

Chemical Kinetics in Air Flows in Nozzles

E.A. Nagnibeda, K.V. Papina

Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, 198504, Russia

papakurt@mail.ru

Abstract

Non-equilibrium flows of the 5-component air mixture $N_2/O_2/NO/N/O$ in nozzles are studied taking into account dissociation, recombination and exchange reactions. In the frame of the onetemperature description, variation of the gas temperature, velocity and air composition along a nozzle axis is studied numerically for different conditions in a reservoir. The influence of models for reaction rate coefficients and a nozzle profile on gas flow parameters is shown as well as the role of exchange reactions and recombination. The gas temperature and velocity calculated for 5-component air mixture are compared with ones found for binary mixtures N_2/N and O_2/O .

Keywords: nozzle flows, chemical kinetics, dissociation, recombination, exchange reactions.

УДК 533.6.011.8

Химическая релаксация в потоках воздуха в соплах

Е.А. Нагнибеда, К.В. Папина

Санкт-Петербургский государственный университет, Россия, Санкт-Петербург, 198504
rapakurt@mail.ru

Аннотация

Исследуются течения пятикомпонентного воздуха $N_2/O_2/NO/N/O$ в соплах с учетом неравновесных химических реакций диссоциации, рекомбинации, обмена атомами при возбуждении колебательных степеней свободы молекул. На основе однотемпературного описания численно изучено изменение состава смеси, температуры и скорости вдоль оси сопла при разных условиях в форкамере. Показано влияние моделей скорости химических реакций, реакций рекомбинации и обмена и формы сопла на параметры течения. Представлено сравнение температуры и скорости в потоках пятикомпонентного воздуха и бинарных смесей N_2/N и O_2/O .

Ключевые слова: течения в соплах, химическая кинетика, диссоциация, рекомбинация, обменные реакции.

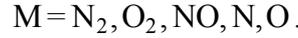
1. Введение

Исследование релаксационных процессов в расширяющихся реагирующих газовых смесях представляет значительный интерес в практических приложениях: при моделировании параметров течения на высокоэнтальпийных установках, в разрядах, при разработке газодинамических лазеров и реактивных двигателей, рассчитанных на полет с большими сверхзвуковыми скоростями. Течения двухкомпонентных смесей N_2/N , O_2/O в соплах широко изучены в литературе на основе разных моделей кинетики (см., например, [1–3]). Химическая и колебательная релаксация потоков воздуха в соплах на основе поуровневого описания исследована в работах [4–7]. Применение поуровневого подхода требует решения большого числа уравнений для заселенностей колебательных уровней молекул смеси. Для практических применений полезны упрощенные модели кинетики, основанные на многотемпературных и однотемпературных колебательных распределениях (см., например, [8]). В настоящей работе численно изучены течения термически равновесного пятикомпонентного воздуха в соплах на основе однотемпературной модели. Показано влияние химических реакций обмена и рекомбинации, моделей скорости реакций, формы сопла и условий в форкамере на параметры течения.

2. Система уравнений для макропараметров

Рассматриваются течения воздуха $N_2/O_2/NO/N/O$ в соплах с учетом реакций обмена, диссоциации и рекомбинации:





Предполагается, что времена релаксации поступательных и внутренних степеней свободы τ_{el} и τ_{int} значительно меньше характерного времени химических реакций τ_{react} , протекающих в газодинамическом временном масштабе θ :

$$\tau_{el} < \tau_{int} \ll \tau_{react} \sim \theta, \quad (6)$$

Такие условия характерны для высокопороговых или медленных химических реакций в термически равновесном газе.

В рамках данного подхода распределения молекул по скоростям и внутренним энергиям описываются распределениями Максвелла–Больцмана с общей температурой, и определяющими макропараметрами течения являются числовые плотности молекул и атомов n_{N_2} , n_{O_2} , n_{NO} , n_{N} , n_{O} , температура T и макроскопическая скорость \mathbf{v} [8, 9]. Замкнутая система уравнений для макропараметров содержит уравнения однотемпературной неравновесной химической кинетики, уравнения сохранения импульса и полной энергии. В предположении, что поток является стационарным и квазиодномерным, а газ невязким и нетеплопроводным, уравнения, описывающие течение рассматриваемой смеси в сопле, имеют вид (см., например, [8, 6]):

$$\frac{d}{dx}(n_c v S) = S(R_c^{2 \leftrightarrow 2} + R_c^{2 \leftrightarrow 3}), \quad c = \text{N}_2, \text{O}_2, \text{NO}, \text{N}, \text{O}, \quad (7)$$

$$\rho v \frac{dv}{dx} + \frac{dp}{dx} = 0, \quad (8)$$

$$Sv \frac{dE}{dx} + (p + E) \frac{d(Sv)}{dx} = 0, \quad (9)$$

где x – расстояние от критического сечения вдоль оси сопла; v – проекция скорости газа на ось x ; $S(x)$ – площадь сечения сопла; $R_c^{2 \leftrightarrow 2}$, $R_c^{2 \leftrightarrow 3}$ – релаксационные члены, описывающие реакции (1)–(5); $\rho = \sum_{c=\text{N}_2, \text{O}_2, \text{NO}, \text{N}, \text{O}} m_c n_c$ – плотность; m_c – масса частицы сорта c ; $p = nkT$ – давление; $n = \sum_{c=\text{N}_2, \text{O}_2, \text{NO}, \text{N}, \text{O}} n_c$; k – постоянная Больцмана; E – полная энергия единицы объема:

$$E = E_{tr} + E_{vibr} + E_{rot} + E_f.$$

Здесь $E_{tr} = \frac{3}{2} nkT$, $E_{vibr} = \sum_{c=\text{N}_2, \text{O}_2, \text{NO}} \frac{n_c}{Z_c^{vibr}} \sum_{i=0}^{l_c} \varepsilon_i^c \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c}{kT}\right)$, $E_{rot} = \sum_{c=\text{N}_2, \text{O}_2, \text{NO}} n_c kT$,

$E_f = \varepsilon_{\text{NO}} n_{\text{NO}} + \varepsilon_{\text{N}} n_{\text{N}} + \varepsilon_{\text{O}} n_{\text{O}}$ – поступательная, колебательная, вращательная энергии и энергия образования в расчете на единицу объема; Z_c^{vibr} – колебательная статистическая сумма; ε_i^c – колебательная энергия молекулы сорта c на i -м уровне; ε_c – энергия образования частицы сорта c . Колебательные спектры молекул рассчитывались на основе модели ангармонического осциллятора Морзе [10].

