

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕТОНАЦИИ В МЕТАНО- И ВОДОРОДОВОЗДУШНЫХ СМЕСЯХ ЗА УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ

УДК 534.272.2

Н. Г. Даутов, А. М. Старик

Центральный институт авиационного моторостроения им. П. И. Баранова,
105215 Москва

Проведен сравнительный анализ изменения газодинамических параметров и динамики образования азотсодержащих компонентов при горении в сверхзвуковом потоке за ударной волной смесей $\text{CH}_4 + \text{воздух}$ и $\text{H}_2 + \text{воздух}$. Рассчитаны размеры зоны индукции и горения при различных значениях числа Маха невозмущенного потока, и рассмотрена возможность редукции кинетической схемы при описании детонации в смеси $\text{CH}_4 + \text{воздух}$ за ударной волной.

В настоящее время значительный интерес проявляется к анализу процессов горения различных топлив в сверхзвуковых потоках. Повышенное внимание к этой проблеме связано с перспективой создания гиперзвуковых воздушно-реактивных двигателей (ГПВРД) с горением водорода или метана в воздухе. Одной из наиболее перспективных для ГПВРД считается схема с детонационным горением за наклонной ударной волной (УВ) [1]. Размеры камеры сгорания ГПВРД зависят от длин зон индукции и горения, определение которых является весьма актуальной задачей. Другой важный вопрос — необходимость вычисления эмиссии различных компонентов (в особенности оксидов азота и водорода) в атмосферу для оценки влияния полетов гиперзвуковых аппаратов на озоновый слой. Эти проблемы достаточно широко рассматривались в последнее время применительно к двигателям на водородном топливе (смесь $\text{H}_2 + \text{воздух}$) [2–5]. В то же время для топлив на основе смесей $\text{CH}_4 + \text{воздух}$ подобный анализ не проводился.

Цель данной работы состояла в детальном исследовании кинетики образования малых примесей, определении длины зоны индукции и длины зоны горения и вычислении индексов эмиссии различных азот- и водородсодержащих компонентов.

Схема течения, характерная при исследовании детонации за ударной волной, представлена на рис. 1. Здесь заранее перемешанная смесь $\text{CH}_4(\text{H})_2 + \text{воздух}$, движущаяся со скоростью u_0 (индекс 0 здесь и далее соответствует параметрам невозмущенного потока, а индекс 1 — параметрам за фронтом УВ), взаимодействует с наклонной УВ, расположенной под углом β к вектору u_0 . При этом рассматривается изменение параметров и концентраций компонентов в реагирующей смеси газов вдоль струйки тока, направление которой совпадает с вектором скорости u_1 .

При переходе через фронт УВ изменяется только нормальная составляющая скорости u_n , в то время как тангенциальная составляющая остается неизменной, т. е.

$$u_{\tau 1} = u_{\tau 0}, \quad u_{n 0} = u_0 \cos \beta.$$

Для определения $u_{n 1}$ и других газодинамических параметров газа за фронтом УВ воспользуемся законами сохранения. С учетом того, что газ перед и за фронтом УВ может быть

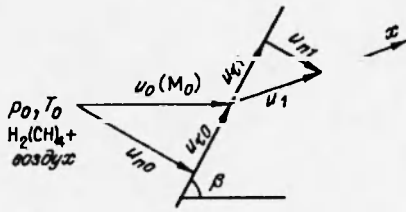


Рис. 1. Схема течения при детонации за ударной волной

химически и колебательно неравновесен, эти законы можно представить в виде

$$\rho_0 u_{n0} = \rho_1 u_{n1}; \quad (1)$$

$$p_0 + \rho_0 u_{n0}^2 = p_1 + \rho_1 u_{n1}^2; \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{M_1} h_{0i} \gamma_{0i} + \frac{R}{\mu_0} \left(\frac{5}{2} + \sum_{i=1}^L \gamma_{0i} + \frac{3}{2} \sum_{i=L+1}^S \gamma_{0i} \right) T_0 + \sum_{i=1}^S e_{0i}^v + \frac{u_{0n}^2}{2} = \\ = \sum_{i=1}^{M_1} h_{1i} \gamma_{1i} + \frac{R}{\mu_1} \left(\frac{5}{2} + \sum_{i=1}^L \gamma_{1i} + \frac{3}{2} \sum_{i=L+1}^S \gamma_{1i} \right) T_1 + \sum_{i=1}^S e_{1i}^v + \frac{u_{1n}^2}{2}; \end{aligned} \quad (3)$$

$$e_i^v = \gamma_i \frac{R}{\mu} \sum_{j=1}^Z \Theta_{ij} r_{ij} [\exp(\Theta_{ij}/T_{ij}) - 1]^{-1}, \quad p = \frac{\rho RT}{\mu}, \quad \mu = \sum_{i=1}^{M_1} \mu_i \gamma_i, \quad u_{n0} = u_0 \sin \beta.$$

Здесь ρ , p , T — плотность, давление и температура газа; R — универсальная газовая постоянная; h_{0i} — энтальпия образования i -го компонента смеси при $T = 298$ К; γ_i — молярная доля i -го компонента ($i = 1, \dots, M_1$); μ_1 — его молекулярная масса; L — число молекулярных компонентов из нелинейных молекул; S — полное число молекулярных компонентов в смеси; Θ_{ij} — характеристическая, а T_{ij} — локальная колебательная температура j -го колебания в молекулах i -го сорта ($j = 1, \dots, Z$); r_{ij} — кратность вырождения этого колебания. Система (1)–(3) в общем случае должна быть дополнена соотношениями между γ_{1i} , γ_{0i} и между e_{0i}^v , e_{1i}^v .

Будем, как обычно, полагать, что скорости колебательной релаксации существенно больше скоростей всех химических реакций и $T_{ij}^0 = T_0$. При этом можно считать, что за фронтом скачка мгновенно устанавливается равновесное распределение по колебательным степеням свободы молекул, а химические реакции происходят уже на фоне установившегося равновесия между поступательными, вращательными и колебательными степенями свободы молекул, т. е. $T_{ij} = T$. В этом случае система уравнений (1)–(3) сводится к трем алгебраическим уравнениям следующего вида:

$$M_{n1} = M_{n0}^{-1}; \quad (4)$$

$$h_1 - h_0 = \frac{1}{2} \frac{p_0}{\rho_0} (p_1/p_0 - 1) (\rho_0/\rho_1 + 1); \quad (5)$$

$$-\alpha_0 M_{n0}^2 = (p_1/p_0 - 1) / (\rho_0/\rho_1 - 1); \quad (6)$$

$$h = c_p T + \frac{R}{\mu} \sum_{i=1}^S \gamma_i \sum_{j=1}^Z r_{ij} \Theta_{ij} [\exp(\Theta_{ij}/T) - 1]^{-1}, \quad M_n = u_n / \sqrt{\alpha \frac{R}{\mu} T},$$

$$\alpha = 1 + \left\{ \frac{\mu}{R} c_p - 1 + \sum_{i=1}^S \gamma_i \sum_{j=1}^Z (\Theta_{ij}/T)^2 g_{ij} \exp(\Theta_{ij}/T) [\exp(\Theta_{ij}/T) - 1]^{-2} \right\}^{-1},$$

$$c_p = \frac{R}{\mu} \left(\frac{5}{2} + \sum_{i=1}^L \gamma_i + \frac{3}{2} \sum_{i=L+1}^S \gamma_i \right).$$

Кроме (4)–(6), справедливо равенство

$$\gamma_{0i} = \gamma_{1i}. \quad (7)$$

Скорость газа за фронтом УВ в направлении оси x определяется по формуле

$$u_1 = (u_{\tau 1}^2 + u_{n 1}^2)^{1/2}. \quad (8)$$

Таким образом, соотношения (4)–(8) полностью определяют параметры газа (p_1, ρ_1, T_1, u_1) за фронтом наклонной УВ при наличии термодинамического равновесия между колебательными, вращательными и поступательными степенями свободы молекул. Изменение газодинамических параметров и концентраций компонентов при течении химически реагирующего газа вдоль оси x в этом случае находится из решения следующей системы уравнений:

$$\frac{d(\rho u)}{dx} = 0; \quad (9)$$

$$u \frac{du}{dx} + \frac{1}{\rho} \frac{dp}{dx} = 0; \quad (10)$$

$$\frac{dH}{dx} + u \frac{du}{dx} = 0; \quad (11)$$

$$u \frac{d\gamma_i}{dx} = G_i - \gamma_i \sum_{k=1}^{M_1} G_k; \quad (12)$$

$$H = \sum_{i=1}^{M_1} h_{0i} \gamma_i + h, \quad G_i = \sum_{q=1}^{M_2} S_{iq}, \quad S_{iq} = \frac{\alpha_{iq}^- - \alpha_{iq}^+}{N} [R_q^+ - R_q^-],$$

$$R_q^+ = K_{+q} \prod_j N_j^{\alpha_{jq}^+}, \quad R_q^- = K_{-q} \prod_j N_j^{\alpha_{jq}^-}.$$

Здесь $K_{+(-)q}$ — константа скорости образования (уничтожения) i -го компонента в q -й реакции; α_{iq}^+ и α_{iq}^- — стехиометрические коэффициенты q -й реакции, приводящей к образованию i -го компонента; N — плотность полного числа частиц в смеси; $N_j = N \gamma_j$; M_2 — число реакций, приводящих к образованию или уничтожению i -го компонента.

