

НЕРАВНОВЕСНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В УДАРНОМ СЛОЕ ПРИ ОБТЕКАНИИ СФЕРЫ СМЕСЬЮ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА, АЗОТА И АРГОНА

В. П. СТУЛОВ, Л. И. ТУРЧАК (Москва)

Знание распределения концентраций различных компонент в ударном слое необходимо, например, для определения радиационного нагрева тела, а также для выяснения ряда других вопросов. Ниже приводятся результаты расчетов сверхзвукового обтекания сферы смесью углекислого газа, азота и аргона. Рассмотрена кинетика образования сильно излучающей компоненты CN.

I. Физико-химическая модель газовой смеси. Задача сверхзвукового обтекания затупленных тел смесью газов CO_2 , N_2 , Ar решается в рамках динамики идеального газа. Требуется определить распределение параметров течения и состава газа в ударном слое между отошедшей ударной волной и поверхностью тела. Постановка задачи в случае воздуха изложена в работе [1]. Решение получено методом работы [2].

Здесь рассматривается физико-химическая модель смеси $\text{CO}_2 - \text{N}_2 - \text{Ar}$, нагретой в сильной ударной волне. Теоретическому и экспериментальному исследованию кинетики химических реакций в такой смеси посвящен цикл работ лаборатории кинетики газов Института механики МГУ, а также работы [3, 4]. В данной работе принята кинетическая модель работы [3], справедливая в диапазоне скоростей газа перед ударной волной $V_\infty = 5-7$ км/сек. Предполагается, что смесь в ударном слое состоит из девяти компонент Ar, N_2 , CO_2 , CO, NO, CN, C, O, N. Учитываются пять реакций диссоциации молекул и пять реакций обмена атомами. Список всех реакций с указанием констант скоростей в направлении слева направо приведен в табл. 1. Здесь учтена различная каталитическая активность соударяющихся частиц M в реакциях диссоциации 1-5. Пренебрежение этим эффектом с одной стороны, не упрощает существенно выражений для скоростей реакций, а с другой стороны, может привести к заметным искажениям структуры зоны релаксации, так как различие в каталитических активностях достигает иногда двух порядков.

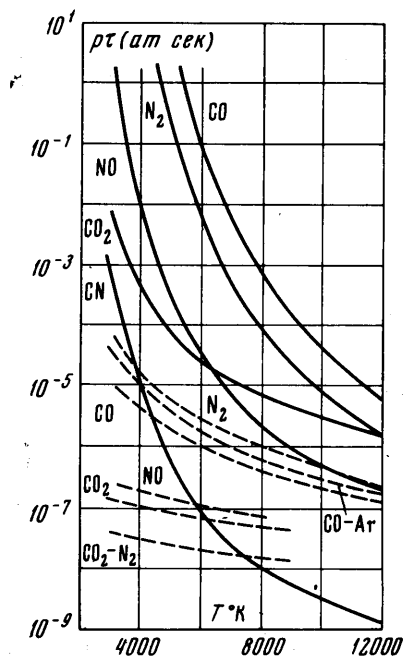
В данной модели отсутствует молекулярный кислород. Появление O_2 возможно двумя путями: либо посредством рекомбинации в тройных столкновениях $\text{O} + \text{O} + M$, либо посредством реакций обмена, например $\text{NO} + \text{O} = \text{N} + \text{O}_2$. Однако вероятность тройных столкновений невелика. Далее, в рассматриваемом диапазоне температур

