., Ko M. K. W., Sze N. D., Rodriguez J. M. Potential impact of SO₂ emissions from stratospheric aircraft on ozone // *Geophys. Res. Lett.* 1996. V. 23, N 1. P. 161–164.
 4. **Handbook of Chemical Lasers** / R. W. F. Gross, J. F. Bott (Eds). New York; London; Sydney; Toronto: A Wiley-Interscience Publ., John Wiley and Sons, 1976.
 5. Басевич В. Я., Веденев В. И., Арутюнов В. С. Моделирование ламинарных пламен сероводорода и сероуглерода // *Хим. физика.* 1994. Т. 13, № 8–9. С. 137–145.
 6. Glarborg P., Kubel D., Dam-Johansen K., et al. Impact of SO₂ and NO on CO oxidation under post flame conditions // *Intern. J. Chemical Kinetics.* 1996. V. 28. P. 773–790.
 7. Johnson J. E. and Glarborg P. Sulfur chemistry in combustion. I. Sulfur in fuels and combustion chemistry. Pollutants from combustion // Formation mechanisms and impact on atmospheric chemistry / C. Vovelle (Ed.). Kluwer Acad. Publ., 2000. P. 283.
 8. Потапкин Б. В., Стрелкова М. И., Фридман А. А. Исследование кинетики и энергетики процесса диссоциации H₂S в смеси с CO₂ в термической плазме // *Химия высоких энергий.* 1992. Т. 26, № 1. С. 63–68.
 9. Потапкин Б. В., Русанов В. Д., Стрелкова М. И., Фридман А. А. Влияние добавок кислорода на кинетику диссоциации сероводорода в термической плазме // *Химия высоких энергий.* 1990. Т. 24, № 2. С. 156–161.
 10. Alzueta M. U., Bilbao R., Glarborg P. Inhibition and sensitization of fuel oxidation by SO₂ // *Combust. Flame.* 2001. V. 127, N 4. P. 2234.
 11. Schumann U., Strom J., Busen R., et al. In situ observations of particles in jet aircraft exhausts and contrails for different sulfur containing fuels // *J. Geophys. Res.* 1996. V. 101, N D3. P. 6853–6869.
 12. Karcher B., Busen R., Petzold A., et al. Physicochemistry of aircraft-generated liquid aerosols, soot, and ice particles. 2. Comparison with observations and sensitivity studies // *J. Geophys. Res.* 1998. V. 103, N D17. P. 17129–17147.
 13. Gleistmann G., Zellner R. A modelling study of the formation of cloud condensation nuclei in the jet regime of aircraft plumes // *J. Geophys. Res.* 1998. V. 103, N D16. P. 19543–19556.
 14. Старик А. М., Титова Н. С., Яновский Л. С. Анализ особенностей кинетики горения продуктов термического разложения *n*-октана в смеси с воздухом // *Теплофизика высоких температур.* 1999. Т. 37, № 2. С. 294–305.
 15. Макаров В. Н., Герасимов Г. Я. Кинетическая модель среды для процесса образования топливных оксидов азота в пылеугольном факеле // *Физика горения и взрыва.* 1999. Т. 35, № 2. С. 23–29.
 16. Старик А. М., Титова Н. С., Яновский Л. С. Особенности кинетики окисления продуктов термического разложения C₃H₈ и *n*-C₄H₁₀ в смеси с воздухом // *Кинетика и катализ.* 1999. Т. 40, № 1. С. 11–26.
 17. Miller J. A., Bowman C. T. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion // *Progress in Energy. Combust. Sci.* 1989. V. 15. P. 287–338.
 18. Заслонко И. С., Тереза А. М., Кулиш О. Н., Желдаков Д. Ю. Кинетические аспекты снижения уровня окиси азота в продуктах горения с помощью добавок аммиака (De-NO_x) // *Хим. физика.* 1992. Т. 11, № 11. С. 1491–1517.
 19. Даутов Н. Г., Старик А. М. К вопросу о выборе кинетической схемы при описании объемной реакции метана с воздухом // *Кинетика и катализ.* 1997. Т. 38, № 2. С. 207–230.
 20. Kantak M. V., Manrique K. S., Aglave R. H., Hesketh R. P. Methylamine oxidation in a flow reactor: mechanism and modeling // *Combust. Flame.* 1997. V. 108, N 1/2. P. 235–265.
 21. Tsang W., Herron J. T. Chemical kinetic data base for propellant combustion, I. Reactions involving NO, NO₂, HNO, HNO₂, HCN and N₂O // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1991. V. 20, N 4. P. 609–663.
 22. Williams B. A., Pasternack L. The effect of nitric oxide on premixed flames of CH₄, C₂H₆, C₂H₄, and C₂H₂ // *Combust. Flame.* 1997. V. 111, N 1/2. P. 87–110.
 23. Бочков М. В., Ловачев Л. А., Четверушкин Б. Н. Химическая кинетика образования NO_x при горении метана в воздухе // *Мат. моделирование.* 1992. Т. 4, № 9. С. 3–36.
 24. Шаталов О. П. Физико-химические процессы в парах сероуглерода и серного ангидрида при высоких температурах // *Неравновесные течения газа с физико-химическими превращениями* / Под. ред. Г. Г. Черного, В. А. Левина. М.: Изд-во МГУ, 1980. С. 39–60.
 25. Yin F., Grosjean D., Seinfeld J. H. Analysis of atmospheric photooxidation mechanism for organosulfur compounds // *J. Geophys. Res.* 1986. V. 91, N D13. P. 14417–14438.
 26. Lucachko S. P., Waitz I. A., Miakel-Lye R. C., et al. Production of sulfate aerosol precursors in the turbine and exhaust nozzle of an aircraft engine // *J. Geophys. Res.* 1998. V. 103, N D13. P. 16159–16174.
 27. Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., et al. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. Supplement IV. IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1992. V. 21, N 6. P. 1125–1568.

28. **Термодинамические** свойства индивидуальных веществ: Справочник / Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. и др. / Под ред. В. П. Глушко М.: Изд-во АН СССР, 1978.
29. **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. N 89-8009B. 1989.
30. **Levy A., Merryman E. L.** The microstructure of hydrogen sulphide flames // *Combust. Flame*. 1965. V. 9, N 3. P. 229–240.
31. **Савельев А. М., Старик А. М., Титова Н. С.** Исследование динамики образования экологически вредных газов в элементах газотурбинного двигателя // *Теплофизика высоких температур*. 1999. Т. 37, № 3. С. 495–503.
32. **Brown R. C., Miake-Lye R. C., Anderson M. R., Kolb C. E.** Effect of aircraft exhaust sulfur emission on near field plume aerosols // *Geophys. Res. Lett.* 1996. V. 23, N 24. P. 3607–3610.
33. **Савельев А. М., Старик А. М.** Динамика образования сульфатных аэрозолей в струях реактивных двигателей // *Изв. АН. МЖГ*. 2001. № 1. С. 108–117.

*Поступила в редакцию 8/XI 2001 г.,
в окончательном варианте — 31/V 2002 г.*