Граничными условиями для системы (9)–(12) служат параметры за скачком уплотнения:

$$\xi(x=0) = \xi_1, \quad \xi \equiv \rho, p, T, u, \gamma_i.$$

Для исследования процессов образования азотсодержащих соединений при горении смесей $\text{CH}_4 + \text{воздух}$ была разработана кинетическая модель, включающая 364 обратимых и 9 необратимых реакций с участием 65 компонентов (табл. 1). Она обобщает использованные ранее кинетические схемы для описания неравновесных химических процессов в смесях $\text{H}_2 + \text{воздух}$ и $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ [4–8]. Температурные зависимости констант скоростей

Таблица 1

$$K_{\pm i} = A_i T^n \exp(E_{ai}/T), \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{n-1} / \text{с} \quad (n = 2 \text{ или } 3)$$

№	Реакция	K_+			K_-		
		A	n	E_{ai}	A	n	E_{ai}
1	2	3	4	5	6	7	8
1	$\text{H}_2\text{O} + \text{H} = \text{OH} + \text{H}_2$	8,400E+13	0,0	-10116	2,000E+13	0,0	-2600
2	$\text{O}_2 + \text{H} = \text{OH} + \text{O}$	2,200E+14	0,0	-8455	1,300E+13	0,0	-350
3	$\text{H}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{H}$	1,800E+10	1,0	-4480	8,300E+09	1,0	-3500
4	$\text{O}_2 + \text{M} = 2\text{O} + \text{M}$	2,600E+18	0,0	-59800	1,100E+14	-1,0	900
5	$\text{H}_2 + \text{M} = 2\text{H} + \text{M}$	2,200E+14	0,0	-48300	9,000E+17	-1,0	0
6	$\text{H}_2\text{O} + \text{M} = \text{OH} + \text{H} + \text{M}$	1,000E+24	-2,2	-59000	2,200E+22	-2,0	0
7	$\text{OH} + \text{M} = \text{H} + \text{O} + \text{M}$	8,500E+18	-1,0	-50830	7,100E+18	-1,0	0
8	$\text{H}_2\text{O} + \text{O} = 2\text{OH}$	5,800E+13	0,0	-9059	5,300E+12	0,0	-503
9	$\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{OH}$	1,700E+15	0,0	-24200	1,700E+13	0,0	-24100

Реакции с HO_2

10	$\text{HO}_2 + \text{M} = \text{H} + \text{O}_2 + \text{M}$	2,100E+15	0,0	-23000	1,500E+15	0,0	500
11	$\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H} + \text{HO}_2$	1,900E+13	0,0	-24100	1,300E+13	0,0	0
12	$\text{H}_2\text{O} + \text{O} = \text{H} + \text{HO}_2$	4,760E+11	0,37	-28743	1,000E+13	0,0	-540
13	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{HO}_2$	1,500E+15	0,5	-36600	3,000E+14	0,0	0
14	$\text{H}_2\text{O} + \text{OH} = \text{H}_2 + \text{HO}_2$	7,200E+09	0,43	-36100	6,500E+11	0,0	-9400
15	$2\text{OH} = \text{H} + \text{HO}_2$	1,200E+13	0,0	-20200	2,500E+14	0,0	-950
16	$\text{OH} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{HO}_2$	1,300E+13	0,0	-28200	5,000E+13	0,0	-500

Реакции с H_2O_2

17	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}_2$	1,700E+12	0,0	-1900	6,000E+11	0,0	-9300
18	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	5,000E+14	0,0	-5000	2,400E+14	0,0	-40500
19	$2\text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	1,800E+13	0,0	-500	3,000E+13	0,0	-21600
20	$\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$	1,800E+13	0,0	-15100	1,000E+13	0,0	-910
21	$\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}$	5,200E+10	0,5	-10600	2,000E+13	0,0	-2950
22	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}$	3,400E+15	0,5	-44800	8,400E+11	0,0	-2130
23	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} = \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$	1,200E+17	0,0	-22900	9,100E+14	0,0	2650

Реакции с O_3

24	$\text{O}_3 + \text{M} = \text{O}_2 + \text{O} + \text{M}$	4,000E+14	0,0	-11400	6,900E+12	0,0	1050
25	$\text{H} + \text{O}_3 = \text{OH} + \text{O}_2$	2,300E+11	0,75	0	4,400E+07	1,44	-38600
26	$\text{O}_3 + \text{O} = 2\text{O}_2$	1,100E+13	0,0	-2300	1,200E+13	0,0	-50500
27	$\text{O}_3 + \text{OH} = \text{HO}_2 + \text{O}_2$	9,600E+11	0,0	-1000	9,000E+08	0,0	0
28	$\text{O}_3 + \text{HO}_2 = \text{OH} + 2\text{O}_2$	2,000E+10	0,0	-1000			
29	$\text{O}_3 + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{HO}_2$	6,020E+10	0,0	-10000			

Реакции с N, N_2 , NO

30	$\text{NO} + \text{M} = \text{N} + \text{O} + \text{M}$	3,980E+20	-1,5	-76042	1,000E+20	-1,5	0
31	$\text{N}_2 + \text{M} = 2\text{N} + \text{M}$	3,720E+21	-1,6	-113272	3,020E+14	0,0	500
32	$\text{O} + \text{N}_2 = \text{N} + \text{NO}$	5,000E+13	-1,0	-37940	1,100E+13	0,0	0
33	$\text{O} + \text{NO} = \text{N} + \text{O}_2$	1,510E+09	1,0	-19439	6,456E+09	1,0	-3147
34	$\text{H} + \text{NO} = \text{N} + \text{OH}$	1,700E+14	0,0	-24500	4,50E+13	0,0	0
35	$\text{N} + \text{HO}_2 = \text{NO} + \text{OH}$	1,000E+13	0,0	-1000	2,690E+12	0,0	-41630

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8
Реакции с NO ₂							
36	OH+NO ₂ =NO+H ₂ O	1,000E+11	0,5	-6000	3,000E+13	0,5	-1200
37	OH+NO=H+NO ₂	2,000E+13	0,5	-15500	3,500E+01	0,0	-740
38	O ₂ +NO=O+NO ₂	1,000E+12	0,0	-23568	1,000E+13	0,0	-302
39	NO ₂ +M=NO+O+M	1,096E+16	0,0	-32712	1,096E+15	0,0	941
40	NO ₂ +N=2NO	3,600E+12	0,0	0	1,100E+11	0,0	-39200
41	2NO ₂ =2NO+O ₂	1,995E+12	0,0	-13500	1,200E+09	0,0	530
42	O ₃ +NO=NO ₂ +O ₂	1,200E+12	0,0	-1400			
Реакции с HNO ₂							
43	HNO ₂ +M=NO+OH+M	5,000E+17	-1,0	-25000	8,000E+15	0,0	1000
44	H ₂ +NO ₂ =H+HNO ₂	2,400E+13	0,0	-14500	5,000E+11	0,5	-1500
Реакции с HNO, HNO ₃ , HNO ₄							
45	HNO+O=NO+OH	5,011E+11	0,5	-1000	1,175E+11	0,5	-27468
46	HNO+OH=NO+H ₂ O	1,260E+12	0,5	-1000	2,570E+12	0,5	-36338
47	NO+HO ₂ =HNO+O ₂	1,995E+11	0,0	-1000			
48	HNO+HO ₂ =NO+H ₂ O ₂	3,160E+11	0,5	-1000	3,800E+10	0,5	-18648
49	HNO+H=NO+H ₂	1,260E+13	0,0	-2000	5,500E+12	0,0	-29686
50	HNO+M=H+NO+M	5,012E+16	0,0	-24494	5,400E+15	0,0	300
51	HNO ₃ +O=O ₂ +HNO ₂	6,000E+12	0,0	-8000			
52	HNO ₃ +M=OH+NO ₂ +M	1,600E+15	0,0	-15400	2,400E+16	0,0	1016
53	HNO ₄ +OH=H ₂ O+NO ₂ +O ₂	7,800E+11	0,0	380			
Реакции с N ₂ O, NO ₃ , N ₂ O ₅							
54	N ₂ O+M=N ₂ +O+M	3,980E+20	-1,5	-75490	1,400E+13	0,0	-10400
55	N ₂ O+O=2NO	6,920E+13	0,0	-13400	1,300E+12	0,0	-32100
56	N ₂ O+O=N ₂ +O ₂	1,000E+14	0,0	-14100	1,300E+12	0,0	-32100
57	NO ₂ +N=N ₂ O+O	5,011E+12	0,0	0			
58	NO+N ₂ O=N ₂ +NO ₂	1,000E+14	0,0	-25000	7,586E+15	0,0	-43697
59	N ₂ O+N=N ₂ +NO	1,000E+13	0,0	-10000			
60	N ₂ O+OH=N ₂ +HO ₂	6,310E+11	0,0	-5000	7,240E+11	0,0	-20160
61	N ₂ O+H=N ₂ +OH	7,590E+13	0,0	-7600	2,510E+12	0,0	-39967
62	O ₃ +NO ₂ =NO ₃ +O ₂	7,224E+10	0,0	-2450			
63	O ₃ +N ₂ =N ₂ O+O ₂	6,000E+10	0,0	-10000			
64	HNO ₃ +M=H+NO ₃ +M	1,600E+15	0,0	-15400			
65	HNO ₃ +O=OH+NO ₃	6,000E+11	0,0	-4000			
66	HNO ₃ +OH=NO ₃ +H ₂ O	1,923E+09	2,34	-1014			
67	NO ₃ +M=NO ₂ +O+M	1,080E+16	0,0	-32000			
68	N ₂ O ₅ +M=NO ₃ +NO ₂ +M	1,300E+19	0,0	-9700	2,300E+12	0,0	0
69	NO ₃ +H=NO ₂ +OH	3,500E+14	0,0	-750			
Реакции с N _x H _y							
70	N ₂ H ₄ +M=2NH ₂ +M	3,980E+15	0,0	-20600	2,300E+12		
71	N ₂ H ₄ +M=N ₂ H ₃ +H+M	1,000E+15	0,0	-32000			
72	N ₂ H ₃ +M=N ₂ H ₂ +H+M	1,000E+16	0,0	-25000			
73	N ₂ H ₃ +M=NH ₂ +NH+M	1,000E+16	0,0	-21000			
74	N ₂ H ₂ +M=N ₂ H+H+M	1,000E+16	0,0	-25000			
75	N ₂ H ₂ +M=2NH+M	3,160E+16	0,0	-50000			
76	N ₂ H+M=N ₂ +H+M	1,995E+14	0,0	-10000	6,607E+11	1,0	-6189

