

4. Виллюнов В. Н. Теория зажигания конденсированных веществ.— Новосибирск: Наука, 1984.
5. Parks J. V. J. Chem. Phys., 1960, 34, 1, 46.
6. Вольперт А. И., Худяев С. И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики.— М.: Наука, 1975.

г. Бийск

Поступила в редакцию 23/1 1989,
после доработки — 5/V 1989

УДК 662.612.2

О. П. Коробейничев, А. А. Чернов, И. Д. Емельянов,
Н. Е. Ермолин, Т. В. Трофимычева

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПЛАМЕНИ СМЕСЕВОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ ПХА И ПОЛИБУТАДИЕНОВОГО КАУЧУКА

Наиболее слабо изученной стороной горения конденсированных систем вообще и смесевых твердых топлив (СТТ) на основе перхлората аммония (ПХА) в частности является кинетика химических процессов в пламени. Современные теории и модели горения СТТ на основе ПХА [1] базируются на упрощенном химическом механизме, сводящем все химические процессы в пламени к одной реакции порядка n с эффективными кинетическими параметрами, находимыми из косвенных данных (например, по величине отхода пламени от поверхности горения СТТ и др.). Точность описания и предсказания процесса горения СТТ на основе ПХА определяется точностью знаний о кинетике химических реакций в пламени. Имеющиеся в настоящее время знания скудны как из-за сложности самих химических процессов в пламени СТТ, так и из-за экспериментальных трудностей их изучения.

Ранее в работах [2—5] сформулирован и реализован подход к изучению химии горения конденсированных систем (КС), в основе которого лежит сочетание экспериментального исследования химической структуры пламен КС методом зондовой масс-спектрометрии с теоретическим моделированием этой структуры на основе решения уравнений течения реагирующего многокомпонентного газа с учетом многостадийного кинетического механизма. Этот подход успешно применен в [2, 4] к исследованию химии горения ПХА, что позволило выделить из большого числа реакций наиболее существенные элементарные стадии и оценить константы скорости некоторых плохо изученных или совсем не изученных стадий. В настоящей работе упомянутый подход применен к исследованию химии горения СТТ на основе ПХА и полибутадиенового каучука. Чтобы избежать трудностей, связанных с неоднородностью процессов в пламени, присущих реальному СТТ, исследовался неотвержденный гомогенизированный смесевой состав с соотношением компонентов: 23 % полибутадиенового каучука с карбоксильными концевыми группами и 77 % ПХА. Размер частиц ПХА составлял <50 мкм. Плотность образца $1,34$ г/см³, длина 15 мм, диаметр 8 мм. В качестве бронепокрытия использовалась папиросная бумага.

Эксперименты по исследованию структуры пламени проводились при давлении $6 \cdot 10^4$ Па в токе гелия с помощью зондовой масс-спектрометрической методики, описанной в [2, 3], с вводом замороженной пробы в ионный источник время-пролетного масс-спектрометра в виде молекулярного потока. Скорость горения образца составляла 1,1 мм/с. Горение стабильное, поверхность горения плоская. В качестве зонда

использовался кварцевый конус (с углами раствора: внутренним 40—45°, внешним ~20°) с отверстием при вершине диаметром ~14 мкм. Внешний диаметр кончика зонда составлял 0,34 мм. Тепловую структуру пламени изучали с помощью запрессованных в образец П-образных термопар, сваренных из платиновой и платина-родиевой проволочек диаметром 20 мкм и покрытых SiO₂ и вольфрам-рениевых диаметром 30 мкм.

Зондовой масс-спектрометрической методикой зарегистрировано 17 стабильных компонентов в зоне пламени: HCl, H₂O, CO, NH₃, CO₂, HClO, NO, O₂, H₂, NO₂, N₂, C₄H₆, (бутадиен, пик с $m/e = 54$), C₂H₂, ClO₂, HClO₄, Cl₂, HCN. Из экспериментальных данных найдены профили концентраций компонентов в зоне пламени. Коэффициенты чувствительности определялись в основном по результатам калибровок системы напуска по отдельным компонентам. В некоторых случаях для нахождения коэффициентов чувствительностей HCN, H₂O использовались масс-спектры проб, взятых в конечных продуктах сгорания, и уравнения баланса по элементам.

В работах [4, 5] на примерах исследования пламен ПХА и гексогена показано, что для решения задачи об отборе стадий при изучении химии горения, кинетики и механизма реакций в пламени в первом приближении можно не учитывать эффекты теплопроводности и диффузии. Поэтому при расчете кинетики химических реакций использовались уравнения, примененные при моделировании химических процессов в пламени ПХА [4].

Исследованная система ПХА — каучук содержит элементы: N, H, O, C, Cl. В таблице приведен перечень рассмотренных 243 обратимых элементарных реакций с участием следующих 49 компонентов (включая атомы и свободные радикалы), расположенных в порядке убывающей степени участия в реакциях (что найдено в результате расчетов): HCl, OH, H₂O, CO, Cl, NH₂, ClO, NH₃, H, CO₂, HClO, NO, O₂, H₂, HNO, NO₂, HCO, N₂, C₄H₆, CH₃, *n*-C₄H₅, C₂H₂, ClO₂, C₄H₄, CH₂O, HClO₄, Cl₂, CH₂CO, HCN, ClO₃, HO₂, *i*-C₄H₅, CH₄, N₂O, C₂H₃, C₂H, NCO, O, CH₂, C₂H₄, CN, N₂H, HCCO, NH, C₄H₃, C₄H₂, N, NOCl, C₄H. Константы скоростей реакций, протекающих в прямом направлении:

$$k_{jf} = A_{jf} T^{n_{jf}} \exp(-E/RT),$$

размерности: $[T]$ — К; $[k_{jf}]$ — (л/моль) ^{$\nu_{jf}-1$} ·с⁻¹; ν_{jf} — порядок j -й реакции. Величины k_{jf} взяты из литературных источников либо оценены. Константы скоростей реакций, протекающих в обратном направлении k_{jb} , рассчитывались через k_{jf} и константы равновесия. Последние определялись на основе данных [6].

За основу механизма горения смеси ПХА — каучук взят изученный ранее [4] механизм горения ПХА. К нему добавлены известные из литературы, а также не рассматривавшиеся ранее реакции бутадиена и продуктов его горения. Большое число используемых в нашем механизме реакций ранее не изучалось. Величины k_{jf} таких реакций оценивались из термодинамики, теории активированного комплекса либо (если была известна константа реакции такого же типа) по аналогии. Для реакций 3, 4, 58, 61, 62, 165, 200 константа скорости принята по аналогии с другими подобными реакциями из [2]. Для реакций 63, 65, 66, 76, 96, 99, 111, 120, 121, 128, 165, 175, 176 энергия активации рассчитывалась по уравнению Поляни — Семенова, предэкспонент принят равным нормальному со стерическим фактором 0,1. Для реакций 36, 60, 65, 66 величины k_{jf} брались по аналогии с реакциями, содержащимися в [2]. Для реакций 68, 75, 78, 112, 157, 195 стерический фактор принят равным 1, энергия активации — по правилу Поляни — Семенова.