Релаксационные члены $R_c^{2 \leftrightarrow 2}$ и $R_c^{2 \leftrightarrow 3}$ в уравнениях (7) имеют вид [9]

$$R_{\text{N}_2}^{2 \leftrightarrow 2} = n_{\text{NO}} n_{\text{N}} k_{\text{NO} \rightarrow \text{N}_2}^{\text{N} \rightarrow \text{O}}(T) - n_{\text{N}_2} n_{\text{O}} k_{\text{N}_2 \rightarrow \text{NO}}^{\text{O} \rightarrow \text{N}}(T),$$

$$\begin{aligned}
 R_{O_2}^{2\leftrightarrow 2} &= n_{NO}n_O k_{NO\rightarrow O_2}^{O\rightarrow N}(T) - n_{O_2}n_N k_{O_2\rightarrow NO}^{N\rightarrow O}(T), \\
 R_{NO}^{2\leftrightarrow 2} &= -R_{N_2}^{2\leftrightarrow 2} - R_{O_2}^{2\leftrightarrow 2}, \\
 R_{N_2}^{2\leftrightarrow 3} &= \sum_{M=N_2, O_2, NO, N, O} n_M \left[n_N^2 k_{rec, N_2}^M(T) - n_{N_2} k_{N_2, diss}^M(T) \right], \\
 R_{O_2}^{2\leftrightarrow 3} &= \sum_{M=N_2, O_2, NO, N, O} n_M \left[n_O^2 k_{rec, O_2}^M(T) - n_{O_2} k_{O_2, diss}^M(T) \right], \\
 R_{NO}^{2\leftrightarrow 3} &= \sum_{M=N_2, O_2, NO, N, O} n_M \left[n_N n_O k_{rec, NO}^M(T) - n_{NO} k_{NO, diss}^M(T) \right], \\
 R_{N}^{2\leftrightarrow 2} &= -R_{N_2}^{2\leftrightarrow 2} + R_{O_2}^{2\leftrightarrow 2}, & R_{N}^{2\leftrightarrow 3} &= -2R_{N_2}^{2\leftrightarrow 3} - R_{O_2}^{2\leftrightarrow 3}, \\
 R_{O}^{2\leftrightarrow 2} &= -R_{O_2}^{2\leftrightarrow 2} + R_{N_2}^{2\leftrightarrow 2}, & R_{O}^{2\leftrightarrow 3} &= -2R_{O_2}^{2\leftrightarrow 3} - R_{N_2}^{2\leftrightarrow 3}.
 \end{aligned} \tag{10}$$

Здесь $k_{c\rightarrow c'}^{d\rightarrow d'}(T)$ – коэффициенты скорости обменных реакций (1) и (2) (при столкновении частиц сортов c и d с образованием частиц сортов c' и d'); $k_{c, diss}^M(T)$ – коэффициенты скорости диссоциации молекул сорта c ($c = N_2, O_2, NO$) при столкновении с частицей M ; $k_{rec, c}^M(T)$ – коэффициенты скорости рекомбинации атомов с образованием молекулы сорта c .

3. Коэффициенты скорости реакций

Коэффициенты скорости химических реакций в термически равновесном газе описываются законом Аррениуса (см., например, [11]):

$$k_{c, eq}^M(T) = A_M T^n \exp\left(-\frac{E_\alpha}{kT}\right), \tag{11}$$

где E_α – энергия активации реакции; A_M, n – постоянные величины. В настоящей работе коэффициенты скорости прямых обменных реакций и диссоциации были рассчитаны с учетом значений величин E_α, A_M, n , рекомендованных для реакций в воздухе на основе экспериментальных данных [12] (табл.1) и траекторных расчетов динамики столкновений [13] (табл.2), а также на основе аппроксимационных соотношений, приведенных в [14] (табл.3). Коэффициенты скорости обратных обменных реакций и рекомбинации вычислялись с помощью соотношений, следующих из закона действующих масс [9].

Таблица 1

Параметры в формуле Аррениуса [12]

Реакция	$A_M, \text{ м/с}$	$E_\alpha \times 10^{-19}, \text{ Дж}$	n
$N_2 + O \rightarrow NO + N$	1.23×10^{-18}	5.24	0.5
$O_2 + N \rightarrow NO + O$	4.98×10^{-19}	2.69	0.5
$N_2 + M \rightarrow N + N + M$	4.15×10^{-11}	15.67	- 1.0
$O_2 + M \rightarrow O + O + M$	1.51×10^{-11}	8.19	- 1.0
$NO + M \rightarrow N + O + M$	6.81×10^{-12}	10.4	- 1.0

Таблица 2

Параметры в формуле Аррениуса [13]

Реакция	A_M , м/с	$E_\alpha \times 10^{-19}$, Дж	n
$N_2 + O \rightarrow NO + N$	0.8×10^{-16}	5.175	0
$O_2 + N \rightarrow NO + O$	4.0×10^{-15}	0.2	-0.39
$N_2 + N_2 \rightarrow N + N + N_2$	4.1×10^{-12}	15.67	-0.62
$N_2 + O_2 \rightarrow N + N + O_2$	1.5×10^{-11}	15.67	-0.68
$N_2 + NO \rightarrow N + N + NO$	1.5×10^{-11}	15.67	-0.68
$N_2 + N \rightarrow N + N + N$	1.0×10^{-11}	15.67	-0.68
$N_2 + O \rightarrow N + N + O$	4.0×10^{-12}	15.67	-0.54
$O_2 + N_2 \rightarrow O + O + N_2$	1.3×10^{-10}	8.197	-1.0
$O_2 + O_2 \rightarrow O + O + O_2$	5.33×10^{-11}	8.197	-1.0
$O_2 + NO \rightarrow O + O + NO$	1.1×10^{-10}	8.197	-1.0
$O_2 + N \rightarrow O + O + N$	1.0×10^{-10}	8.197	-1.0
$O_2 + O \rightarrow O + O + O$	1.5×10^{-10}	8.197	-1.05
$NO + N_2 \rightarrow N + O + N_2$	1.5×10^{-10}	10.43	-1.0
$NO + O_2 \rightarrow N + O + O_2$	2.0×10^{-10}	10.43	-1.0
$NO + NO \rightarrow N + O + NO$	1.0×10^{-10}	10.43	-1.0
$NO + N \rightarrow N + O + N$	4.0×10^{-10}	10.43	-1.1
$NO + O \rightarrow N + O + O$	4.0×10^{-10}	10.43	-1.1

Таблица 3

Аппроксимационные соотношения равновесных коэффициентов скорости реакций [14]

Реакция	k , м ³ /с	T , К
$N_2 + O \rightarrow NO + N$	$k = 3 \times 10^{-16} \exp\left(-\frac{38370}{T}\right)$	$(2 \div 5) \times 10^3$
$O_2 + N \rightarrow NO + O$	$k = 3.2 \times 10^{-18} \left(\frac{T}{300}\right) \exp\left(-\frac{3150}{T}\right)$	$300 \div 3000$
$N_2 + M \rightarrow N + N + M$	$k_{N_2} = 5.4 \times 10^{-14} \left[1 - \exp\left(-\frac{3354}{T}\right)\right] \exp\left(-\frac{113200}{T}\right)$ $k_{O_2} = k_{NO} = k_{N_2}$, $k_O = k_N = 6.6 k_{N_2}$	$300 \div 1.5 \times 10^4$
$O_2 + M \rightarrow O + O + M$	$k_{N_2} = 6.1 \times 10^{-15} \left[1 - \exp\left(-\frac{2240}{T}\right)\right] \exp\left(-\frac{59380}{T}\right)$ $k_{O_2} = 5.9 k_{N_2}$, $k_O = 21 k_{N_2}$, $k_N = k_{NO} = k_{N_2}$	$300 \div 10^4$
$NO + M \rightarrow N + O + M$	$k_{N_2} = 8.7 \times 10^{-15} \exp\left(-\frac{75994}{T}\right)$, $k_{O_2} = k_{N_2}$ $k_O = k_N = k_{NO} = 20 k_{N_2}$	$(4 \div 7.5) \times 10^3$