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8
77	$N_2H+M=NH+N+M$	1,000E+15	0,0	-35000			
78	$NH_3+M=NH_2+H+M$	2,510E+16	0,0	-47200	7,943E+15	0,0	7056
79	$NH_3+M=NH+H_2+M$	6,310E+14	0,0	-47000			
80	$NH_2+M=NH+H+N$	3,160E+23	-2,0	-46000			
81	$NH+M=N+H+M$	3,160E+21	-2,0	-42000	1,995E+17	-0,5	0
82	$N_2H_4+H=N_2H_3+H_2$	1,290E+13	0,0	-1260			
83	$N_2H_4+H=NH_2+NH_3$	1,120E+09	0,0	-1560			
84	$N_2H_3+H=N_2H_2+H_2$	1,000E+12	0,0	-1000			
85	$N_2H_3+H=2NH_2$	1,580E+12	0,0	0			
86	$N_2H_3+H=NH+NH_3$	1,000E+11	0,0	0			
87	$N_2H_2+H=N_2H+H_2$	1,000E+13	0,0	-500	6,607E+09	0,5	-23184
88	$N_2H+H=N_2+H_2$	3,980E+13	0,0	-1500	4,266E+14	0,0	-56952
89	$NH_3+H=NH_2+H_2$	1,260E+14	0,0	-10820	1,260E+13	0,0	-9274
90	$NH_2+H=NH+H_2$	1,900E+13	0,0	0	1,350E+13	0,0	-3881
91	$NH+H=N+H_2$	5,011E+13	0,0	-1000	2,344E+14	0,0	-15775
92	$N_2H_4+NH=NH_2+N_2H_3$	1,000E+12	0,5	-1000			
93	$N_2H_2+NH=N_2H+N_2H+NH_2$	1,000E+13	0,0	-500			
94	$N_2H+NH=N_2+NH_2$	1,995E+11	0,5	-1000	2,950E+12	0,5	-52920
95	$2NH=NH_2+N$	1,995E+11	0,5	-1000	1,380E+12	0,5	-11894
96	$2NH=N_2H+H$	7,940E+11	0,5	-500	1,000E+13	0,5	-43243
97	$N_2H_4+NH_2=N_2H_3+NH_3$	3,980E+11	0,5	-1000			
98	$N_2H_3+NH_2=N_2H_2+NH_3$	1,000E+11	0,5	0			
99	$N_2H_2+NH_2=N_2H+NH_3$	1,000E+13	0,0	-2000			
100	$N_2H_2+NH_2=NH+N_2H_3$	1,000E+11	0,5	-17000			
101	$N_2H+NH_2=N_2+NH_3$	1,000E+13	0,0	0	1,000E+15	0,0	-57960
102	$NH_3+NH_2=N_2H_3+H_2$	7,940E+11	0,5	-10850			
103	$2NH_2=NH_3+NH$	6,310E+12	0,0	-5000	4,467E+13	0,0	-15473
104	$2NH_2=N_2H_2+H_2$	3,980E+13	0,0	-6000	3,715E+15	0,0	-25906
105	$NH_2+NH=N_2H_2+H$	3,160E+13	0,0	-500	4,074E+15	0,0	-11995
106	$N_2H_4+N_2H_2=2N_2H_3$	2,510E+10	0,5	-15000			
107	$N_2H_3+N_2H_2=N_2H_4+N_2H$	1,000E+13	0,0	-5000			
108	$2N_2H_2=N_2H+N_2H_3$	1,000E+13	0,0	-5000			
109	$2N_2H=N_2H_2+N_2$	1,000E+13	0,0	-5000	5,012E+13	0,0	-33264
110	$NH+N=N_2+H$	6,310E+11	0,5	0	1,622E+13	0,5	-75902
111	$N_2H+N=NH+N_2$	3,160E+13	0,0	-1000	7,244E+13	0,0	-41832
112	$N_2H_4+O=N_2H_2+H_2O$	6,310E+13	0,0	-600			
113	$N_2H_4+O=N_2H_3+OH$	2,510E+12	0,0	-600			
114	$N_2H_3+O=N_2H_2+OH$	3,160E+11	0,5	0			
115	$N_2H_3+O=N_2H+H_2O$	3,160E+11	0,5	0			
116	$N_2H_2+O=N_2H+OH$	1,000E+11	0,5	0	5,623E+09	0,5	-22680
117	$N_2H+O=N_2+OH$	1,000E+13	0,0	-2500			
118	$N_2H+O=N_2O+H$	1,000E+13	0,0	-1500	4,266E+16	0,0	-23376
119	$NH_3+O=NH_2+OH$	1,995E+13	0,0	-4470	8,710E+11	0,0	-1361
120	$NH_2+O=NH+OH$	1,260E+16	-0,5	0	3,100E+13	-0,5	-7358
121	$NH_2+O=HNO+H$	6,310E+14	-0,5	0	3,715E+15	-0,5	-14162
122	$NH+O=N+OH$	6,310E+11	0,5	-4000	1,290E+12	0,5	-17842
123	$NH+O=NO+H$	6,310E+11	0,5	0	3,630E+12	0,5	-38012
124	$N_2H_4+OH=N_2H_3+H_2O$	3,980E+13	0,0	0			
125	$N_2H_3+OH=N_2H_2+H_2O$	1,000E+13	0,0	-1000			
126	$N_2H_2+OH=N_2H+H_2O$	1,000E+13	0,0	-1000	3,090E+12	0,0	-30240
127	$N_2H+OH=N_2+H_2O$	3,160E+13	0,0	0	4,570E+13	0,0	-64512
128	$NH_3+OH=NH_2+H_2O$	5,750E+13	0,0	-4055	3,020E+13	0,0	-9677
129	$NH_2+OH=NH+H_2O$	5,011E+11	0,5	-1000	1,700E+12	0,5	-17086
130	$NH+OH=N+H_2O$	5,011E+11	0,5	-1000	1,050E+14	0,5	-23370
131	$HNO+H=NH+OH$	1,995E+13	0,5	-12724	1,000E+12	0,5	-1008

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8
132	$N_2H_4+HO_2=N_2H_3+H_2O_2$	3,980E+13	0,0	-1000			
133	$N_2H_3+HO_2=N_2H_2+H_2O_2$	1,000E+13	0,0	-1000			
134	$N_2H_2+HO_2=N_2H+H_2O_2$	1,000E+13	0,0	-1000	1,260E+12	0,0	-13104
135	$N_2H+HO_2=N_2+H_2O_2$	1,000E+13	0,0	-1000	2,100E+14	0,0	-46872
136	$NH_3+HO_2=NH_2+H_2O_2$	2,510E+12	0,0	-12000	5,011E+11	0,0	101
137	$NH_2+HO_2=NH_3+O_2$	1,000E+13	0,0	-1000			
138	$NH_2+HO_2=NH+H_2O_2$	1,000E+13	0,0	-1000	1,230E+13	0,0	333
139	$NH+HO_2=HNO+OH$	1,000E+13	0,0	-1000	2,140E+13	0,0	-29968
140	$N+HO_2=NH+O_2$	1,000E+13	0,0	-1000	4,270E+12	0,0	-11491
141	$HNO+N=NO+NH$	1,000E+13	0,0	-1000	1,178E+12	0,0	-18497
142	$NO+NH=N_2O+H$	1,000E+12	0,0	-252	2,692E+14	0,0	-15019
143	$NH_2+NO=N_2+H_2O$	6,310E+19	-2,5	-958	1,862E+21	-2,5	-64109
144	$NH_2+NO=N_2+H+OH$	6,310E+19	-2,5	-950			
145	$NH_2+NO=N_2O+H_2$	5,010E+13	0,0	-12449	4,170E+15	0,0	-34524
146	$NO_2+NH=HNO+NO$	1,000E+11	0,5	-2016	5,623E+10	0,5	-24041
147	$NO_2+NH_2=N_2O+H_2O$	1,995E+20	-3,0	0			
148	$N_2O+NH=N_2+HNO$	1,995E+12	0,0	-3000			
149	$NH_2+O_2=HNO+OH$	1,995E+12	0,0	-7560	1,096E+12	0,0	-13356
150	$NH_2+O_2=NH+HO_2$	1,000E+14	0,0	-25200	3,311E+13	0,0	-2747
151	$NH+O_2=HNO+O$	1,000E+12	0,0	-1613	2,455E+12	0,0	-5282
152	$N_2H+O_2=N_2+HO_2$	1,000E+13	0,0	-2016	3,467E+13	0,0	-29232