При решении системы кинетических уравнений в качестве начальных условий взяты данные о температуре поверхности горения и о составе стабильных продуктов вблизи поверхности горения смеси ПХА —

Номер	Реакция	A_{jf} , (л/моль) v_{jf}^{-1} , с ⁻¹	n_{jf}	E_{jf} , кал/моль	Источник
1	2	3	4	5	6
1	$\text{HClO}_4 + \text{HNO} \rightleftharpoons \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$	$2,5 \cdot 10^7$	0	$6 \cdot 10^3$	[2]
2	$\text{HClO}_4 + \text{HNO} \rightleftharpoons \text{ClO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$	$3 \cdot 10^{10}$	0	$6 \cdot 10^3$	[2]
3	$\text{HClO}_4 + \text{HCO} \rightleftharpoons \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	$1,5 \cdot 10^{10}$	0	0	—
4	$\text{HClO}_4 + \text{HCO} \rightleftharpoons \text{ClO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	$5 \cdot 10^{10}$	0	0	—
5	$\text{HClO}_4 \rightleftharpoons \text{ClO}_3 + \text{OH}$	$1 \cdot 10^{11}$	0	$3,91 \cdot 10^4$	[2]
6	$\text{ClO}_3 \rightleftharpoons \text{ClO} + \text{O}_2$	$1,7 \cdot 10^{12}$	0,5	0	[2]
7	$\text{ClO}_2 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{ClO} + \text{NO}_2$	$1 \cdot 10^8$	0,5	0	[2]
8	$\text{ClO}_2 + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{ClO} + \text{ClO}$	$5 \cdot 10^{10}$	0	$6 \cdot 10^3$	[2]
9	$\text{Cl} + \text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{ClO}_2 + \text{M}$	$6 \cdot 10^5$	0	$1,12 \cdot 10^4$	—
10	$\text{ClO} + \text{ClO} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$2 \cdot 10^8$	0	0	[2]
11	$\text{ClO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{O}_2$	$6,6 \cdot 10^{10}$	0	$4,4 \cdot 10^2$	[2]
12	$\text{ClO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{NO}_2$	$6,8 \cdot 10^9$	0	311	[2]
13	$\text{Cl} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{O}_2$	$1,8 \cdot 10^{10}$	0	0	[2]
14	$\text{HCl} + \text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{Cl}$	$2,3 \cdot 10^8$	0,64	900	[2]
15	$\text{HCl} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}$	$5 \cdot 10^8$	0	750	[2]
16	$\text{HCl} + \text{M} \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{H} + \text{M}$	$4,4 \cdot 10^{10}$	0	$8,18 \cdot 10^4$	[12]
17	$\text{Cl} + \text{Cl} + \text{M} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{M}$	$7,2 \cdot 10^8$	0	$-1,8 \cdot 10^3$	[2]
18	$\text{ClOH} + \text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{O}_2$	$1,2 \cdot 10^{11}$	0	0	[2]
19	$\text{ClOH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{ClO} + \text{H}_2\text{O}$	$1,8 \cdot 10^{10}$	0	0	[2]
20	$\text{ClOH} + \text{ClO} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1 \cdot 10^{11}$	0	$1 \cdot 10^4$	[2]
21	$\text{ClOH} + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{ClO} + \text{HCl}$	$2,5 \cdot 10^9$	0	$1,12 \cdot 10^4$	[9]
22	$\text{NH}_3 + \text{ClO} \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{ClOH}$	$4,24 \cdot 10^8$	0,5	$6,4 \cdot 10^3$	[2]
23	$\text{NH}_3 + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{HCl}$	$4,5 \cdot 10^8$	0,5	100	[2]
24	$\text{NH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1 \cdot 10^8$	0,68	$1,1 \cdot 10^3$	[2]
25	$\text{NH}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{OH}$	$6 \cdot 10^6$	0,5	0	(см. текст)
26	$\text{NH}_2 + \text{ClO} \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{HCl}$	$1,2 \cdot 10^{10}$	0	0	[2]
27	$\text{NH}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{NH}$	$3 \cdot 10^7$	0,7	$1,3 \cdot 10^3$	[5]
28	$\text{NH}_2 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2,4 \cdot 10^8$	0	0	[5]
29	$\text{NH}_2 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H} + \text{OH}$	$6 \cdot 10^8$	0	0	[5]
30	$\text{N}_2\text{H} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{N}_2$	$5 \cdot 10^{10}$	0	0	[5]
31	$\text{HNO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{HO}_2$	$2,3 \cdot 10^8$	0,5	$1,34 \cdot 10^4$	[2]
32	$\text{HNO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{OH}$	$1,0 \cdot 10^{10}$	0	$1 \cdot 10^4$	[2]
33	$\text{HNO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$3,6 \cdot 10^{10}$	0	0	[2]
34	$\text{HNO} + \text{HNO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$2,4 \cdot 10^9$	0	0	[2]
35	$\text{HNO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2$	$1 \cdot 10^9$	0,5	900	[10]
36	$\text{HNO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{OH}$	$2 \cdot 10^9$	0,5	$1,3 \cdot 10^4$	—
37	$\text{NH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{N} + \text{H}_2\text{O}$	$1,6 \cdot 10^9$	0,6	$1,5 \cdot 10^3$	[5]
38	$\text{NH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{N} + \text{H}_2$	$1 \cdot 10^9$	0,7	$1,3 \cdot 10^3$	[5]
39	$\text{NO} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{OH}$	$3 \cdot 10^9$	0,5	$1,8 \cdot 10^3$	[2]
40	$\text{NO}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}_2$	$1 \cdot 10^{10}$	0	600	[2]
41	$\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{NOCl}$	$2,7 \cdot 10^9$	0	$2 \cdot 10^4$	[2]
42	$\text{NOCl} + \text{M} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{Cl} + \text{M}$	$1 \cdot 10^{14}$	0	$3,77 \cdot 10^4$	[2]
43	$\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{NO} + \text{NO}$	$5 \cdot 10^{10}$	0	$2,5 \cdot 10^4$	[2]
44	$\text{N}_2\text{O} + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{ClO} + \text{N}_2$	$1,2 \cdot 10^{11}$	0	$3,35 \cdot 10^4$	[2]
45	$\text{N}_2 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{HNO}$	$8 \cdot 10^7$	0,5	$4,18 \cdot 10^4$	[2]
46	$\text{NO}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{OH}$	$3,5 \cdot 10^{11}$	0	$1,48 \cdot 10^3$	[23]
47	$\text{NO}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O} + \text{M}$	$1 \cdot 10^{13}$	0	$6,56 \cdot 10^4$	[19]
48	$\text{NO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{N} + \text{O}_2$	$3,8 \cdot 10^6$	1	$4,2 \cdot 10^4$	[23]
49	$\text{NO} + \text{N} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}$	$3,3 \cdot 10^9$	0,3	0	[5]
50	$\text{NO} + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{M}$	$3,2 \cdot 10^9$	0	600	[5]
51	$\text{N}_2\text{O} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{HO}_2$	$6 \cdot 10^8$	0	$1 \cdot 10^4$	[23]
52	$\text{N}_2\text{O} + \text{H} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{OH}$	$7,6 \cdot 10^{10}$	0	$1,52 \cdot 10^4$	[23]
53	$\text{N}_2\text{O} + \text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}_2$	$1 \cdot 10^{11}$	0	$2,82 \cdot 10^4$	[23]