Продолжение таблицы 3

$\text{NO} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	$k = 1.8 \times 10^{-17} \left(\frac{T}{300} \right)^{0.5}$	200 ÷ 4000
$\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}$	$k = 7.5 \times 10^{-18} \left(\frac{T}{300} \right) \exp \left(-\frac{19500}{T} \right)$	$(1 \div 3) \times 10^3$
Реакция	$k, \text{м}^6/\text{с}$	$T, \text{К}$
$\text{N} + \text{N} + \text{M} \rightarrow \text{N}_2 + \text{M}$	$k_{\text{N}_2} = 1.9 \times 10^{-45}$	600 ÷ 6300
	$k_{\text{O}_2} = 1.8 \times 10^{-45} \exp \left(-\frac{435}{T} \right), k_{\text{NO}} = k_{\text{O}_2},$ $k_{\text{O}} = k_{\text{N}} = 3k_{\text{O}_2}$	290 ÷ 400
$\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	$k_{\text{N}_2} = 10^{-45} \exp \left(-\frac{300}{T} \right)^{0.41}$	500 ÷ 4000
	$k_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-45} \exp \left(\frac{300}{T} \right)^{0.41}$ $k_{\text{N}} = 0.8k_{\text{O}_2}, k_{\text{O}} = 3.6k_{\text{O}_2}, k_{\text{NO}} = 0.17k_{\text{O}_2}$	290 ÷ 4000
$\text{N} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{NO} + \text{M}$	$k_{\text{N}_2} = 10^{-44} \left(\frac{300}{T} \right)^{0.5}, k_{\text{N}} = 1.8 \times 10^{-43} \left(\frac{300}{T} \right)$ $k_{\text{O}_2} = k_{\text{N}_2}, k_{\text{O}} = k_{\text{NO}} = k_{\text{N}}$	200 ÷ 4000

На рис. 1, *a, b* представлена температурная зависимость коэффициентов скорости реакций, вычисленных с учетом параметров, приведенных в [13].

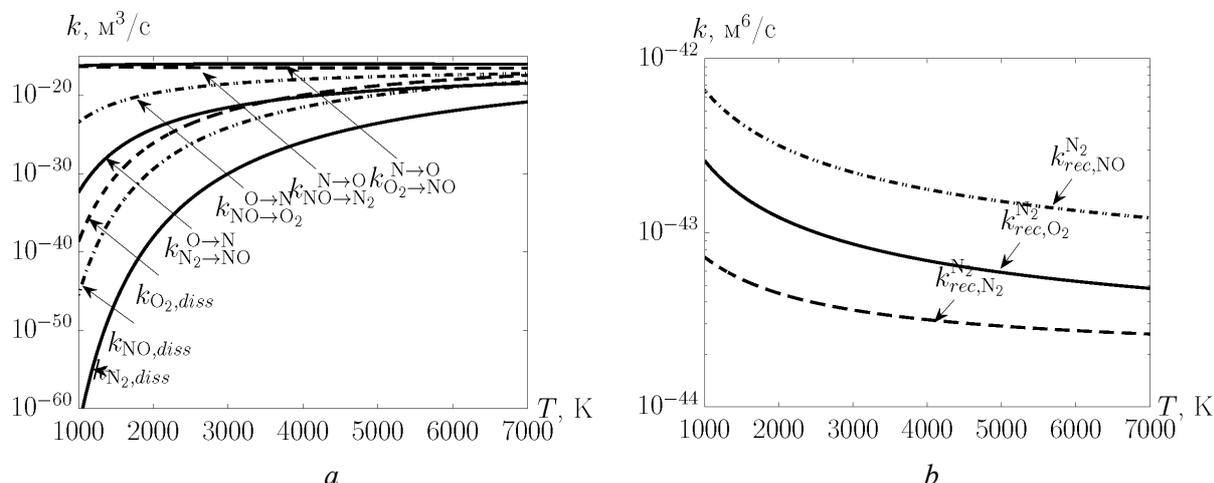


Рис. 1. Коэффициенты скорости обменных реакций, диссоциации (*a*) и рекомбинации (*b*) в зависимости от температуры

С ростом температуры увеличиваются коэффициенты скорости обменных реакций и диссоциации (рис. 1, *a*), при этом коэффициенты скорости обменных реакций заметно превышают коэффициенты скорости диссоциации, наибольшую величину имеет коэффициент $k_{\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}}^{\text{N} \rightarrow \text{O}}$, а наименьшую $k_{\text{N}_2, \text{diss}}^{\text{M}}$. Также следует отметить, что реакция (1) протекает значительно активнее в обратном направлении, чем в прямом. С увеличением температуры различие между коэффициентами уменьшается. Коэффициенты скорости рекомбинации (рис. 1, *b*) по величине оказываются значительно меньше, чем коэффициенты скорости диссоциации и

обмена. Как известно (см., например, [8, 14]), роль рекомбинации возрастает с уменьшением температуры, что также видно на рис. 1, *b*.

На рис. 2, *a, b, c, d* показано сравнение коэффициентов $k_{N_2 \rightarrow NO}^{O \rightarrow N}$, $k_{O_2, diss}^M$, k_{rec, N_2}^M , $k_{rec, NO}^M$, рассчитанных при учете значений параметров в законе Аррениуса, приведенных в [12, 13] и формул [14]. Расчеты коэффициентов скорости прямой реакции (2) и диссоциации молекул азота (3) показали, что все три модели дают близкие значения. Для реакции $N_2 + O \rightarrow NO + N$ (рис. 2, *a*) и рекомбинации молекул O_2 (рис. 2, *b*) и NO (рис. 2, *d*) на основе данных [12] и [14] получаем относительно близкие значения коэффициентов скорости (различие в результатах не превышает 7%), а данные [13] приводят к завышению результатов до 10%. Рекомбинация N_2 протекает наиболее быстро при использовании параметров [14] (рис. 2, *c*).