Реакции с CH_4 , CH_3 , HCO , CO , CH_2O , CH_3O

153	$CH_4+H=CH_3+H_2$	7,586E+14	0,0	-7993	1,995E+13	0,0	-7212
154	$CH_4+O=CH_3+OH$	2,138E+06	2,2	-3266	3,548E+04	2,2	-1976
155	$CH_2O+M=HCO+H+M$	3,311E+16	0,0	-40824	1,413E+11	1,0	5947
156	$CH_2O+O_2=HO_2+HCO$	3,631E+15	0,0	-23204	1,000E+14	0,0	-1512
157	$CH_2O+O=HCO+OH$	5,012E+13	0,0	-2318	1,738E+12	0,0	-8654
158	$CH_2O+OH=HCO+H_2O$	3,467E+09	1,2	242	1,175E+09	1,2	-14802
159	$CH_2O+HO_2=H_2O_2+HCO$	1,995E+11	0,0	-4032	2,188E+10	0,0	-3321
160	$HCO+M=H+CO+M$	3,467E+17	-1,0	-8568	5,012E+11	1,0	-781
161	$HCO+H_2=CH_2O+H$	2,630E+13	0,0	-12686	5,012E+13	0,8	-2016
162	$HCO+O_2=HO_2+CO$	8,913E+12	0,0	-16274	3,020E+13	0,0	0
163	$HCO+H=H_2+CO$	1,318E+15	0,0	-45360	1,202E+14	0,0	0
164	$HCO+O=OH+CO$	1,000E+14	0,0	0	2,884E+14	0,0	-44302
165	$HCO+OH=H_2O+CO$	3,162E+13	0,0	0	8,913E+14	0,0	-52970
166	$2HCO=CH_2O+CO$	1,806E+13	0,0	0			
167	$2HCO=H_2+2CO$	3,010E+11	0,0	0			
168	$CH_4+M=CH_3+H+M$	1,413E+17	0,0	-44554	2,818E+11	1,0	9828
169	$CH_3+O=CH_2O+H$	1,288E+14	0,0	-1008	1,585E+15	0,0	-36102
170	$CH_3+OH=CH_2O+H_2$	7,943E+12	0,0	0	1,202E+14	0,0	-36147
171	$CH_3+HO_2=CH_3O+OH$	3,236E+13	0,0	0			
172	$CH_3+HO_2=CH_4+O_2$	1,000E+12	0,0	-202	7,586E+13	0,0	-29529
173	$CH_3+H_2O_2=CH_4+HO_2$	3,715E+10	0,0	-645	1,122E+13	0,0	-10312
174	$CH_3+H_2O=CH_4+OH$	4,786E+02	2,9	-7489	1,585E+05	2,4	-1060
175	$CH_3+CH_2O=CH_4+HCO$	5,538E+03	2,81	-2950	7,284E+03	2,85	-11330
176	$CH_3+HCO=CH_4+CO$	1,202E+14	0,0	0	1,129E+13	0,5	-45597
177	$CH_3+O_2=CH_3O+O$	1,987E+18	-1,57	-14710			
178	$CH_3O+M=CH_2O+H+M$	6,500E+13	-6,7	-16740			
179	$CH_3O+O_2=CH_2O+HO_2$	6,622E+10	0,0	-1310			
180	$CH_3O+H=CH_2O+H_2$	1,987E+13	0,0	0			
181	$CH_3O+O=CH_2O+OH$	6,020E+12	0,0	0			
182	$CH_3O+OH=CH_2O+H_2O$	1,806E+13	0,0	0			
183	$CH_3O+HO_2=CH_2O+H_2O_2$	3,010E+11	0,0	0			
184	$CH_3O+CH_3=CH_3O+CH_4$	2,408E+13	0,0	0			

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8
Реакции с CO ₂ , C, CH, CH ₂							
185	CO+O ₂ =CO ₂ +O	3,162E+11	0,0	-18950	2,754E+12	0,0	-22090
186	CO ₂ +M=CO+O+M	5,495E+21	-1,0	-66427	5,888E+15	0,0	-2066
187	CO+OH=H+CO ₂	1,514E+07	1,3	388	1,698E+09	1,3	-10876
188	CO+HO ₂ =HO+CO ₂	1,514E+14	0,0	-11920	1,698E+15	0,0	-43092
189	HCO+O=H+CO ₂	3,010E+13	0,0	0			
190	CH ₃ +M=CH ₂ +H+M	2,510E+16	0,0	-47917			
191	CH ₃ +M=CH+H ₂ +M	1,000E+16	0,0	-45313			
192	CH ₃ O+CO=CH ₃ +CO ₂	1,565E+13	0,0	-5940			
193	CH+M=C+H+M	3,160E+14	0,0	-36288			
194	CH+H=C+H ₂	1,580E+14	0,0	0	8,310E+14	0,0	-12348
195	CH+O ₂ =CO+OH	1,350E+11	0,7	-12953	5,130E+11	0,7	-93542
196	CH+O ₂ =HCO+O	1,000E+13	0,0	0	1,350E+13	0,0	-36263
197	CH ₂ +M=CH+H+M	3,980E+15	0,0	-45864			
198	CH ₂ +M=C+H ₂ +M	3,160E+14	0,0	-34766			
199	CH ₂ +O=CH+OH	1,900E+11	0,7	-12600	5,890E+10	0,7	-12817
200	CH ₂ +OH=CH+H ₂ O	2,690E+11	0,7	-12953	8,130E+11	0,7	-22116

Реакции с CH₂OH, CH₃OH, CH₃O₂, CH₃OOH

201	CH ₃ OH+OH=CH ₂ OH+H ₂ O	3,160E+04	2,65	444	1,860E+07	1,66	-12756
202	CH ₃ OH+O=CH ₂ OH+OH	1,700E+12	0,0	-1154	7,940E+05	1,7	-4188
203	CH ₃ OH + H = CH ₂ OH+H ₂	3,020E+13	0,0	-3528	3,240E+07	1,7	-7641
204	CH ₃ OH+H=CH ₃ +H ₂ O	5,250E+12	0,0	-2691	2,100E+12	0,0	-18623
205	CH ₃ OH+CH ₃ =CH ₂ OH+CH ₄	1,820E+11	0,0	-4939	5,011E+06	1,7	-9289
206	CH ₃ OH+HO ₂ =CH ₂ OH + H ₂ O ₂	6,310E+12	0,0	-9757	1,000E+07	1,7	-5766
207	CH ₂ OH+M=CH ₂ O+H+M	2,100E+14	0,0	-12298	4,900E+16	-0,7	-3820
208	CH ₂ OH+O ₂ =CH ₂ O+HO ₂	1,000E+12	0,0	-3326	8,710E+17	-1,7	-14273
209	CH ₃ O ₂ +OH=CH ₃ OH+O ₂	6,020E+13	0,0	0			
210	2CH ₃ O ₂ =CH ₃ OH+CH ₂ O+O ₂	1,264E+11	0,0	0			
211	CH ₃ O+CH ₄ =CH ₃ OH+CH ₃	1,565E+11	0,0	-4450			
212	CH ₃ O+CH ₂ O=CH ₃ OH+HCO	1,023E+11	0,0	-1500			
213	CH ₃ O+HCO=CH ₃ OH+CO	9,030E+13	0,0	0			
214	CH ₃ O ₂ +M=CH ₃ +O ₂ +M	7,224E+48	-10,0	-16731	9,030E+58	-15,0	-8567
215	CH ₃ O ₂ +H ₂ =CH ₃ OOH+H	3,010E+13	0,0	-13100			
216	CH ₃ O ₂ +H=CH ₃ O+OH	9,632E+13	0,0	0			
217	CH ₃ O ₂ +O=CH ₃ O+O ₂	3,612E+13	0,0	0			
218	CH ₃ O ₂ +HO ₂ =CH ₃ OOH+O ₂	4,635E+10	0,0	1300			
219	CH ₃ O ₂ +H ₂ O ₂ =CH ₃ OOH+HO ₂	2,408E+12	0,0	-5000			
220	CH ₃ O ₂ +CH ₄ =CH ₃ OOH+CH ₃	1,806E+11	0,0	-9300			
221	CH ₃ O ₂ +CH ₂ O=CH ₃ OOH+HCO	1,987E+12	0,0	-5870			
222	CH ₃ O ₂ +HCO=CH ₃ O+H+CO ₂	3,010E+13	0,0	0			
223	CH ₃ O ₂ +CH ₃ =CH ₃ O+CH ₃ O	2,408E+13	0,0	0			
224	2CH ₃ O ₂ =2CH ₃ O+O ₂	7,826E+10	0,0	0			
225	CH ₃ O+CH ₃ O ₂ =CH ₂ O+CH ₃ OOH	3,010E+11	0,0	0			

Реакции с C₂, C₃H₆, CH₂CO, CH₃CO, CH₃CHO, CH₃OOCH₃

226	C ₂ H ₆ =2CH ₃	2,239E+19	-1,0	-44508	8,913E+12	0,0	0
227	C ₂ H ₆ +O=C ₂ H ₅ +OH	1,122E+12	0,0	-3956	2,089E+13	0,0	-6411
228	C ₂ H ₆ +HCO=CH ₂ O+C ₂ H ₅	4,696E+04	2,7	-9176	5,438E+03	2,8	-2950
229	C ₂ H ₆ +CH ₃ =CH ₄ +C ₂ H ₅	5,478E-01	4,0	-4169	8,428E-02	4,1	-6322
230	C ₂ H ₅ +M=C ₂ H ₄ +H+M	1,995E+15	0,0	-15120	4,168E+10	0,0	5544
231	C ₂ H ₅ +H ₂ =C ₂ H ₆ +H	3,070E+00	3,6	-4253	5,538E+02	3,5	-2600