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6
54	$N_2O + H \rightleftharpoons NH + NO$	$3,8 \cdot 10^{11}$	0	$3,5 \cdot 10^4$	[23]
55	$NH + NO \rightleftharpoons N_2 + O + H$	$2,3 \cdot 10^{10}$	0	0	[5]
56	$C_4H_6 \rightleftharpoons C_2H_3 + C_2H_3$	$2,5 \cdot 10^{15}$	0	$1 \cdot 10^5$	[13]
57	$C_4H_6 + H \rightleftharpoons n-C_4H_5 + H_2$	$1 \cdot 10^{10}$	0	$4,7 \cdot 10^3$	[13]
58	$C_4H_6 + OH \rightleftharpoons n-C_4H_5 + H_2O$	$5 \cdot 10^9$	0,68	$1,1 \cdot 10^3$	—
59	$C_4H_6 + H \rightleftharpoons i-C_4H_5 + H_2$	$2,3 \cdot 10^9$	0	$2 \cdot 10^4$	[13]
60	$C_4H_6 + OH \rightleftharpoons i-C_4H_5 + H_2O$	$5 \cdot 10^9$	0,68	$1,1 \cdot 10^3$	—
61	$C_4H_6 + ClO \rightleftharpoons n-C_4H_5 + ClOH$	$5 \cdot 10^8$	0,5	$6,4 \cdot 10^3$	—
62	$C_4H_6 + Cl \rightleftharpoons n-C_4H_5 + HCl$	$6,75 \cdot 10^9$	0,5	100	—
63	$C_4H_6 + CN \rightleftharpoons n-C_4H_5 + HCN$	$1 \cdot 10^{10}$	0	0	—
64	$C_4H_6 + O \rightleftharpoons C_2H_4 + CH_2CO$	$1 \cdot 10^9$	0	0	[31]
65	$C_4H_6 + ClO \rightleftharpoons i-C_4H_5 + ClOH$	$5 \cdot 10^9$	0,5	$6,4 \cdot 10^3$	—
66	$C_4H_6 + Cl \rightleftharpoons i-C_4H_5 + HCl$	$2,25 \cdot 10^8$	0,5	100	—
67	$C_4H_6 + CN \rightleftharpoons i-C_4H_5 + HCN$	$1 \cdot 10^{10}$	0	0	—
68	$n-C_4H_5 + Cl \rightleftharpoons C_4H_4 + HCl$	$1 \cdot 10^{11}$	0	$1 \cdot 10^3$	—
69	$n-C_4H_5 \rightleftharpoons C_4H_4 + H$	$5 \cdot 10^{14}$	0	$4,57 \cdot 10^4$	[13]
70	$n-C_4H_5 + ClO \rightleftharpoons C_4H_4 + ClOH$	$1 \cdot 10^{11}$	0	0	—
71	$n-C_4H_5 \rightleftharpoons C_2H_2 + C_2H_3$	$5 \cdot 10^{12}$	0	$4 \cdot 10^4$	[10]
72	$i-C_4H_5 \rightleftharpoons C_4H_4 + H$	$6,3 \cdot 10^{15}$	0	$5,87 \cdot 10^4$	[13] *
73	$i-C_4H_5 \rightleftharpoons C_2H_3 + C_2H_2$	$6,3 \cdot 10^{10}$	0	$3,2 \cdot 10^4$	[13] *
74	$n-C_4H_5 + H \rightleftharpoons C_4H_4 + H_2$	$2 \cdot 10^{10}$	0	0	[16]
75	$i-C_4H_5 + Cl \rightleftharpoons C_4H_4 + HCl$	$1 \cdot 10^{11}$	0	$1 \cdot 10^3$	—
76	$i-C_4H_5 + ClO \rightleftharpoons C_4H_4 + ClOH$	$1 \cdot 10^{10}$	0	$1 \cdot 10^3$	—
77	$i-C_4H_5 + M \rightleftharpoons n-C_4H_5 + M$	$1 \cdot 10^{11}$	0	$6,5 \cdot 10^3$	[13]
78	$C_4H_4 + NO_2 \rightleftharpoons CH_2CO + HCN + HCO$	$1 \cdot 10^{11}$	0	0	—
79	$C_4H_4 + H \rightleftharpoons C_4H_3 + H_2$	$7,6 \cdot 10^{11}$	0	$1,45 \cdot 10^4$	[30]
80	$C_4H_4 + H \rightleftharpoons C_2H_3 + C_2H_2$	$1,3 \cdot 10^{11}$	0	$1,38 \cdot 10^3$	[30] *
81	$C_4H_4 + C_2H \rightleftharpoons C_4H_3 + C_2H_2$	$4 \cdot 10^{10}$	0	0	[30]
82	$C_4H_4 + OH \rightleftharpoons C_4H_3 + H_2O$	$7 \cdot 10^{10}$	0	$1,26 \cdot 10^4$	[16]
83	$C_4H_4 + C_4H \rightleftharpoons C_4H_3 + C_4H_2$	$2 \cdot 10^{10}$	0	0	[16]
84	$C_2H_2 + C_2H_2 \rightleftharpoons C_4H_4$	$5,9 \cdot 10^9$	0	$4,46 \cdot 10^4$	[30] **
85	$C_4H_3 \rightleftharpoons C_4H_2 + H$	$4 \cdot 10^9$	0	$4 \cdot 10^4$	[30]
86	$C_4H_3 + H \rightleftharpoons C_4H_2 + H_2$	$1 \cdot 10^{10}$	0	0	[30]
87	$C_2H_2 + C_2H \rightleftharpoons C_4H_3$	$3,6 \cdot 10^{10}$	0	$3 \cdot 10^3$	[30]
88	$C_4H_3 + O_2 \rightleftharpoons C_2H + HCO + HCO$	$1 \cdot 10^{10}$	0	0	[16]
89	$C_4H_3 + O_2 \rightleftharpoons C_2H + CH_2O + CO$	$1 \cdot 10^{10}$	0	0	[16]
90	$C_4H_3 + ClO \rightleftharpoons C_4H_2 + ClOH$	$1 \cdot 10^{10}$	0	0	—
91	$C_4H_3 + Cl \rightleftharpoons C_4H_2 + HCl$	$1 \cdot 10^{11}$	0	0	—
92	$C_4H_2 + OH \rightleftharpoons C_4H + H_2O$	$1 \cdot 10^{10}$	0	$1,04 \cdot 10^5$	[16]
93	$C_4H_2 + M \rightleftharpoons C_4H + H + M$	$3,5 \cdot 10^{14}$	0	$8,23 \cdot 10^3$	[31]
94	$C_4H_2 + H \rightleftharpoons C_4H + H_2$	$1 \cdot 10^9$	0	0	[29]
95	$C_4H_2 + CN \rightleftharpoons C_4H + HCN$	$1 \cdot 10^{11}$	0	$9,7 \cdot 10^4$	—
96	$C_4H_2 + NO \rightleftharpoons C_2H + HCN + CO$	$1 \cdot 10^{10}$	0	$7,58 \cdot 10^4$	—
97	$C_4H + O_2 \rightleftharpoons C_2H + CO + CO$	$1 \cdot 10^{10}$	0	0	[16]
98	$C_4H_2 \rightleftharpoons C_4H + C_2H$	$8,7 \cdot 10^{13}$	0	$3,11 \cdot 10^5$	[29]
99	$C_4H + NO \rightleftharpoons C_2H + CN + CO$	$1 \cdot 10^{10}$	0	$1,12 \cdot 10^4$	—
100	$C_2H_4 + M \rightleftharpoons C_2H_2 + H_2 + M$	$2,6 \cdot 10^{14}$	0	$7,94 \cdot 10^4$	[15]
101	$C_2H_4 + M \rightleftharpoons C_2H_3 + H + M$	$2,6 \cdot 10^{14}$	0	$9,65 \cdot 10^4$	[15]
102	$C_2H_4 + O \rightleftharpoons CH_3 + HCO$	$1,6 \cdot 10^6$	1,2	740	[15]
103	$CH_2 + CH_3 \rightleftharpoons C_2H_4 + H$	$4 \cdot 10^{10}$	0	0	[15]
104	$CH_3 + CH_3 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$	$1 \cdot 10^{13}$	0	$3,2 \cdot 10^4$	[15]
105	$C_2H_4 + Cl \rightleftharpoons C_2H_3 + HCl$	$1 \cdot 10^{11}$	0	$1,12 \cdot 10^4$	—
106	$C_2H_3 \rightleftharpoons C_2H_2 + H$	$1,6 \cdot 10^{14}$	0	$3,8 \cdot 10^4$	[15]
107	$C_2H_3 + H \rightleftharpoons C_2H_2 + H_2$	$2 \cdot 10^{10}$	0	0	[10]
108	$C_2H_3 + O_2 \rightleftharpoons C_2H_2 + HO_2$	$1 \cdot 10^9$	0	0	[15]