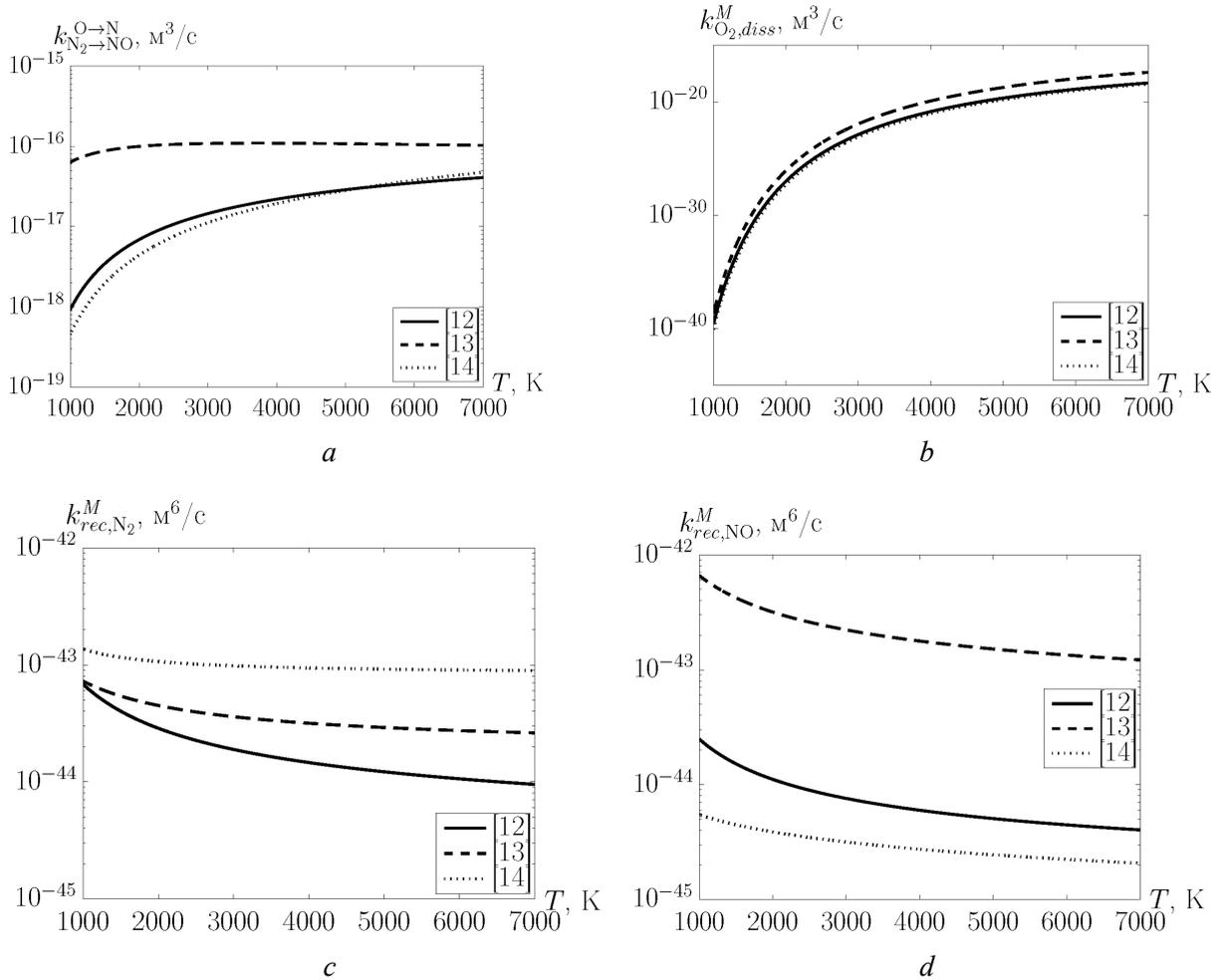


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициентов скорости реакций $k_{N_2 \rightarrow NO}^{O \rightarrow N}$ (*a*), $k_{O_2, diss}^M$ (*b*), k_{rec, N_2}^M (*c*), $k_{rec, NO}^M$ (*d*)

4. Результаты

Система уравнений (7)–(9) численно интегрировалась в расширяющейся части сопла, начиная с точки сразу за критическим сечением. В сужающейся части сопла течение считается равновесным. В критическом сечении задавались следующие условия: $T^* = 5000, 7000$ К ($T^0 = 5710.6, 7983.45$ К), $p^* = 1, 10, 100$ atm ($p^0 = 1.82, 18.2, 182$ atm). Предполагая, что величина $\kappa = C_p/C_v$ меняется слабо в равновесной области и может считаться постоянной от резервуара до критического сечения ($\kappa^* = \kappa^0$), значения температуры T^0 и давления p^0 в форкамере связаны соотношениями

$$\frac{T^*}{T^0} = \frac{2}{k^* + 1}, \quad \frac{p^*}{p^0} = \left(\frac{2}{k^* + 1} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa - 1}}$$

Были рассмотрены три формы сопел:

- 1) коническое сопло $r(x) = r^* + x \operatorname{tg} \alpha$, $r^* = 1$ мм, $\alpha = 21^\circ$;
- 2) гиперболическое сопло $r(x) = r^* \left(1 + x^2 \left(\frac{\operatorname{tg} \alpha}{r^*} \right)^2 \right)^{1/2}$ (см. [1]);
- 3) сопло F4, расширяющаяся часть которого описывается функцией

$$r(x) = 0.3599 - 0.2277 \exp(-0.1884x^2) - \frac{0.0184}{x^2 + 0.1447} \quad (\text{см. [3, 4]}).$$

Безразмерные площади и профили сопел показаны на рис. 3, *a, b*.

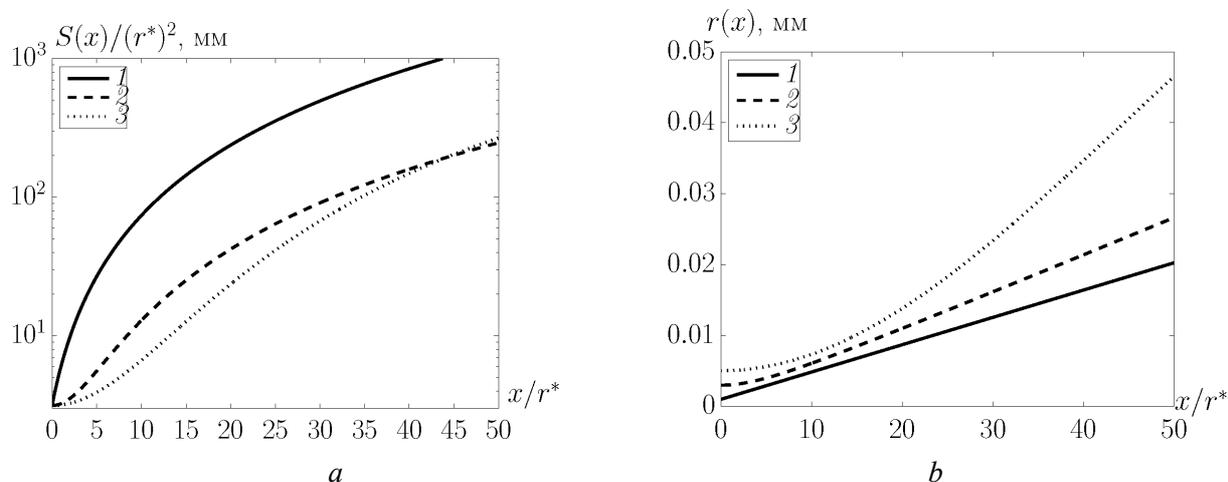


Рис. 3. Безразмерные площади (*a*) и профили (*b*) сопел: 1 – коническое, 2 – гиперболическое, 3 – F4

В расчетах при моделировании использовался неявный метод Гира [15], построенный на формулах обратного дифференцирования (BDF) и дающий высокую точность и вычислительную эффективность. Результаты расчетов представлены на рис. 4–9. Сначала рассмотрим результаты, полученные для течений воздуха в коническом сопле.

4.1. Влияние моделей скорости реакций (1) – (5) на макропараметры потока

На рис. 4, *a, b, c* показано изменение температуры и числовых плотностей молекул азота и кислорода вдоль оси сопла, рассчитанных с учетом разных моделей реакций: параметров в законе Аррениуса, рекомендованных в [12, 13] и соотношений [14]. Расчеты с учетом данных [12], [14] приводят к близким значениям температуры (рис. 4*a*), различие результатов не превышает 1.6%. Использование параметров [13] приводит к более резкому убыванию температуры, чем учет моделей [12] и [14], однако различие значений T не превосходит 14%. На рис. 4, *a, b* изображено влияние выбора параметров в формуле Аррениуса на изменения числовых плотностей. Как показано на рис. 2, *a, b*, коэффициент $k_{N_2 \rightarrow NO}^{O \rightarrow N}$ имеет наибольшие значения при учете данных [13], а различие между коэффициентами $k_{N_2, diss}^M$ и k_{rec, N_2}^M найденными на основе различных моделей, уменьшается с убыванием температуры. Вследствие этого числовая плотность молекул N_2 убывает быстрее при использовании параметров [13]. Наибольшее различие между значениями n_c/n наблюдается при использовании данных [12]

и [13] и не превосходит 2.3 % для молекул N_2 и 13 % для молекул O_2 . В целом можно отметить, что рассмотренные модели приводят к близким значениям параметров течений воздуха в соплах.