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8
232	$C_2H_5 + O_2 = C_2H_4 + HO_2$	8,428E+11	0,0	-1950			
233	$C_2H_5 + H = C_2H_6$	(***)					
234	$C_2H_5 + H = 2CH_3$	(***)					
235	$C_2H_5 + H = C_2H_4 + H_2$	1,806E+12	0,0	0			
236	$C_2H_5 + O = CH_3CHO + H$	1,656E+18	0,0	0			
237	$C_2H_5 + O = CH_2O + CH_3$	1,605E+13	0,0	0			
238	$C_2H_5 + HO_2 = CH_3 + CH_2O + OH$	2,408E+13	0,0	0			
239	$C_2H_5 + HO_2 = C_2H_6 + O_2$	3,010E+11	0,0	0	4,033E+13	0,0	-25600
240	$C_2H_5 + HO_2 = C_2H_4 + H_2O_2$	3,010E+11	0,0	0			
241	$C_2H_5 + OH = C_2H_4 + H_2O$	2,408E+13	0,0	0			
242	$C_2H_5 + OH = CH_3 + H + CH_2O$	2,408E+13	0,0	0			
243	$C_2H_5 + H_2O_2 = C_2H_6 + HO_2$	8,729E+09	0,0	-490	2,949E+10	0,0	-7520
244	$C_2H_5 + H_2O = C_2H_6 + OH$	3,371E+06	1,4	-10150	8,850E+09	1,0	-913
245	$C_2H_5 + HCO = C_2H_6 + CO$	1,204E+14	0,0	0			
246	$C_2H_5 + CH_3 = CH_4 + C_2H_4$	1,960E+13	-0,5	0			
247	$2C_2H_5 = C_2H_4 + C_2H_6$	1,806E+13	0,0	0			
248	$C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$	3,010E+11	0,0	-19600	7,940E+12	0,44	-4670
249	$C_2H_4 + M = C_2H_3 + H + M$	3,800E+17	0,0	-51125	1,995E+17	0,0	0
250	$C_2H_4 + O = CH_2O + CH_2$	2,510E+13	0,0	-2604	3,020E+12	0,0	-8167
251	$C_2H_4 + OH = CH_3 + CH_2O$	1,995E+12	0,0	-500	6,030E+11	0,0	-8583
252	$C_2H_4 + O_2 = C_2H_3 + HO_2$	4,214E+13	0,0	-29000			
253	$C_2H_4 + H_2 = C_2H_5 + H$	1,023E+13	0,0	-34300	1,806E+12	0,0	0
254	$C_2H_4 + H = C_2H_3 + H_2$	1,324E+06	2,5	-6160	3,010E+04	2,6	-4298
255	$C_2H_4 + O = CH_3 + HCO$	1,324E+08	-1,6	-215			
256	$C_2H_4 + OH = C_2H_3 + H_2O$	1,565E+04	2,8	-2100	4,816E+02	2,9	-7480
257	$C_2H_4 + HO_2 = CH_3CHO + OH$	6,020E+09	0,0	-4000	9,030E+13	0,0	0
258	$C_2H_4 + CO = C_2H_3 + HCO$	1,505E+14	0,0	-45600			
259	$C_2H_4 + CH_3 = C_2H_3 + CH_4$	6,622E+00	3,7	-4780	1,445E+00	4,0	-2754
260	$C_2H_4 + C_2H_5 = C_2H_6 + C_2H_3$	6,321E+02	3,1	-9063	6,020E+02	3,3	-5285
261	$2C_2H_4 = C_2H_3 + C_2H_5$	4,816E+14	0,0	-36000	4,816E+11	0,0	0
262	$C_2H_3 + M = C_2H_2 + H + M$	7,943E+14	0,0	-15876	1,230E+11	1,0	5242
263	$C_2H_3 + O_2 = C_2H_2 + HO_2$	1,204E+11	0,0	0			
264	$C_2H_3 + H = C_2H_2 + H_2$	9,632E+13	0,0	0	2,408E+12	0,0	-32700
265	$C_2H_3 + O = CH_2CO + H$	9,632E+13	0,0	0			
266	$C_2H_3 + OH = H_2O + C_2H_2$	3,010E+13	0,0	0			
267	$C_2H_3 + OH = CH_3CHO$	3,010E+13	0,0	0			
268	$C_2H_3 + HO_2 = OH + CH_3 + CO$	3,010E+13	0,0	0			
269	$C_2H_3 + H_2O_2 = C_2H_4 + HO_2$	1,204E+10	0,0	900			
270	$C_2H_3 + CH_2O = C_2H_4 + HCO$	5,418E+03	2,8	-2950			
271	$C_2H_3 + CH_3 = C_2H_4 + CH_4$	3,913E+11	0,0	0			
272	$C_2H_3 + C_2H_5 = C_2H_2 + C_2H_6$	4,816E+11	0,0	0			
273	$2C_2H_3 = C_2H_4 + C_2H_2$	9,632E+11	0,0	0			
274	$C_2H + H = C_2H_2$	1,806E+14	0,0	0	2,630E+15	0,0	-62445
275	$C_2H_2 + O_2 = 2HCO$	3,980E+12	0,0	-14112	1,000E+11	0,0	-32080
276	$C_2H_2 + OH = CH_3 + CO$	1,200E+12	0,0	-252	2,570E+12	0,0	-29232
277	$C_2H_2 + O_2 = C_2H + HO_2$	1,204E+13	0,0	-37500	1,806E+14	0,0	0
278	$C_2H_2 + H = C_2H + H_2$	6,020E+13	0,0	-11200	1,144E+13	0,0	-1450
279	$C_2H_2 + O = CH_2 + CO$	6,761E+13	0,0	-2016	1,259E+13	0,0	-27554
280	$C_2H_2 + O = C_2HO + H$	9,030E+12	0,0	-2285			
281	$C_2H_2 + OH = C_2H + H_2O$	1,445E+04	2,7	-6060			
282	$C_2H_2 + HO_2 = CH_2CO + OH$	6,020E+09	0,0	-4000			
283	$C_2H_2 + CO = C_2H + HCO$	4,816E+14	0,0	-53700	6,020E+13	0,0	0
284	$C_2H_2 + CH_3 = CH_4 + C_2H$,806E+11	0,0	-8700	1,806E+12	0,0	-250
285	$C_2H_2 + C_2H_5 = C_2H + C_2H_6$	2,709E+11	0,0	-11800	3,612E+12	0,0	0
286	$2C_2H_2 = C_2H_3 + C_2H$	9,632E+13	0,0	-42500	9,632E+11	0,0	0
287	$C_2H + O_2 = CO + HCO$	2,408E+12	0,0	0			

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8
288	$C_2H+O_2=C_2HO$	6,020E+11	0,0	0			
289	$C_2H+H=C_2+H_2$	3,612E+13	0,0	-14223			
290	$C_2H+O=CH+CO$	1,806E+13	0,0	0			
291	$C_2H+OH=C_2H_2+O$	1,806E+13	0,0	0			
292	$C_2H+OH=CH_2+CO$	1,806E+13	0,0	0			
293	$C_2H+C_2H_5=C_2H_2+C_2H_4$	1,806E+12	0,0	0			
294	$2C_2H=C_2H_2+C_2$	1,806E+12	0,0	0			
295	$CH_3CO+M=CH_3+CO+M$ (*)	8,729E+42	-8,62	-11284	1,442E+38	-7,56	-5490
296	$CH_3CO+H_2=CH_3CHO+H$	4,094E+06	1,82	-8862			
297	$CH_3CO+H=CH_3+HCO$	9,632E+13	0,0	0	1,808E+14	0,0	0
298	$CH_3CO+O=CH_3+CO_2$	9,632E+12	0,0	0			
299	$CH_3CO+OH=CH_2CO+H_2O$	1,204E+13	0,0	0			
300	$CH_3CO+OH=CH_3+CO+OH$	3,010E+13	0,0	0			
301	$CH_3CO+HO_2=CH_3+CO_2+OH$	3,010E+13	0,0	0			
302	$CH_3CO+H_2O_2=CH_3CHO+HO_2$	1,806E+11	0,0	-4140			
303	$CH_3CO+CH_4=CH_3CHO+CH_3$	2,167E+03	2,88	-10800			
304	$CH_3CO+C_2H_6=C_2H_5+CH_3CHO$	1,806E+04	2,75	-8820			
305	$CH_3CO+CH_2O=CH_3CHO+HCO$	1,806E+11	0,0	-6500			
306	$CH_3CO+HCO=CH_3CHO+CO$	9,030E+12	0,0	0			
307	$CH_3O_2+C_2H_6=CH_3OOH+C_2H_5$	2,949E+11	0,0	-7520			
308	$CH_3O_2+C_2H_4=CH_3O+C_2HO$	2,408E+13	0,0	0			
309	$CH_3O_2+CH_3CO=CH_3+CO_2+CH_3O$	2,408E+13	0,0	0			
310	$2CH_3O_2=CH_3OOCH_3+O_2$	1,806E+10	0,0	0			
311	$CH_3O+C_2H_6=CH_3OH+C_2H_5$	2,408E+11	0,0	-3570			
312	$CH_3O+C_2H_5=CH_2O+C_2H_6$	2,408E+13	0,0	0			
313	$CH_3O+C_2H_4=CH_2O+C_2H_5$	2,408E+13	0,0	0			
314	$CH_3O+C_2H_2=CH_2O+C_2H_3$	2,408E+13	0,0	0			
315	$CH_3O+CH_3CO=CH_3OH+CH_2CO$	6,020E+12	0,0	0			
316	$CH_3O+CH_3CO=CH_2O+CH_3CO$	6,020E+12	0,0	0			
317	$2CH_3O=CH_3OOCH_3$	1,806E+12	0,0	0			