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6
109	$C_2H_3 + O \rightleftharpoons CH_2CO + H$	$3 \cdot 10^{10}$	0	0	[16]
110	$C_2H_3 + O_2 \rightleftharpoons CH_2O + HCO$	$6 \cdot 10^{10}$	0	0	[16] *
111	$C_2H_3 + OH \rightleftharpoons HCO + CH_3$	$1 \cdot 10^{11}$	0	$5,3 \cdot 10^3$	—
112	$C_2H_3 + OH \rightleftharpoons CH_4 + CO$	$1 \cdot 10^{10}$	0	0	—
113	$C_2H_3 + OH \rightleftharpoons C_2H_2 + H_2O$	$5 \cdot 10^9$	0	0	—
114	$C_2H_2 + OH \rightleftharpoons CH_3 + CO$	$2 \cdot 10^9$	0	$7 \cdot 10^3$	[15]
115	$C_2H_2 + OH \rightleftharpoons C_2H + H_2O$	$1 \cdot 10^{10}$	0	$7 \cdot 10^3$	[16]
116	$C_2H_2 + O \rightleftharpoons CH_2 + CO$	$4,1 \cdot 10^2$	1,5	$1,7 \cdot 10^3$	[15]
117	$C_2H_2 + O \rightleftharpoons C_2H + OH$	$3,24 \cdot 10^{12}$	-0,6	$1,7 \cdot 10^4$	[24]
118	$C_2H_2 + O \rightleftharpoons HCCO + H$	$3,55 \cdot 10^1$	2,7	$1,39 \cdot 10^5$	[24]
119	$C_2H_2 + OH \rightleftharpoons CH_2CO + H$	$3,24 \cdot 10^8$	0	200	[24]
120	$C_2H_2 + ClO \rightleftharpoons C_2H + ClOH$	$1 \cdot 10^{10}$	0	$1 \cdot 10^4$	—
121	$C_2H_2 + Cl \rightleftharpoons C_2H + HCl$	$1 \cdot 10^{10}$	0	$2 \cdot 10^3$	—
122	$C_2H + O_2 \rightleftharpoons HCO + CO$	$1 \cdot 10^{10}$	0	$7 \cdot 10^3$	[24]
123	$C_2H + O_2 \rightleftharpoons HCCO + O$	$5 \cdot 10^{10}$	0	$1,5 \cdot 10^3$	[31]
124	$C_2H_2 + M \rightleftharpoons C_2H + H + M$	$1 \cdot 10^{11}$	0	$1,14 \cdot 10^5$	[24]
125	$C_2H_2 + H \rightleftharpoons C_2H + H_2$	$2 \cdot 10^{11}$	0	$1,9 \cdot 10^4$	[24]
126	$C_2H + NO_2 \rightleftharpoons NCO + HCO$	$1 \cdot 10^{11}$	0	0	—
127	$C_2H + NO \rightleftharpoons HCN + CO$	$1 \cdot 10^{10}$	0	0	—
128	$C_2H + ClO_2 \rightleftharpoons CO + CO + HCl$	$1 \cdot 10^{10}$	0	0	—
129	$CH_2CO + OH \rightleftharpoons HCCO + H_2O$	$1 \cdot 10^{10}$	0	0	[24]
130	$CH_2CO + OH \rightleftharpoons CH_2O + HCO$	$2,82 \cdot 10^{10}$	0	0	[24]
131	$CH_2CO + H \rightleftharpoons HCCO + H_2$	$1 \cdot 10^{10}$	0	0	[24]
132	$CH_2CO + H \rightleftharpoons CH_3 + CO$	$1,1 \cdot 10^{10}$	0	$3,4 \cdot 10^3$	[24]
133	$CH_2CO + O \rightleftharpoons HCCO + OH$	$1 \cdot 10^{10}$	0	0	[24]
134	$CH_2CO + O \rightleftharpoons HCO + HCO$	$1 \cdot 10^{10}$	0	$2,4 \cdot 10^3$	[24]
135	$CH_2CO + M \rightleftharpoons CH_2 + CO + M$	$2 \cdot 10^{13}$	0	$6 \cdot 10^4$	[24]
136	$CH_2CO + ClO \rightleftharpoons HCO + CO + HCl$	$1 \cdot 10^9$	0	0	—
137	$CH_2CO + NO_2 \rightleftharpoons CH_2O + NO + CO$	$1 \cdot 10^{10}$	0	$6 \cdot 10^3$	—
138	$HCCO + OH \rightleftharpoons HCO + HCO$	$1 \cdot 10^{10}$	0	0	[24]
139	$HCCO + H \rightleftharpoons CH_2 + CO$	$5 \cdot 10^{10}$	0	0	[24]
140	$HCCO + O \rightleftharpoons CO + HCO$	$3,4 \cdot 10^{10}$	0	$2 \cdot 10^3$	[24]
141	$HCCO + N \rightleftharpoons HCN + CO$	$5 \cdot 10^{10}$	0	0	[25]
142	$HCCO + O \rightleftharpoons CO + CO + H$	$1,9 \cdot 10^{11}$	0	590	[31]
143	$HCCO + O_2 \rightleftharpoons CO + CO + OH$	$1,4 \cdot 10^9$	0	$2,5 \cdot 10^3$	[31]
144	$CH_2CO + O \rightleftharpoons CH_2O + CO$	$2 \cdot 10^{10}$	0	0	[31]
145	$C_2H + OH \rightleftharpoons CO + CH_2$	$1 \cdot 10^{10}$	0	0	—
146	$CH_2O + O_2 \rightleftharpoons HCO + HO_2$	$2 \cdot 10^{10}$	0	$3,9 \cdot 10^4$	[31]
147	$HCCO + CH_2 \rightleftharpoons C_2H_3 + CO$	$3 \cdot 10^{10}$	0	$2 \cdot 10^3$	[31]
148	$CH_2O + CH_3 \rightleftharpoons CH_4 + HCO$	$1 \cdot 10^8$	0	$6,1 \cdot 10^3$	[31]
149	$CH_2O + OH \rightleftharpoons HCO + H_2O$	$3 \cdot 10^{10}$	0	$1,2 \cdot 10^3$	[15]
150	$CH_2O + H \rightleftharpoons HCO + H_2$	$2,5 \cdot 10^{10}$	0	$4 \cdot 10^3$	[15]
151	$CH_2O + O \rightleftharpoons HCO + OH$	$3,5 \cdot 10^{10}$	0	$3,52 \cdot 10^3$	[15]
152	$CH_2O + M \rightleftharpoons HCO + H + M$	$5 \cdot 10^{13}$	0	$7,65 \cdot 10^4$	[15]
153	$CH_2O + M \rightleftharpoons CO + H_2 + M$	$2,5 \cdot 10^{11}$	0	$2,85 \cdot 10^4$	[26] *
154	$CH_2O + ClO \rightleftharpoons HCO + ClOH$	$1 \cdot 10^{10}$	0	$2,2 \cdot 10^3$	—
155	$CH_2O + Cl \rightleftharpoons HCO + HCl$	$5 \cdot 10^{10}$	0	$7,8 \cdot 10^3$	—
156	$CH_2O + NO_2 \rightleftharpoons NO + CO + H_2O$	$1 \cdot 10^{10}$	0	0	—
157	$CH_2O + N \rightleftharpoons HCN + OH$	$1 \cdot 10^{11}$	0	0	—
158	$CH_4 + M \rightleftharpoons CH_3 + H + M$	$2 \cdot 10^{14}$	0	$8,86 \cdot 10^4$	[15]
159	$CH_4 + O \rightleftharpoons CH_2 + H_2O$	$3,3 \cdot 10^9$	0	$6,7 \cdot 10^3$	[11]
160	$CH_4 + O \rightleftharpoons CH_3 + OH$	$1,2 \cdot 10^4$	2,1	$7,63 \cdot 10^3$	[15]
161	$CH_4 + H \rightleftharpoons CH_3 + H_2$	$2,2 \cdot 10^1$	3	$8,52 \cdot 10^3$	[15]
162	$CH_4 + OH \rightleftharpoons CH_3 + H_2O$	$1,6 \cdot 10^3$	2,1	$2,46 \cdot 10^3$	[15]
163	$CH_4 + CH_2 \rightleftharpoons CH_3 + CH_3$	$1 \cdot 10^{10}$	0	0	[15]