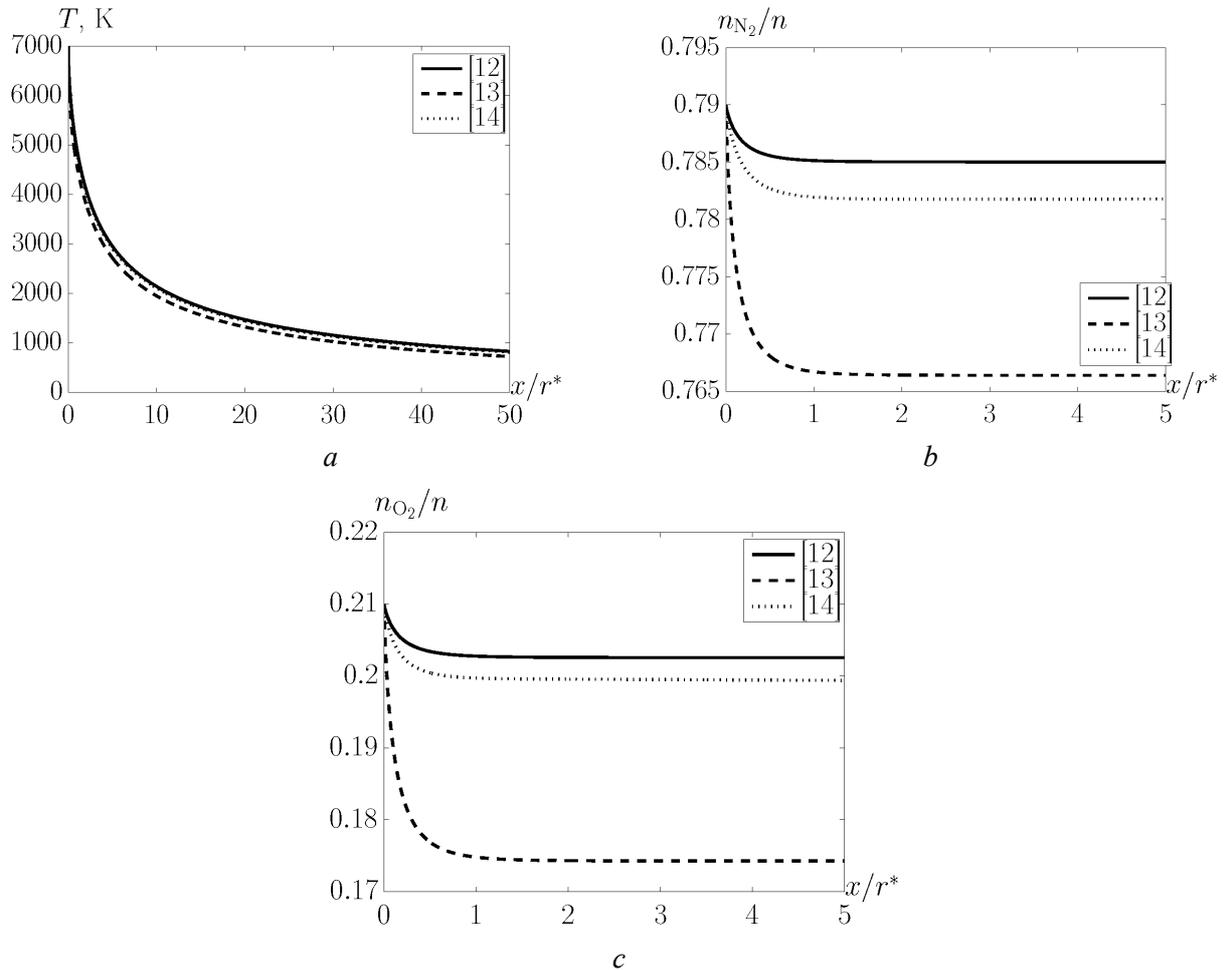


Рис. 4. Изменение T (a), n_{N_2}/n (b), n_{O_2}/n (c) вдоль оси сопла с учетом разных представлений коэффициентов скорости реакций обмена и диссоциации, $p^* = 1 \text{ atm}$, $T^* = 7000 \text{ K}$

4.2. Роль разных реакций в процессе химической релаксации в соплах

Влияние химических реакций на изменение состава воздуха и температуры вдоль оси сопла показано на рис. 5, *a, b, c, d*. Расчеты выполнены в трех случаях: с учетом всех реакций (а); без учета рекомбинации (б); без учета обменных реакций (в). Числовые плотности молекул (рис. 5, *a, b*) в отсутствие рекомбинации (случай б) оказываются меньше по величине, чем в случаях а и в. В отсутствие обменных реакций быстро замораживаются все числовые плотности. Особенно это заметно для плотности n_{N_2}/n , так как в этом случае отсутствуют прямая реакция (1) и обратная реакция (2). Без обменных реакций плотность молекул NO имеет гораздо меньшую величину, чем в случае полной системы реакций, так как в этом случае они образуются только в результате рекомбинации.

Выполненные расчеты показали, что реакции обмена влияют на температуру газа сильнее, чем рекомбинация, особенно это проявляется вблизи критического сечения. Далее, с понижением температуры основную роль начинает играть рекомбинация. На выходе из сопла различие в значениях T при учете всех реакций и без учета рекомбинации достигает 30 %.

На рис. 5, *d* показано влияние прямых и обратных реакций обмена (1), (2) на изменение температуры газа при удалении от критического сечения. Видно, что расчеты без учета прямых (эндотермических) реакций обмена приводят к завышенным значениям температуры, а

без учета обратных (экзотермических) обменных реакций – к заниженным значениям T по сравнению с учетом всех реакций.