Реакции с C_3H_4

318	$C_2H_5+CH_3=C_3H_8$ (**)	4,901E+14	-0,5	0			0
319	$C_2H_3+CH_3=C_3H_5+H$ (***)						
320	$C_2H_3+CH_3=C_3H_6$ (***)						0
321	$C_2H_3+C_2H_5=CH_3+C_3H_5$ (***)						
322	$C_2H_2+CH_3=C_3H_5$	6,020E+11	0,0	-3877			0
323	$C_2H+CH_3=C_3H_3+H$	2,408E+13	0,0	0			
324	$C_2H+C_2H_5=C_3H_3+CH_3$	1,806E+13	0,0	0			

Реакции с C_4H_4

325	$C_2H_5+C_2H_5=C_4H_{10}$	1,084E+14	0,0	0			0
326	$C_2H_3+C_2H_5=C_4H_8$ (***)						0
327	$C_2H_3+C_2H_4=C_4H_6+H$	4,997E+11	0,0	-3676			
328	$2C_2H_3=C_4H_6$ (***)						0
329	$2C_2H_3=C_4H_5+H$ (***)						
330	$C_2H+C_2H_4=C_4H_4+H$	1,204E+13	0,0	0			
331	$C_2H+C_2H_3=C_4H_4$ (***)						0
332	$C_2H+C_2H_3=C_4H_3+H$ (***)						
333	$C_2H+C_2H_2=C_4H_2+H$	2,408E+13	0,0	0			
334	$2C_2H=C_4H_2$ (***)						0
335	$2C_2H=C_4H+H$ (***)						

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8
Реакции с CN, C ₂ N ₂ , HCN, NCO, C ₂ N							
336	HCN+M=CN+H+M	5,750E+16	0,0	-59018			
337	HCN+O=CN+OH	5,011E+13	0,0	-11088	7,080E+12	0,0	-1008
338	HCN+O=NCO+H	1,820E+08	1,5	-3734	5,011E+08	1,5	-3931
339	HCN+O=NH+CO	2,190E+13	0,0	-7706	7,940E+12	0,0	-22680
340	HCN+OH=CN+H ₂ O	4,370E+12	0,0	-4576	6,310E+12	0,0	-3034
341	HCN+OH=NH ₂ +CO	7,800E-04	4,0	-2016	6,600E-04	4,0	-14061
342	HCN+CH=C ₂ N+H ₂	1,000E+13	0,0	0	3,310E+13	0,0	-19832
343	CN+H ₂ =HCN+H	2,510E+02	3,62	-963	7,760E+02	3,62	-10282
344	CN+O ₂ =NCO+O	5,620E+12	0,0	0	1,350E+13	0,0	-2722
345	CN+O=CO+N	1,995E+13	0,0	-242	1,050E+14	0,0	-39110
346	CN+OH=NCO+H	5,620E+13	0,0	0	1,070E+15	0,0	-10292
347	CN+N=C+N ₂	1,050E+15	-0,5	0	6,310E+13	0,0	-23194
348	CN+NO ₂ =NCO+NO	3,020E+13	0,0	0	7,080E+13	0,0	-25770
349	CN+N ₂ O=NCO+N ₂	1,000E+13	0,0	0	1,290E+13	0,0	-44042
350	CN+HCN=C ₂ N ₂ +H	1,995E+13	0,0	0	4,790E+14	0,0	-3457
351	CN+C=C ₂ +N	5,011E+13	0,0	-13018	4,270E+13	0,0	6703
352	CN+CN=C ₂ +N ₂	6,310E+11	0,0	0	1,260E+12	0,0	-3397
353	CN+CH=C ₂ N+H	1,000E+13	0,0	0	1,000E+14	0,0	-28980
354	NCO+M=CO+N+M	6,310E+16	-0,5	-24081			
355	NCO+H=NH+CO	3,980E+13	0,0	0	5,011E+12	0,0	-14767
356	NCO+NO=N ₂ O+CO	1,000E+13	0,0	242	3,160E+14	0,0	-33768
357	NCO+O=NO+CO	5,750E+13	0,0	0			
358	NCO+N=N ₂ +CO	1,995E+13	0,0	0			
359	NCO+OH=NO+CO+H	1,000E+13	0,0	0			
360	NO+CH ₃ =HCN+H ₂ O	4,270E+12	0,0	-10231			
361	NO+CH ₂ =HCN+OH	1,410E+12	0,0	605			
362	NO+CH=HCN+O	1,200E+14	0,0	0			
363	NO+C=CN+O	6,610E+13	0,0	0	1,260E+14	0,0	-14818
364	CH+N ₂ =HCN+N	4,370E+12	0,0	-11088	2,190E+13	0,0	-8850
365	CH ₂ +N ₂ =HCN+NH	1,000E+13	0,0	-37649	7,240E+12	0,0	-22116
366	CH ₃ +N=HCN+H+H	7,080E+13	0,0	0			
367	CH ₂ +N=HCN+H	5,011E+12	0,0	0			
368	CH+N=CN+H	1,290E+13	0,0	0			
369	N+CO ₂ =NO+CO	1,900E+11	0,0	-1714			
370	N+C ₂ HO=HCN+CO	5,011E+13	0,0	0			
371	N+C ₂ H ₃ =HCN+CH ₂	1,995E+13	0,0	0	3,980E+12	0,0	-25427
372	N+C ₃ H ₃ =HCN+C ₂ H ₂	1,000E+13	0,0	0			
373	C ₂ N ₂ +O=NCO+CN	4,570E+12	0,0	-4476	5,130E+11	0,0	-1200

Примечание.

(*) — значения коэффициентов для K_0 (предел низких давлений),

(**) — значения коэффициентов для K_∞ (предел высоких давлений),

(***) — константа скорости выражается из системы уравнений, приведенных в приложении к табл. 1.

Приложение к табл. 1

Реакция	Константа скорости, (см ³ /моль) ⁿ⁻¹ /с	
	Обозначение	Выражение
214 (*)		$\lg(K_+/K_0) = -2,54 + 4,6 \cdot 10^{-3}T - 2,96 \cdot 10^{-6}T^2 + 5,06 \cdot 10^{-3}T^3$
295 (*)		$\lg(K_+/K_0) = -0,58 + 8,68 \cdot 10^{-4}T - 3,34 \cdot 10^{-7}T^2$ $\lg(K_-(N_2, 1)/K_-(N_2, 0)) = -0,536 - 8,68 \cdot 10^{-4}T - 3,34 \cdot 10^{-7}T^2$
318 (**)		$\lg(K_+/K_\infty) = -0,318 + 1,14 \cdot 10^{-3}T - 8,35 \cdot 10^{-7}T^2 - 2,16 \cdot 10^{-11}T^3$
233 (***)	K_a	$K_a + K_b = 3,612 \cdot 10^{13}$
234 (***)	K_b	$\lg(K_b/K_a) = -1,915 + 2,69 \cdot 10^{-3}T - 2,35 \cdot 10^{-7}T^2$
319 (***)	K_a	$(K_a + K_b)_\infty = 2,528 \cdot 10^{13}$
320 (***)	K_b	$\lg((K_a + K_b)/(K_a + K_b)_\infty) = -0,177 + 6,69 \cdot 10^{-4}T - 6,04 \cdot 10^{-7}T^2 + 1,07 \cdot 10^{-10}T^3$ $K_a/K_b = 1,1 \cdot 10^{-28} \cdot T^{8,52} \cdot \exp(1248/T)$
326 (***)	K_a	$K_a + K_b = 1,505 \cdot 10^{13}$
321 (***)	K_b	$K_a/K_b = 2,5 \cdot 10^{-36} \cdot T^{11,25} \cdot \exp(3289/T)$
328 (***)	K_a	$(K_a + K_b)_\infty = 9,632 \cdot 10^{12}$
329 (***)	K_b	$\lg((K_a + K_b)/(K_a + K_b)_\infty) = -0,04 + 1,04 \cdot 10^{-4}T - 5,42 \cdot 10^{-9}T^2 - 5,07 \cdot 10^{-11}T^3$ $K_a/K_b = 1,3 \cdot 10^{-27} \cdot T^{8,07} \cdot \exp(1315/T)$
331 (***)	K_a	$K_a + K_b = 1,806 \cdot 10^{13}$
332 (***)	K_b	$K_a/K_b = 9,5 \cdot 10^{-20} \cdot T^{6,23} \cdot \exp(1660/T)$
334 (***)	K_a	$K_a + K_b = 1,806 \cdot 10^{13}$
335 (***)	K_b	$K_a/K_b = 8,3 \cdot 10^{-17} \cdot T^{5,25} \cdot \exp(1611/T)$