Продолжение таблицы

1	3	4	5	6	
164	$\text{CH}_4 + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{HCl}$	$2,5 \cdot 10^{10}$	0	$3,83 \cdot 10^3$	[10]
165	$\text{CH}_4 + \text{ClO} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{HCl}$	$1 \cdot 10^{10}$	0	$2 \cdot 10^3$	—
166	$\text{CH}_4 + \text{ClO} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{ClOH}$	$6 \cdot 10^8$	0,5	$5,7 \cdot 10^3$	—
167	$\text{CH}_3 + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{H} + \text{M}$	$1 \cdot 10^{13}$	0	$9,05 \cdot 10^4$	[15]
168	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$6,9 \cdot 10^8$	0	$9 \cdot 10^3$	[20]
169	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{O}$	$1,5 \cdot 10^{10}$	0	$2,87 \cdot 10^4$	[15]
170	$\text{CH}_3 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	$7 \cdot 10^{10}$	0	0	[15]
171	$\text{CH}_3 + \text{N} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{H} + \text{H}$	$5 \cdot 10^{10}$	0	0	[25]
172	$\text{CH}_3 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{H}$	$9 \cdot 10^{11}$	0	$6,48 \cdot 10^4$	[16]
173	$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{O}_2$	$1 \cdot 10^9$	0	400	[31]
174	$\text{CH}_3 + \text{CN} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{HCN}$	$1 \cdot 10^{10}$	0	0	—
175	$\text{CH}_3 + \text{ClO} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2 + \text{HCl}$	$1 \cdot 10^{10}$	0	0	—
176	$\text{CH}_3 + \text{ClO} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{HCl}$	$1 \cdot 10^{10}$	0	0	—
177	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{O}$	$1 \cdot 10^{11}$	0	$3,7 \cdot 10^3$	[20]
178	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H} + \text{H}$	$1,27 \cdot 10^{10}$	0	$1,5 \cdot 10^3$	[15]
179	$\text{CH}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H} + \text{H}$	$5 \cdot 10^{10}$	0	0	[15]
180	$\text{CH}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$	$5 \cdot 10^7$	0,7	$1,2 \cdot 10^4$	[31]
181	$\text{CH}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}$	$5 \cdot 10^{10}$	0	0	[31]
182	$\text{CH}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{NH} + \text{HCN}$	$1 \cdot 10^{10}$	0	$7,4 \cdot 10^4$	[25]
183	$\text{CH}_2 + \text{NH} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{H} + \text{H}$	$3 \cdot 10^{10}$	0	0	[25]
184	$\text{CH}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$	$1,1 \cdot 10^8$	0	$1 \cdot 10^3$	[31]
185	$\text{CH}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH} + \text{H}_2\text{O}$	$4 \cdot 10^{10}$	0	0	[31]
186	$\text{HCO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H} + \text{M}$	$2,5 \cdot 10^{11}$	0	$1,68 \cdot 10^4$	[15]
187	$\text{HCO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$5 \cdot 10^{10}$	0	0	[15]
188	$\text{HCO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$	$2 \cdot 10^{11}$	0	0	[15]
189	$\text{HCO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{OH}$	$3 \cdot 10^{10}$	0	0	[15]
190	$\text{HCO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}$	$3 \cdot 10^{10}$	0	0	[15]
191	$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{HO}_2$	$3 \cdot 10^9$	0	0	[15]
192	$\text{HCO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{NO} + \text{H}$	$1 \cdot 10^{11}$	0	400	[48]
193	$\text{HCO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{NO} + \text{OH}$	$1,1 \cdot 10^{11}$	0	400	[28]
194	$\text{HCO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{CO}$	$1 \cdot 10^{10}$	0	0	[48]
195	$\text{HCO} + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{HCl}$	$1 \cdot 10^{11}$	0	$6,5 \cdot 10^3$	—
196	$\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}$	$4,4 \cdot 10^3$	1,5	—740	[15]
197	$\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{O}$	$2,5 \cdot 10^9$	0	$4,8 \cdot 10^4$	[15]
198	$\text{CO}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{O} + \text{M}$	$5 \cdot 10^{18}$	—1,13	$1,3 \cdot 10$	[5]
199	$\text{CO} + \text{ClO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{Cl}$	$1 \cdot 10^{10}$	0	$1 \cdot 10^{11}$	(см. текст)
200	$\text{CO} + \text{ClO}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{ClO}$	$1 \cdot 10^8$	0	0	—
201	$\text{CO} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{OH}$	$1,5 \cdot 10^{11}$	0	$2,37 \cdot 10^4$	[15]
202	$\text{HCO} + \text{HCO} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{CH}_2\text{O}$	$4 \cdot 10^{10}$	0	0	[20]
203	$\text{HCO} + \text{HCO} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{CO} + \text{H}_2$	$2,2 \cdot 10^{10}$	0	0	[10]