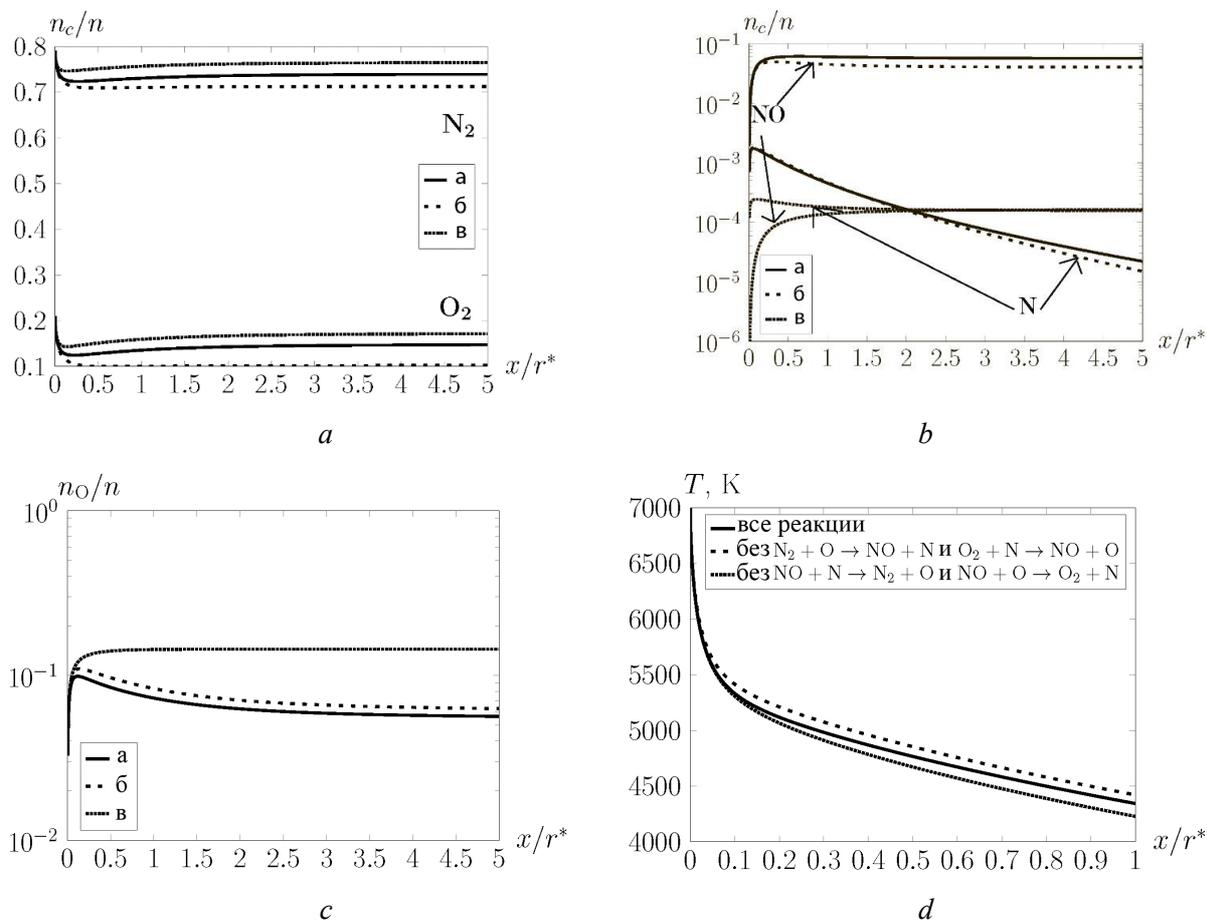


Рис. 5. Влияние рекомбинации и реакций обмена на числовые плотности смеси (a, b, c) и температуру газа (d), $p^* = 100 \text{ atm}$, $T^* = 7000 \text{ K}$: а – все реакции, б – без рекомбинации, в – без обменных реакций

4.3. Сравнение макропараметров в воздухе и в бинарных смесях

Ниже приводится сравнение результатов, полученных для течений в соплах пятикомпонентного воздуха и бинарных смесей N_2/N и O_2/O (рис. 6, a, b).

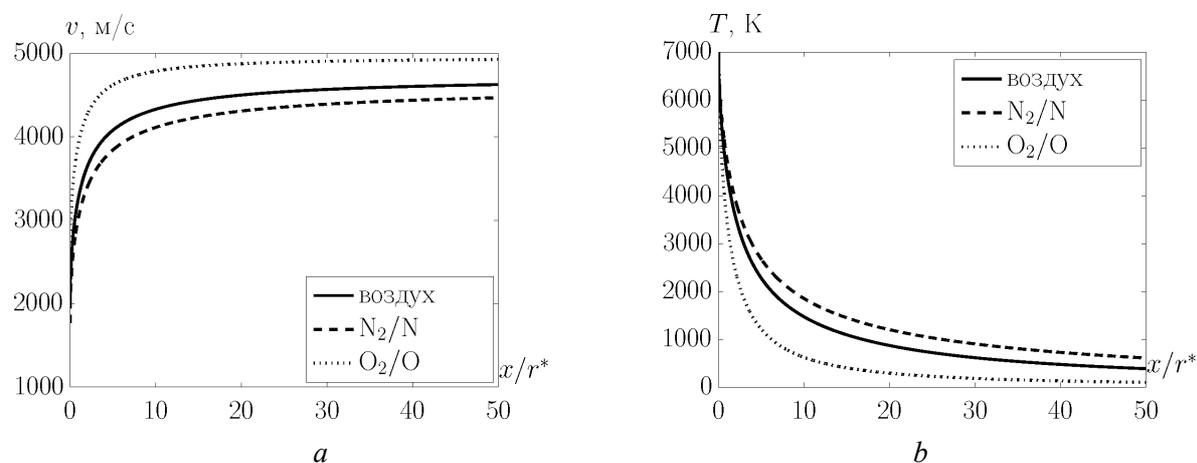


Рис. 6. Изменение скорости (a) и температуры (b) газа вдоль оси сопла $p^* = 1 \text{ atm}$, $T^* = 7000 \text{ K}$

Это связано с активной диссоциацией кислорода и значительным ее влиянием на параметры течения. Максимальное различие между значениями скорости потока в воздухе и в бинарных смесях достигает 38 %, а между значениями температуры 74 %.

4.4. Зависимость макропараметров от условий в критическом сечении

Влияние условий в критическом сечении на изменение температуры и скорости потока показано на рис.7*a, b*. При высокой температуре в критическом сечении $T^* = 7000$ К (случаи 3, 4) увеличение начального давления от $p^* = 1$ атм до $p^* = 100$ атм приводит к более резкому падению температуры и уменьшению скорости, чем при $T^* = 5000$ К (случаи 1, 2). Различия между значениями температуры для случаев 3 и 4 достигает 18 % и 7 % для случаев 1, 2.

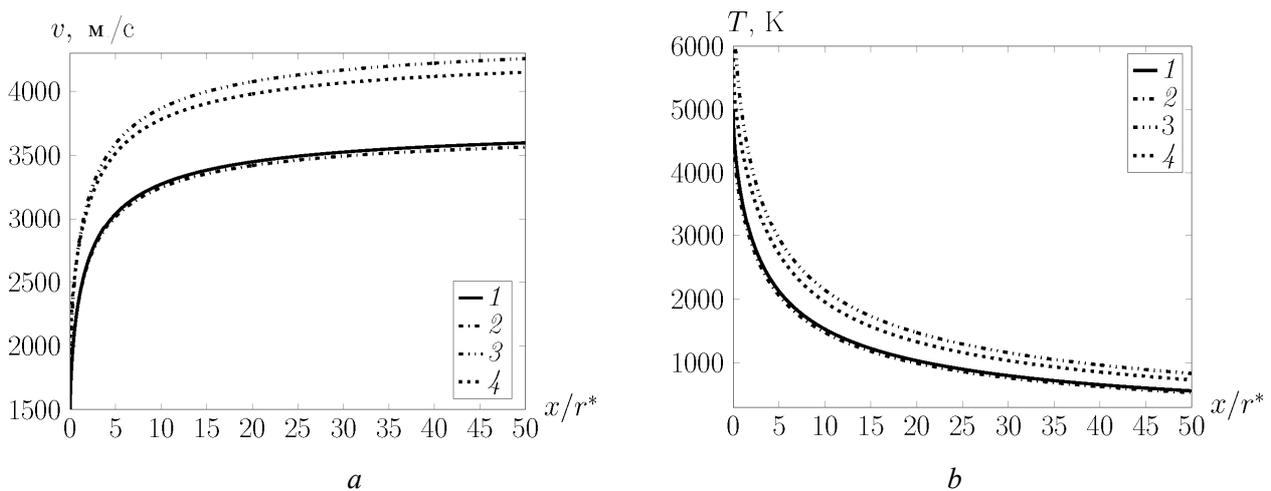


Рис. 7. Изменение скорости (*a*) и температуры (*b*) вдоль оси сопла при различных условиях в критическом сечении: 1 – $p^* = 1$ атм, $T^* = 5000$ К, 2 – $p^* = 100$ атм, $T^* = 5000$ К, 3 – $p^* = 1$ атм, $T^* = 7000$ К, 4 – $p^* = 100$ атм, $T^* = 7000$ К

Рис. 8, *a, b, c, d* показывает изменение состава воздуха в зависимости от p^* при $T^* = 7000$ К. Немонотонность изменения числовых плотностей молекул кислорода и азота вдоль оси сопла (рис. 8, *a, b*) объясняется их уменьшением вблизи критического сечения в результате диссоциации, а затем увеличением за счет обратных реакций обмена и рекомбинацией, роль которой возрастает с падением температуры. Числовая плотность O_2 уменьшается быстрее, чем плотность N_2 , из-за большей скорости диссоциации (см. рис. 1, *a*).