Таблица 2

M_0	p_1 , Па	T_1 , К	u_1 , км/с	M_1
Н ₂ + воздух				
6	1384	791	2,147	3,23
8	2494	1168	2,852	3,54
10	3935	1627	3,560	3,74
12	5707	2168	4,268	3,88
14	7811	2793	4,977	3,99
СН ₄ + воздух				
6	1401	769	1,866	3,28
8	2529	1116	2,479	3,61
10	3993	1538	3,094	3,84
12	5792	2036	3,710	4,01
14	7924	2612	4,326	4,12

Таблица 3

M^0	L_{ind} , см	L_{comb} , см
Н ₂ + воздух		
8	433	$7,1 \cdot 10^3$
10	78,6	$3,9 \cdot 10^3$
12	28,3	$1,05 \cdot 10^3$
14	4	1000
СН ₄ + воздух		
8	$2 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$
10	$6 \cdot 10^3$	$6,8 \cdot 10^3$
12	219	784
14	15,7	310

для рассматриваемых в модели реакций выбраны на основе рекомендаций [5, 8, 9]. Для процессов с отсутствующими K_{-i} их значения вычислялись по формуле

$$K_{-i} = K_{+i}(RT)^{\Delta n_i} / K_{ei}, \quad R \ln K_{ei} = \Delta F_i^0(T) - \Delta H_i^0(0)/T,$$

где Δn_i — изменение числа реагирующих в i -й реакции молекул; $\Delta F_i^0(T)$ и $\Delta H_i^0(0)$ соответственно изменение приведенной энергии Гиббса и энтальпии при $T = 0$ К в i -й реакции. Значения коэффициентов для вычисления $\Delta F_i^0(T)$ взяты из [8, 10, 11].

В отличие от использовавшихся ранее при моделировании горения метана кинетических схем [6, 7] предлагаемая схема позволяет проследить всю совокупность процессов образования углерод- и азотсодержащих соединений. Первые 29 реакций в данной схеме полностью описывают кинетику процессов горения смеси $H_2 + O_2$ [5].

Для определения динамики образования NO при горении смеси $H_2 +$ воздух требуется существенно усложнить схему. Простейшая схема, позволяющая с достаточной точностью в ряде случаев определить концентрацию NO и NO_2 , должна включать реакции с участием O_2 , H_2 , O, H, H_2O , NO_2 , H_2O_2 (всего их 23) и реакции с участием NO, NO_2 , HNO_2 (при этом не рассматривается образование O_3) [4]. Полная схема, использование которой позволяет проследить динамику образования всех азотсодержащих компонентов при горении $H_2 +$ воздух, включает уже 152 реакции [5].

При описании горения метана в атмосфере O_2 к указанным 23 реакциям следует добавить процессы с участием радикалов CH_x , CH_xO , молекул CO, CO_2 . Такая схема содержит уже 96 реакций и позволяет получить в большинстве практически интересных случаев удовлетворительное соответствие экспериментально измеренным значениям периода индукции и изменению концентрации атомов H и O. Более полные схемы включают также реакции с $C_2H_xO_z$, C_3H_y и C_4H_y [6, 7]. Они позволяют описывать горение более сложных, чем метан, углеводородов. При исследовании образования азотсодержащих компонентов и озона, что особенно важно для экологических задач атмосферы, в указанную схему необходимо включить реакции с участием NO, NO_2 , N_2 , N, HNO_2 , HNO, HNO_3 , NO_3 , N_2O , O_3 , HNO_4 , N_xH_y , N_2O_5 и реакции с участием HCN, C_xN_y , NCO.

Конкретный анализ проводился на примере сравнения основных параметров течения в случаях горения стехиометрических смесей $H_2 +$ воздух ($2H_2 + O_2 + 3,76N_2$) и $CH_4 +$ воздух ($CH_4 + 2O_2 + 8N_2$) с $T_0 = 300$ К и $p_0 = 133$ Па при фиксированном угле $\beta = 30^\circ$ в диапазоне чисел Маха набегающего потока $M_0 = 8 \div 14$. В табл. 2 даны значения параметров газа за фронтом УВ при $M_0 = 6, 8, 10, 12, 14$. Из представленных в табл. 1 данных следует, что значения u_1 и T_1 для смеси $CH_4 +$ воздух меньше, чем для смеси $H_2 +$ воздух, а значения M_1 , p_1 , наоборот, больше (хотя отличие невелико).

На рис. 2 показано изменение газодинамических параметров газа за фронтом УВ для двух рассматриваемых смесей. Из представленных распределений видно, что при $M_0 = 10$ химические превращения в обеих смесях увеличивают T и p и уменьшают M (процесс идет с выделением энергии в сверхзвуковом потоке), при этом длина зоны индукции L_{ind} для смеси $CH_4 +$ воздух существенно меньше (величина L_{ind} определяется по координате вдоль оси x , соответствующей перемене знака градиента изменения газодинамических параметров). В то же время длины зон горения для обеих смесей отличаются незначительно. Это приводит к тому, что при горении смеси $CH_4 +$ воздух градиенты изменения газодинамических параметров существенно больше, чем при горении смеси $H_2 +$ воздух. При $M_0 = 14$ горение водорода сопровождается уменьшением T , p и увеличением M , т. е. процесс идет с поглощением тепла. В то же время для смеси $CH_4 +$ воздух значения T и p растут, а M уменьшается. При этом в распределении газодинамических параметров в зоне горения наблюдается характерный пик, который имеет место при других значениях M_0 .

Эндотермический процесс за ударной волной для смеси $CH_4 +$ воздух реализуется при $M_0 \geq 16$. С увеличением числа Маха набегающего потока уменьшается величина L_{ind}

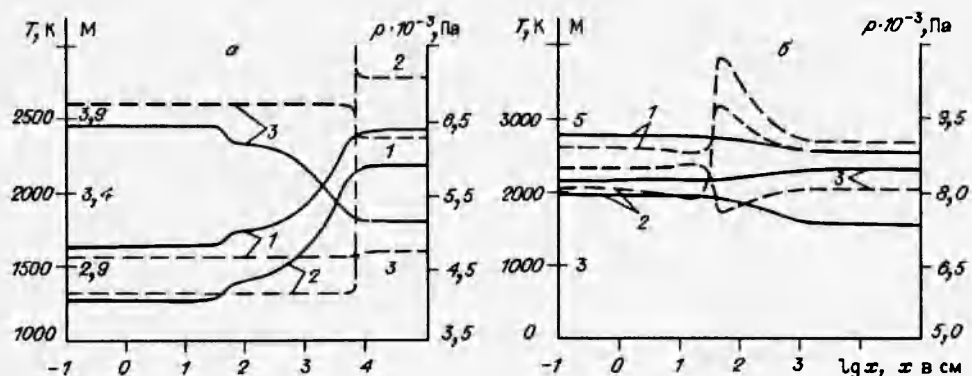


Рис. 2. Изменение T (1), P (2) и M (3) при горении смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3,76\text{N}_2$ (сплошные линии) и $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 8\text{N}_2$ (штриховые) за ударной волной с $M_0 = 10$ (а) и 14 (б)

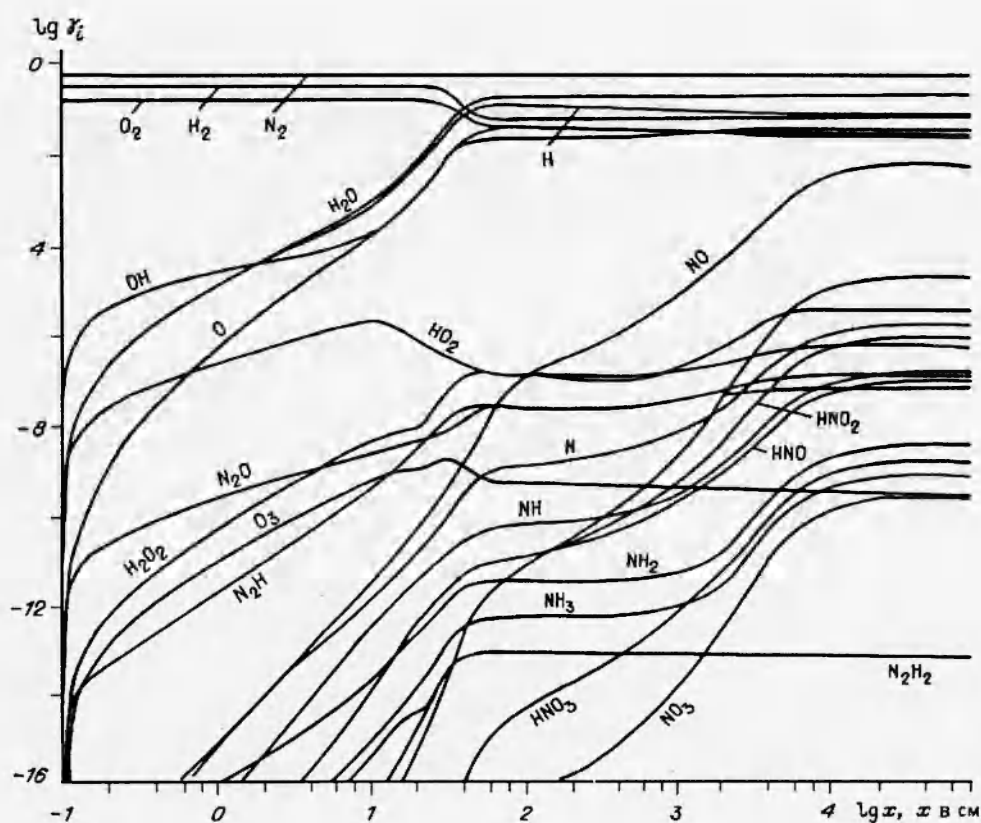


Рис. 3. Изменение концентраций компонентов за ударной волной с $M_0 = 10$ при горении смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3,76\text{N}_2$

и L_{comb} . Однако для смесей $\text{CH}_4 + \text{воздух}$ это уменьшение происходит значительно быстрее, чем для смеси $\text{H}_2 + \text{воздух}$. Поэтому уже при $M_0 \geq 12$ длина зоны горения для метановоздушных смесей существенно меньше, чем для смеси $\text{H}_2 + \text{воздух}$. Результаты расчета L_{ind} и L_{comb} для двух рассматриваемых смесей при различных значениях M_0 даны в табл. 3.