204	$\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}$	$1,2 \cdot 10^{14}$	—0,91	$1,65 \cdot 10^4$	[15]
205	$\text{H}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{H}$	$1,5 \cdot 10^4$	2	$7,55 \cdot 10^3$	[15]
206	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OH}$	$1,7 \cdot 10^{10}$	0	$4,8 \cdot 10^4$	[17]
207	$\text{H}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$1 \cdot 10^5$	1,6	$3,29 \cdot 10^3$	[15]
208	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{M}$	$1,2 \cdot 10^{12}$	—0,8	0	[15]
209	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	$1,4 \cdot 10^{17}$	—2	0	[15]
210	$\text{H}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{H} + \text{M}$	$4 \cdot 10^{11}$	0	$9,65 \cdot 10^4$	[15]
211	$\text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{O} + \text{O} + \text{M}$	$1,2 \cdot 10^{11}$	0	1,08 · 10	[15]
212	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OH}$	$1,5 \cdot 10^{11}$	0	$1 \cdot 10^3$	[15]
213	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}_2$	$2,5 \cdot 10^{10}$	0	$6,9 \cdot 10^2$	[15]
214	$\text{O} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{OH}$	$2 \cdot 10^{10}$	0	0	[15]
215	$\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OH}$	$8 \cdot 10^{10}$	0	$1,8 \cdot 10^4$	[5]
216	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$2 \cdot 10^{10}$	0	0	[24]
217	$\text{Cl} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{HCl}$	$6,35 \cdot 10^{10}$	0	$4,9 \cdot 10^4$	[10]
218	$\text{H} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{Cl}$	$8,4 \cdot 10^{10}$	0	$1,15 \cdot 10^3$	[10]

1	2	3	4	5	6
219	$\text{HCN} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CN} + \text{H}_2\text{O}$	$2 \cdot 10^9$	0,6	$5 \cdot 10^3$	[5]**
220	$\text{HCN} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{CO}$	$2 \cdot 10^8$	0	0	[5]
221	$\text{CH}_2\text{O} + \text{CN} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{HCO}$	$1 \cdot 10^{11}$	0	500	—
222	$\text{Cl}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{ClO} + \text{Cl}$	$2,51 \cdot 10^9$	0	$2,73 \cdot 10^3$	[12]
223	$\text{HCN} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CN} + \text{OH}$	$2,7 \cdot 10^6$	1,58	$2,66 \cdot 10^4$	[25]
224	$\text{HCN} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{CO}$	$1,37 \cdot 10^9$	0	$4,98 \cdot 10^3$	[25]
225	$\text{HCN} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NCO} + \text{H}$	1,4	2,64	$5 \cdot 10^3$	[25]
226	$\text{NCO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{NH}$	$1,05 \cdot 10^{11}$	0	$8 \cdot 10^3$	[25]
227	$\text{NCO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{O}$	3,6	2,64	$5,25 \cdot 10^3$	[25]
228	$\text{NCO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{N} + \text{CO} + \text{M}$	$3,1 \cdot 10^{13}$	-0,5	$5 \cdot 10^4$	[25]
229	$\text{NCO} + \text{N} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{CO}$	$2 \cdot 10^{10}$	0	0	[21]
230	$\text{NCO} + \text{N} \rightleftharpoons \text{CN} + \text{NO}$	$4,6 \cdot 10^{11}$	0	$4,42 \cdot 10^4$	[21]
231	$\text{NCO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{NO}$	$1 \cdot 10^9$	0	0	[25]
232	$\text{NCO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{CO} + \text{H}$	$1 \cdot 10^{10}$	0	0	[25]
233	$\text{NCO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NO} + \text{CO}$	$1 \cdot 10^{10}$	0	0	[19]
234	$\text{NCO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{CO}$	$1 \cdot 10^{10}$	0	-400	[25]
235	$\text{NCO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CN} + \text{CO}_2$	$1 \cdot 10^{10}$	0	0	[5]
236	$\text{CN} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{N}_2$	$1 \cdot 10^{10}$	0	0	[5]
237	$\text{CN} + \text{N}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{N}_2$	$1 \cdot 10^{10}$	0	0	[25]
238	$\text{CN} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{N}$	$1,8 \cdot 10^{10}$	0	0	[25]
239	$\text{CN} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{H}$	$2,83 \cdot 10^{10}$	0	$2,24 \cdot 10^3$	[25]
240	$\text{CN} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NCO} + \text{H}$	$6 \cdot 10^{10}$	0	0	[27]
241	$\text{CN} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NCO} + \text{NO}$	$5 \cdot 10^{10}$	0	0	[19]
242	$\text{CO}_2 + \text{N} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{CO}$	$1,9 \cdot 10^8$	0	$3,4 \cdot 10^3$	[25]
243	$\text{N}_2\text{O} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{NCO} + \text{NO}$	$3,6 \cdot 10^{11}$	0	$6,16 \cdot 10^4$	[25]

* Значения констант варьировались в сторону увеличения.