При большем начальном давлении реакции происходят активнее, и значения числовых плотностей замораживаются позднее. Скорость прямой и обратной реакций, в которых связываются атомы азота, остается достаточно большой во всем диапазоне температур, и замораживание n_N/n практически не происходит (рис. 8, *d*).

4.5. Результаты, полученные для других форм сопел

Расчеты течений воздуха в соплах трех видов (см. рис. 3) показали, что форма сопла сильно влияет на характер химических реакций и изменение макропараметров. Сравнение результатов, полученных в соплах разной формы, представлено на рис. 9, *a, b, c, d*.

Различия в поведении температур (рис. 9, *a*) заметно уже на малых расстояниях от критического сечения. В коническом сопле 1 температура убывает наиболее резко, что объясняется более сильным расширением течения в этом сопле. Значения макропараметров при $x/r^* = 50$ в соплах 2 и 3 практически совпадают (см. табл. 4). Числовые плотности молекул (рис. 9, *b, c*) в сопле 1 меняются слабее и замораживаются быстрее, чем в соплах 2 и 3.

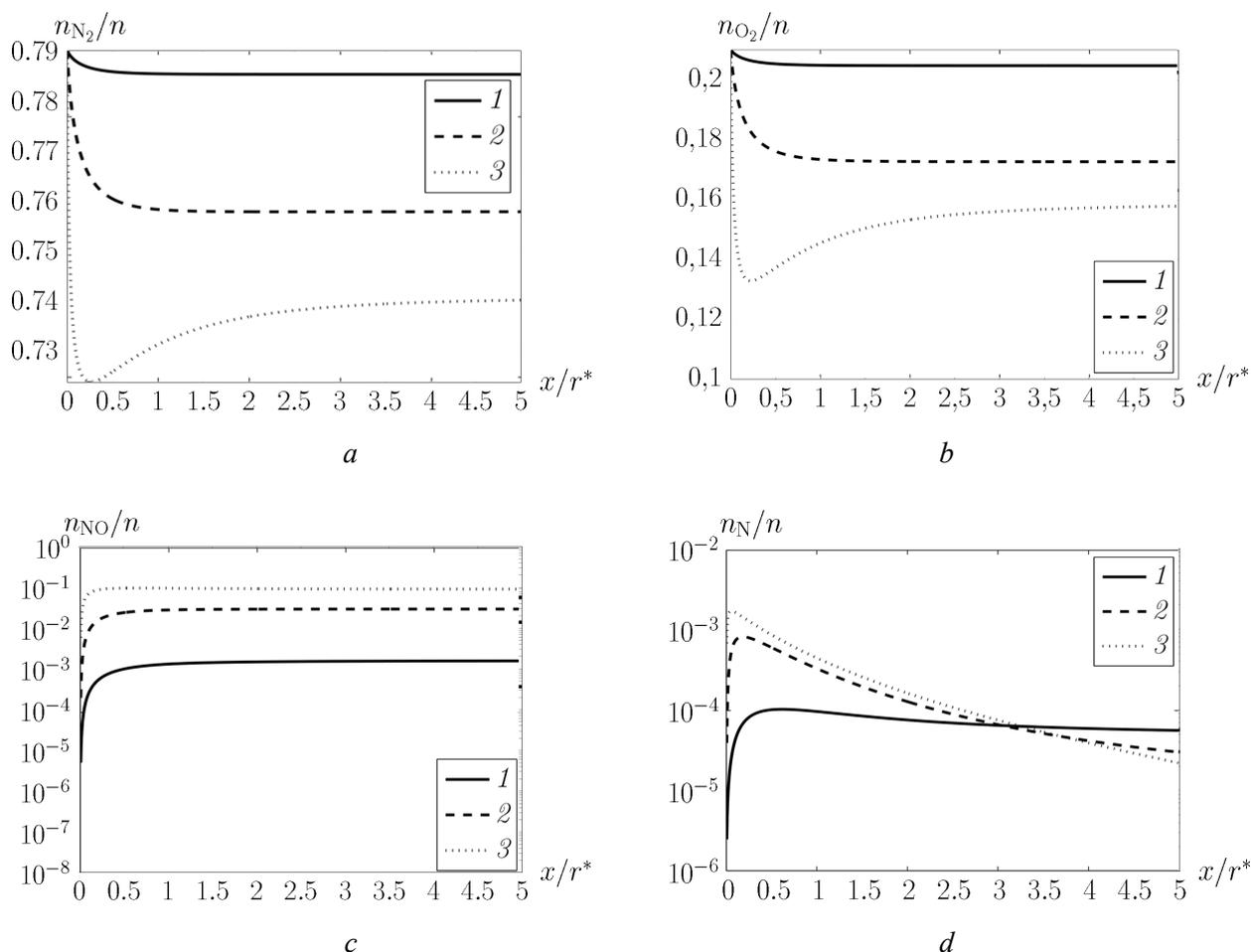


Рис. 8. Изменение числовых плотностей n_{N_2}/n (a), n_{O_2}/n (b), n_{NO}/n (c), n_{N}/n (d) при $T^* = 7000$ К: $1 - p^* = 1$ atm, $2 - p^* = 10$ atm, $3 - p^* = 100$ atm

Сильное расширение потока в коническом сопле обуславливает наиболее резкое падение температуры, и вследствие этого химические реакции протекают менее активно, чем в гиперболическом сопле и сопле F4. Наибольшее изменение числовых плотностей молекул получено в сопле 3, в котором температура газа оказывается самой высокой, и химические реакции протекают быстрее.

5. Заключение

Воздух рассматривался как пятикомпонентная смесь, учитывались реакции диссоциации, рекомбинации и обмена. На основе полученных результатов показана роль разных реакций в химической релаксации смеси, даны оценки влияния моделей скорости химических реакций и условий в форкамере на изменение параметров потока вдоль оси сопла. Проведено сравнение результатов, полученных при рассмотрении течений воздуха в соплах с разными профилями. Сравнение результатов, полученных для потоков воздуха и бинарных смесей, показали недооценку температуры и переоценку скорости в потоках бинарной смеси O_2/O и противоположный эффект для смеси N_2/N по сравнению с результатами, полученными для пятикомпонентной смеси.