Изменение концентраций компонентов в реагирующей смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3,76\text{N}_2$ вдоль оси x при $M_0 = 10$ показано на рис. 3, а в смеси $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 8\text{N}_2$ — на рис. 4, а, б. Видно, что в обоих случаях равновесные значения концентраций всех азотсодержащих компонентов достигаются на значительно больших расстояниях (больше L_{comb}), чем других компонен-

Таблица 4

Вещество	E_i , г/кг			
	$M_0=10$		$M_c=14$	
	H_2 + воздух	CH_4 + воздух	H_2 + воздух	CH_4 + воздух
H_2O	$1,62 \cdot 10^2$	71,6	$1,17 \cdot 10^2$	49,1
O_2	37,4	30,7	31,3	33,9
H_2	6,37	2,0	7,22	2,48
ОН	31,7	15,7	38,7	20,4
Н	3,35	1,23	5,5	2,37
О	20,6	11,8	36,0	23,8
N_2	$7,75 \cdot 10^2$	$6,75 \cdot 10^2$	$7,3 \cdot 10^2$	$6,41 \cdot 10^2$
HO_2	$6,14 \cdot 10^{-3}$	$4,01 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$4,96 \cdot 10^{-3}$
H_2O_2	$9,79 \cdot 10^{-4}$	$4,87 \cdot 10^{-4}$	$1,19 \cdot 10^{-3}$	$6,14 \cdot 10^{-4}$
N	$1,21 \cdot 10^{-3}$	$6,15 \cdot 10^{-4}$	$3,45 \cdot 10^{-3}$	$2,26 \cdot 10^{-3}$
NO	8,89	7,07	11,4	9,49
NO_2	$4,84 \cdot 10^{-2}$	$4,74 \cdot 10^{-2}$	$6,48 \cdot 10^{-2}$	$6,40 \cdot 10^{-2}$
HNO_2	$2,20 \cdot 10^{-3}$	$2,85 \cdot 10^{-3}$	$2,35 \cdot 10^{-3}$	$2,83 \cdot 10^{-3}$
N_2O	$3,06 \cdot 10^{-4}$	$4,46 \cdot 10^{-4}$	$3,54 \cdot 10^{-4}$	$4,84 \cdot 10^{-4}$
NH	$1,07 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$2,46 \cdot 10^{-4}$	$1,36 \cdot 10^{-4}$
NH_2	$2,75 \cdot 10^{-6}$	$1,06 \cdot 10^{-6}$	$5,22 \cdot 10^{-6}$	$2,29 \cdot 10^{-5}$
NH_3	$6,86 \cdot 10^{-7}$	$2,27 \cdot 10^{-7}$	$8,70 \cdot 10^{-7}$	$3,03 \cdot 10^{-7}$
N_2H	$9,83 \cdot 10^{-5}$	$6,01 \cdot 10^{-5}$	$1,86 \cdot 10^{-4}$	$1,36 \cdot 10^{-4}$
N_2H_2	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$7,03 \cdot 10^{-11}$	$2,11 \cdot 10^{-10}$	$1,61 \cdot 10^{-10}$
N_2H_3	$1,26 \cdot 10^{-16}$	$8,67 \cdot 10^{-17}$	$2,83 \cdot 10^{-16}$	$2,23 \cdot 10^{-16}$
N_2H_4	$6,74 \cdot 10^{-18}$	$2,67 \cdot 10^{-18}$	$1,54 \cdot 10^{-17}$	$7,06 \cdot 10^{-18}$
HNO	$2,43 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-4}$	$3,79 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-4}$
O_3	$6,2 \cdot 10^{-7}$	$6,75 \cdot 10^{-7}$	$9,66 \cdot 10^{-7}$	$1,11 \cdot 10^{-6}$
HNO_3	$4,78 \cdot 10^{-6}$	$4,16 \cdot 10^{-6}$	$6,59 \cdot 10^{-6}$	$5,73 \cdot 10^{-6}$
NO_3	$7,31 \cdot 10^{-7}$	$1,21 \cdot 10^{-6}$	$8,39 \cdot 10^{-7}$	$1,25 \cdot 10^{-6}$
HNO_4	$6,04 \cdot 10^{-22}$	$5,49 \cdot 10^{-22}$	$1,56 \cdot 10^{-21}$	$1,53 \cdot 10^{-21}$

Хотя характеры зависимостей $\gamma_i(x)$ для двух рассматриваемых смесей существенно различаются (достаточно плавное изменение γ_i вдоль оси x для смеси $2H_2 + O_2 + 3,76N_2$ и резкое изменение концентраций во фронте горения для смеси $CH_4 + 2O_2 + 8N_2$), тем не менее равновесные значения концентраций азотсодержащих компонентов для этих смесей как при $M_0 = 10$, так и при $M_0 = 14$ отличаются незначительно. Это хорошо видно из табл. 4, где приведены индексы эмиссии E (количество данного компонента в граммах, приходящееся на 1 кг топлива) различных газов, образующихся при горении рассматриваемых смесей. Следует, однако, заметить, что эмиссия основных озоноразрушающих газов (NO , NO_2 , NO_3 , HNO_3), а также оксидов водорода OH , H_2O , H_2O_2 , HO_2 при горении смеси CH_4 + воздух меньше, а O_3 , N_2O и HNO_2 больше, чем при горении смеси H_2 + воздух. С увеличением M_0 эмиссия NO , NO_2 , NO_3 , HNO_3 , N_2O возрастает. Существенным образом изменяется при этом и поведение зависимостей $\gamma_i(x)$. Так, при горении смеси CH_4 + воздух с $M_0 = 14$ в зоне горения (так же, как и для газодинамических параметров) для большинства компонентов наблюдается максимум в распределениях $\gamma_i(x)$ с достаточно плавным последующим падением и выходом на равновесные значения. Однако для таких

компонентов, как Н, О, NO, HNO₂, HNO₃, максимума нет, так же как, впрочем, и для всех зависимостей $\gamma_i(x)$ при горении водородовоздушной смеси при том же значении M_0 .

В заключение сделаем несколько общих замечаний по полученным результатам. При детонационном горении за ударной волной длина зоны индукции в исследуемом диапазоне M_0 для водородовоздушных смесей существенно меньше, чем для метановоздушных смесей. В то же время длина зоны горения при $M_0 < 10$ меньше для смесей H₂+ воздух, а при $M_0 \geq 10$ — для смесей CH₄+ воздух. Конечные значения T для обеих смесей близки, а значения p , M могут различаться на 25 и 15 % соответственно (величина p больше, а M меньше для метановоздушных смесей). При больших значениях M_0 для обеих смесей в зоне горения процесс идет с поглощением тепла, но для метановоздушных смесей этот режим реализуется при более высоких M_0 . При одинаковых газодинамических параметрах эмиссия основных озоноразрушающих газов NO, NO₂, NO₃, HNO₃ выше для смесей H₂+ воздух.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-02-16114).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ostrander M. J., Hyde J. C., Young M. A., Kissinger R. O. Standing oblique detonation wave engine performance. New York, 1987. (Paper / AIAA; N 87-2002).
2. Takeno T., Uno T., Kotani Y. An experimental study of shock induced combustion of hydrogen // Acta Astronaut. 1979. V. 6, N 7-8. P. 891-915.
3. Drummond J. P., Rogers C. R., Evans J. S. Combustor modeling for scramjet engines // AGARD Conf. Proc. 1979. N 275. Paper 10-1.
4. Yip T. C. Ignition delay and characteristic reaction length in shock induced supersonic combustion. Washington, 1989. (Paper / AIAA; N 89-2567).
5. Даутов Н. Г., Старик А. М. К вопросу о выборе кинетической схемы при описании детонации в смеси H₂+ воздух за ударными волнами // Теплофизика высоких температур. 1993. Т. 31, № 2. С. 292-301.
6. Sloane T. M. Ignition and flame propagation modeling with an improved methane oxidation mechanism // Combust. Sci. Technol. 1989. V. 63, N 4-6. P. 287-313.
7. Frenklach M., Bormside D. E. Shock-wave ignition of CH₄(CH₄)/C₃H₈-O₂-Ar mixtures // Combust. Flame. 1984. V. 56, N 1. P. 1-27.
8. Tzang W., Hampson R. F. Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Pt I. Methane and related compounds // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1986. V. 15, N 3. P. 1087-1279.
9. 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.
10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник / Под ред. В. П. Глушко, Л. В. Гурвича, Г. А. Хачкурузова и др. М.: Изд-во АН СССР, 1962. Т. 1: Вычисление термодинамических свойств.
11. Baulch D. L., Cox R. A., Crutzen P. J., et al. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplemental I // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. V. 11, N 2. P. 327-496.

Поступила в редакцию 17/X 1994 г.,
в окончательном варианте — 10/II 1995 г.