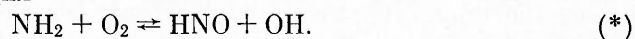
** Значения констант варьировались в сторону уменьшения.

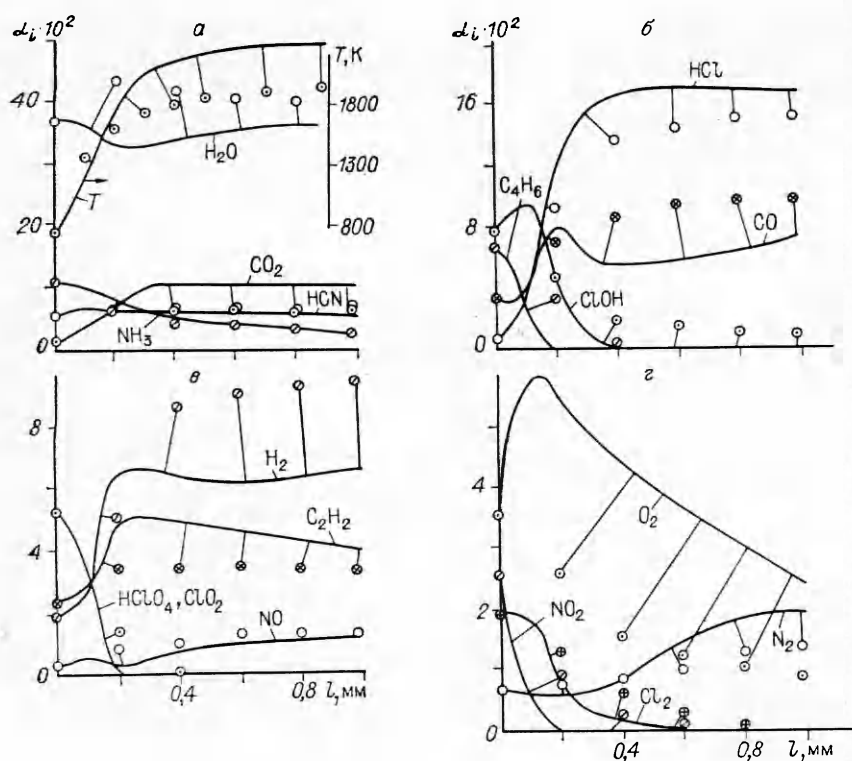
каучук, полученные в результате обработки экспериментов по масс-спектрометрическому и термопарному зондированию пламени указанной выше смеси.

На рисунке изображены экспериментальные точки и расчетные кривые профилей концентраций стабильных компонентов (в мольных долях α_i) и температуры в пламени смеси ПХА — каучук для представленного в таблице механизма и констант скорости. Начало координат совмещено с местом расположения поверхности горения. Согласие экспериментальных данных по 18 зависимостям в целом можно считать удовлетворительным, если учесть, что ни одна константа скорости не варьировалась для подгонки расчета к эксперименту. Вполне удовлетворительным можно считать соответствие экспериментальных и расчетных профилей температуры и концентраций 15 стабильных компонентов. В двух случаях (H_2 , CO_2) соответствие недостаточно удовлетворительное: расхождение почти двукратное. Оно объясняется как ошибками эксперимента, так и неполнотой кинетического механизма. Согласие может быть улучшено путем вариации констант неизученных стадий, учетом в расчете процессов диффузии и теплопроводности.

С помощью предложенного в [2, 4] метода автоматически выделены существенные стадии, детализирована химия процесса в пламени. Для принятых констант скорости сокращенный механизм состоит из 30 компонентов, 58 стадий: 2—6, 9, 12, 15, 19, 20, 21—25, 28—30, 32, 33, 35, 39, 45, 46, 50, 58, 60—62, 65, 66, 69, 71—73, 75—78, 80, 84, 110, 119, 106, 130, 137, 153, 158, 161, 162, 164, 166, 186, 196, 199, 200, 207, 218, 219.

Одной из наиболее важных стадий, влияющих на ширину зоны горения, является реакция





Эта реакция изучалась в ряде работ и значение константы ее скорости чаще всего приводится в литературе [7]. Однако для согласования расчетных и экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, необходимо использовать величину константы, в 30 раз большую, чем в [7]. В [8] предлагается другой путь для реакции (*) с образованием NH_2O и O : $\text{NH}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{O} + \text{O}$ с константой, близкой к найденной нами. Указанное противоречие разрешается, возможно, тем, что распад NH_2O до радикалов происходит с очень большой скоростью. В будущем потребуется более детальное рассмотрение возможности протекания реакции по этому пути, так как этот вопрос чрезвычайно важен и для пламен других систем с участием NH_3 .

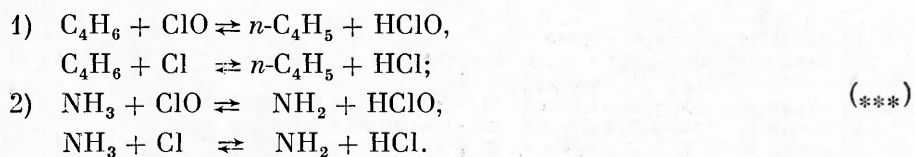
Определяет ширину зоны горения стадий также реакция



Константа ее скорости определялась в работе [9] по задержке воспламенения при моделировании пламени $\text{C}_2\text{HCl}_3/\text{O}_2$. Для согласования наших расчетов с экспериментом и проверки влияния этой константы на ширину зоны горения значение константы варьировалось в пределах точности ее определения.

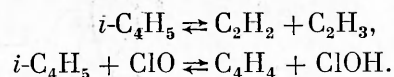
В целом полученные данные позволяют детализировать химию процесса и оценить константы скорости некоторых стадий.

В пламени СТТ на основе ПХА и полибутадиенового каучука существуют два конкурирующих между собой пути реагирования ClO и Cl (основных промежуточных продуктов распада хлорной кислоты и двуокиси хлора) с аммиаком и бутадиеном с образованием радикалов NH_2 и $n\text{-C}_4\text{H}_5$:

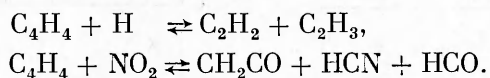


При этом первый путь преобладает над вторым, и если C_4H_6 реагирует полностью, то распад NH_3 тормозится в результате протекания стадии (***) в обратном направлении. Отметим, что реакции C_4H_6 и NH_3 с Cl идут быстрее, чем с ClO .