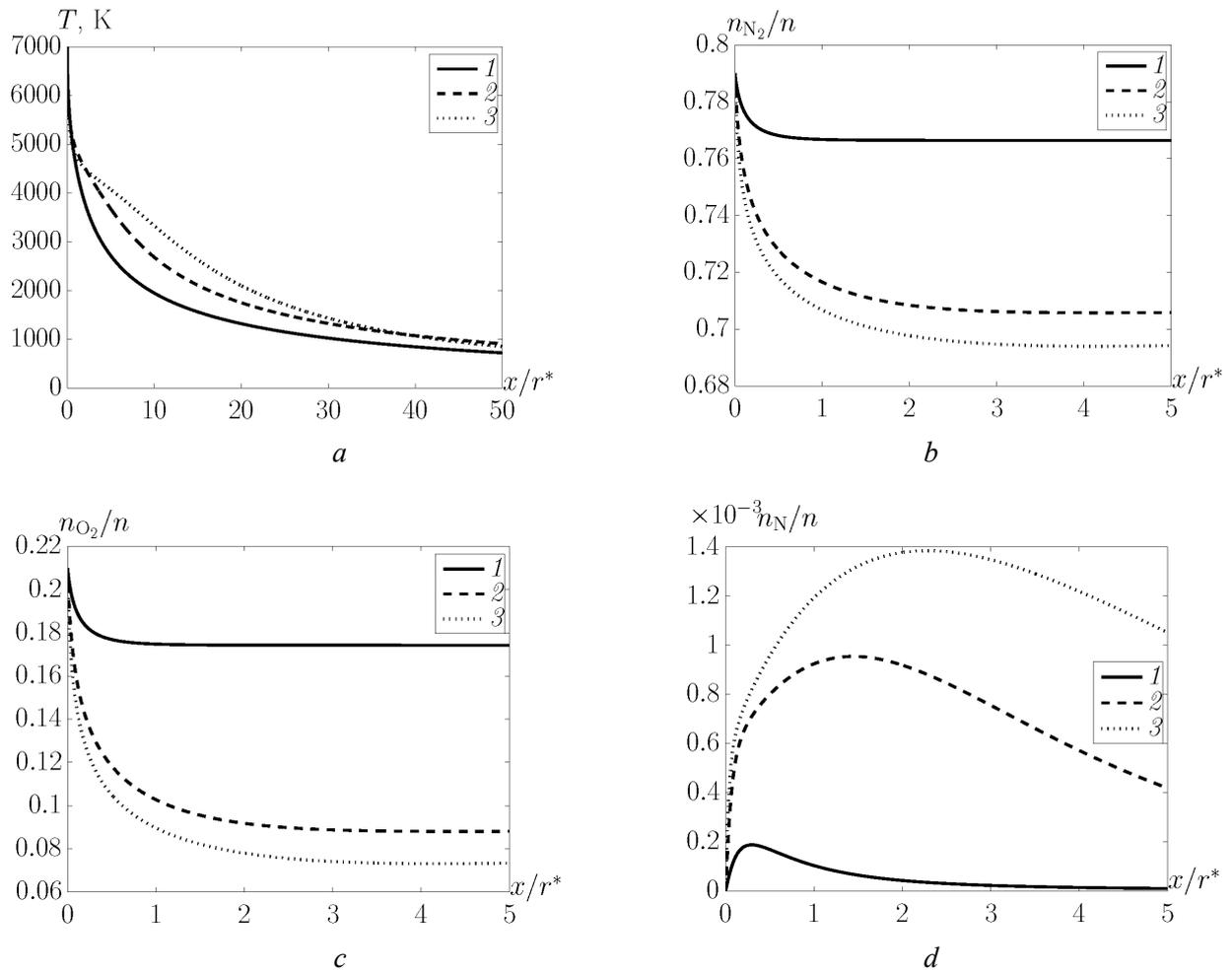


Рис. 9. Изменение температуры (a) и числовых плотностей n_{N_2}/n (b), n_{O_2}/n (c), n_N/n (d) в соплах разной формы при $p^* = 1 \text{ atm}$, $T^* = 7000 \text{ K}$: 1 – коническое сопло, 2 – гиперболическое сопло, 3 – F4

Таблица 4

Параметры газа при $x/r^* = 50$; разные профили сопел

		$T, \text{ K}$	n_{N_2}/n	n_{O_2}/n	n_{NO}/n	n_N/n	n_O/n
Коническое (1)	$p^* = 1 \text{ atm}$, $T^* = 5000 \text{ K}$	555.6	0.788	0.2	2.2×10^{-5}	8.6×10^{-10}	0.0048
	$p^* = 100 \text{ atm}$, $T^* = 5000 \text{ K}$	528.5	0.78	0.2	0.0114	6.3×10^{-16}	0.006
	$p^* = 1 \text{ atm}$, $T^* = 7000 \text{ K}$	829.5	0.77	0.17	0.0014	2.7×10^{-6}	0.057
	$p^* = 100 \text{ atm}$, $T^* = 7000 \text{ K}$	728.7	0.75	0.16	0.06	3.1×10^{-11}	0.03
Гиперболическое (2)	$p^* = 1 \text{ atm}$, $T^* = 7000 \text{ K}$	910	0.7	0.088	0.024	4.9×10^{-7}	0.18
F4 (3)	$p^* = 1 \text{ atm}$, $T^* = 7000 \text{ K}$	851.2	0.69	0.079	0.03	2.4×10^{-7}	0.19

Работа выполнена при поддержке СПбГУ (проект № 6.37.163.2014) и РФФИ (грант № 15-01-02373).

Литература

1. Shizgal B.D., Lordet. F. Vibrational nonequilibrium in a supersonic expansion with reactions. Application to O_2/O // Chem. Phys. 1996. Vol. 104, №. 10. Pp. 3579–3597.
2. Capitelli M., Colonna G., Giordano D., Kustova E.V., Nagnibeda E.A., Tuttafesta M. The influence of state-to-state kinetics on transport properties in a nozzle flow // Мат. моделирование. 1999. Т. 11. № 3. С. 45–59.
3. Kustova E.V., Nagnibeda E.A., Alexandrova T.Yu. et al. On the non-equilibrium kinetics and heat transfer in nozzle flows // Chem. Phys. 2002. Vol. 276. № 2. Pp. 139–154.
4. Colonna G. et al. Non-Arrhenius NO formation rate in one-dimensional nozzle airflow // Journal of thermophysics and heat transfer. – 1999. – Т. 13. – №. 3. – С. 372–375.
5. Bazilevich S.S, Sinitsyn K.A., Nagnibeda E.A. Non-equilibrium Flows of Reacting Air Components in Nozzles // AIP Conference Proceedings, 2009. Vol. 1084, № 1. Pp. 843–848.
6. Colonna G., Tuttafesta M., Giordano D. Numerical methods to solve Euler equations in one-dimensional steady nozzle flow // Computer physics communications. 2001. VI dissool. 138. –№ 3. Pp. 213–221.
7. Colonna G., Pietanza L. D., Capitelli M. Macroscopic kinetic model for air in nozzle flow // 28th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics 2012. – AIP Publishing, 2012. – Т. 1501. – № 1. – С. 1071–1077.
8. Агафонов В.П., Вертушкин В.К., Гладков А.А., Полянский О.Ю. Неравновесные физико-химические процессы в аэродинамике / Под ред. Г.И. Майкапара. М.: Машиностроение, 1972. 344 с.
9. Нагнибеда Е.А., Кустова Е.В. Кинетическая теория процессов переноса и релаксации в потоках неравновесных реагирующих газов/ СПб.: Изд-во С.-Петербургского университета, 2003, 270 с.
10. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. М.: ИЛ, 1949. 403 с.
11. Физико-химические процессы в газовой динамике / под ред. Черного Г.Г. и Лосева С.А. / М.: Изд-во МГУ 1995. Т. 1., 2002. Т. 2.
12. International Workshop on Radiation of High Temperature Gases in Atmospheric Entry. Part II // 30 Sep. – 10 Oct. 2004. Porquerolles, France.
13. Scanlon T.J. et al. Open source DSMC chemistry modelling for hypersonic flows. // AIAA Journal. 2014.
14. Capitelli, M., Ferreira, C. M., Gordiets, B. F., Osipov, A. I. Plasma kinetics in atmospheric gases. // Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2000. Vol. 31. P. 302.
15. Мудров А.Е. Численные методы для ПЭВМ на языках бейсик, фортран и паскаль. Томск МПРАСКО, 1991. С. 272.

Статья поступила в редакцию 28 ноября 2016 г.