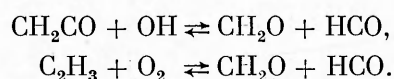
Радикал $n-C_4H_5$ по реакции изомеризации быстро превращается в радикал $i-C_4H_5$, так что концентрация последнего много больше, чем первого. Существуют два основных параллельных пути расходования



Расходование C_4H_4 осуществляется по следующим стадиям:

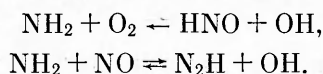


В результате последующих реакций из CH_2CO и C_2H_3 образуются CH_2O и HCO :

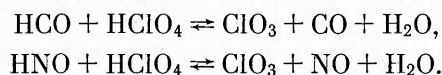


Распад CH_2O приводит к образованию CO и H_2 . В условиях эксперимента (достаточно низкие температура и давление) C_2H_2 , H_2 и HCN расходуются с малой скоростью (в основном в реакциях с OH).

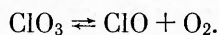
Во втором пути ведущую роль играет NH_2 , имеющий максимальную концентрацию среди радикалов. Он реагирует по следующим реакциям с образовавшимся N_2H и HNO (реакции разветвления цепи):



N_2H реагируя с NO , дает N_2 и радикал HNO . Последний в результате реакции рекомбинации с другими радикалами (OH , H) образует H_2 , H_2O , NO либо реагирует с $HClO_4$ в конкуренции с радикалом HCO с образованием ClO_3 :



Распад ClO_3 приводит к регенерации радикала ClO и образованию O_2 :



Основная часть ClO реагирует с CO по реакции (**) с образованием CO_2 и регенерацией Cl .

Приведенная выше схема химических реакций основных компонентов в исследованном пламени, полученная в результате анализа вкладов стадий в образование и расходование этих компонентов, позволяет понять механизм и основные черты химических превращений в пламенах СТТ на основе ПХА и углеводородного связующего. Полученные данные могут быть использованы при создании модели горения СТТ на основе ПХА, а также при исследовании механизма и кинетики химических реакций в пламенах газообразных и конденсированных систем, содержащих элементы N, H, Cl, C, O.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бекетед М. и др. РТК, 1970, 8, 12, 107.
2. Ермолин Н. Е., Коробейничев О. П. и др. Исследование кинетики и механизма химических реакций в пламени перхлората аммония/CO АН СССР. ИТНМ; ИХКиГ.— Препр.— Новосибирск, 1981.
3. Ермолин Н. Е., Коробейничев О. П. и др. ФГВ, 1982, 18, 1, 46.
4. Ермолин Н. Е., Коробейничев О. П. и др. ФГВ, 1982, 18, 2, 61.
5. Ермолин Н. Е., Коробейничев О. П. и др. ФГВ, 1986, 22, 5, 54.

6. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания: Справочник/Под ред. В. П. Глушко.— М.: ВИНТИ, 1971.— Т. 1.
7. Dean A. M. et al. // 19th Symp. (Intern.) on Comb., 1982.
8. Bozzelli J. W., Dean A. M. J. Phys. Chem., 1989, 93, 3, 1058.
9. Chang W. D., Karra S. B., Senkan S. M. Comb. Sci. Techn., 1986, 49, 107.
10. Кондрагьев В. Н. Константы скорости газозаженных реакций.— М.: Наука, 1970.
11. Таблицы констант скоростей элементарных реакций в газовой жидкой и твердой фазе.— Черноголовка, 1972.
12. Baulch D. L. Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions.— London, 1972.
13. Benson S. W., Haugen G. K. J. Phys. Chem., 1967, 71, 6, 1735.
14. Weisman M. A., Benson S. W. J. Phys. Chem., 1988, 92, 14, 4080.
15. Warnatz J. Combustion Chemistry.— N. Y.: Springer-Verlag, 1984.
16. Frenklach M., Warnatz J. Comb. Sci. Techn., 1987, 51, 4, 265.
17. Olson D. B., Gardiner W. C. Comb. Flame, 1978, 32, 2, 151.
18. Fifer R. A. // 17th Symp. (Intern.) on Comb., 1978.
19. Fifer R. A., Holmes H. E. J. Phys. Chem., 1982, 86, 15, 2935.
20. Levy J. M. et al. // 19th Symp. (Intern.) on Comb., 1982.
21. Louge M. Y., Hanson R. K. Comb. Flame, 1984, 58, 3, 291.
22. Salimian S., Hanson R. K., Kruger C. H. Comb. Flame, 1984, 56, 1, 83.
23. Hanson R. K., Salimian S. // Combustion Chemistry.— N. Y.: Springer-Verlag, 1984.
24. Fukutani S., Jinno H. // Progress in Astronautics and Aeronautics.— N. Y.: Springer-Verlag, 1985.— V. 105.
25. Glarborg P., Miller J. A., Kee R. J. Comb. Flame, 1986, 65, 2, 177.
26. Vandooren J. et al. Comb. Flame, 1986, 64, 2, 127.
27. Thorne L. R. et al. // 21th Symp. (Intern.) on Comb., 1986.
28. Timonen R. S., Ratajczak E., Gutman D. J. Phys. Chem., 1988, 92, 3, 651.
29. Kiefer J. H. et al. Comb. Flame, 1983, 51, 1, 79.
30. Kifer J. N., Mitchell K. I., Kern R. D. et al. J. Phys. Chem., 1988, 92, 3, 677.
31. Dagaut P., Cathonnet M., Boettner J. C. // Ibid.

г. Новосибирск

Поступила в редакцию 19/1 1989,
после доработки — 5/VI 1989

УДК 536.46 : 532.5 : 621.762

В. К. Смоляков

МАКРОСТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ БЕЗГАЗОВОГО ГОРЕНИЯ

Горение безгазовых составов сопровождается изменением пористости, размеров и формы сгоревших образцов. Наиболее заметны такие изменения, когда в ходе взаимодействия происходит плавление исходных реагентов или продуктов, при котором вещество переходит в текущее состояние. Изменение макроструктуры горящего образца в этом случае кроме изменений, связанных с различием плотностей исходных веществ и продуктов реакции, обусловлено жидкофазным спеканием и разрушающим (вспучивающим) действием фильтрующегося в порах инертного газа. В работе на основе представлений механики гетерогенных сред [1, 2] рассматриваются структурные изменения при стационарном адиабатическом горении безгазовых систем, содержащих легкоплавкий компонент.

Модель безгазового горения, учитывающая структурные изменения

В общем случае структурные изменения реагирующего образца неоднородны. Указанное обстоятельство не имеет принципиального значения, однако существенно осложняет решение. Ограничиваясь качественным анализом влияния структурных изменений на горение, будем рассматривать одномерную задачу. В тех случаях, когда образец увеличивается, результаты можно сопоставлять с горением образцов в жестких