Таблица 1

Реакция	Партнер в столкновении	Константа скорости реакции
1 $\text{N}_2 + M = 2\text{N} + M$	C, O, N N_2 $\text{CO}_2, \text{CO}, \text{NO}, \text{CN}$	$k'_{d1} = 4.3 \cdot 10^{22} T^{-3/2} \exp(-113200/T)$ $k''_{d1} = 4.8 \cdot 10^{17} T^{-1/2} \exp(-113200/T)$ $k'''_{d1} = 1.9 \cdot 10^{17} T^{-1/2} \exp(-113200/T)$
2 $\text{CO}_2 + M = \text{CO} + \text{O} + M$	CO_2 все остальные (*)	$k'_{d2} = 6k''_{d2}$ $k''_{d2} = 1.2 \cdot 10^{11} T^{1/2} \exp(-36850/T)$
3 $\text{CO} + M = \text{C} + \text{O} + M$	CO, C, O, N •	$k'_{r3} = 2.5 \cdot 10^{28} T^{-7/2} \text{ см}^6/\text{моль}^2\text{сек}$ $k''_{d3} = 3.5 \cdot 10^{12} T^{1/2} \exp(-92800/T)$
4 $\text{NO} + M = \text{N} + \text{O} + M$	NO, C, O, N •	$k'_{d4} = 20 k''_{d4}$ $k''_{d4} = 4 \cdot 10^{20} T^{-3/2} \exp(-75510/T)$
5 $\text{CN} + M = \text{C} + \text{N} + M$	CN, C, O, N •	$k'_{d5} = 3.4 \cdot 10^{19} T^{-1} \exp(-66000/T)$ $k''_{d5} = k'_{d5} [\gamma_\infty(\text{CO}_2)/0, 25]^{1/2}$
6 $\text{N}_2 + \text{C} = \text{CN} + \text{N}$		$k_6 = 1.5 \cdot 10^{19} T^{1/2} \exp(-26000/T)$
7 $\text{N}_2 + \text{O} = \text{NO} + \text{N}$		$k_7 = 7 \cdot 10^{19} \exp(-38000/T)$
8 $\text{CO} + \text{N} = \text{CN} + \text{O}$		$k_8 = 4.3 \cdot 10^{12} T^{1/2} \exp(-35060/T)$
9 $\text{CN} + \text{O} = \text{C} + \text{NO}$		$k_9 = 2 \cdot 10^{10} T \exp(-28000/T)$
10 $\text{CO} + \text{NO} = \text{CO}_2 + \text{N}$		$k_{10} = 10^8 T^2 \exp(-21000/T)$

($\geq 4000^\circ \text{K}$) реакции обмена не могут привести к накоплению значительной доли O_2 вследствие диссоциации.

При записи уравнения состояния смеси предполагалось, что все внутренние степени свободы компонент возбуждены равновесно. Справедливость предположения о равновесности молекулярных колебаний можно опенить по данным, приведенным на фиг. 1: Время диссоциации



Фиг. 1

смесь $\text{CO}_2 - \text{N}_2 - \text{Ar}$ от хорошо изученного случая воздуха, иными словами, выяснение влияния значительных примесей углекислого газа (вместо кислорода) на течение в ударном слое. Другая задача состоит в исследовании полей концентраций некоторых компонент, в частности концентрации циана, и их зависимости от определяющих параметров.

$$\rho \tau_d = RT / k_d \quad (1.1)$$

вычислено по константам скоростей диссоциации k_d без учета различных каталитических эффективностей [4]. Время колебательного возбуждения τ_v для N_2 , CO_2 и $\text{CO} - \text{Ar}$ (возбуждение CO в атмосфере аргона) взято из [5]. Величина $\tau_v(\text{NO})$ измерялась в [6]. Данные по колебательной релаксации CO_2 приведены в [7]. Из графика следует, что в данном диапазоне температур

$$\tau_v(M) \ll \tau_d(M) \quad (1.2)$$

Разумеется, здесь остается открытым вопрос о влиянии колебательной неравновесности на кинетику обменных реакций, скорости которых могут заметно превышать скорости диссоциации.

При указанных выше скоростях ударной волны характер возбуждения электронных степеней свободы слабо влияет на состояние газа, однако весьма важен для правильной интерпретации излучения смеси. В настоящее время данные о кинетике электронного возбуждения отсутствуют, поэтому принимается предположение о равновесии¹.

2. Результаты расчетов. Главной целью данных расчетов является определение основных качественных отличий обтекания тел

Таблица 2

	M	p_∞ (атм)	R (см)	$\gamma_\infty(\text{N}_2)$	$\gamma_\infty(\text{CO}_2)$
1	16	$0.264 \cdot 10^{-3}$	100	0.05	0.95
2	16	$0.264 \cdot 10^{-3}$	100	0.33	0.67
3	16	$0.264 \cdot 10^{-3}$	100	0.95	0.05
4	20	10^{-3}	1	—	1.0
5	20	10^{-3}	10	—	1.0
6	20	10^{-3}	100	—	1.0
7	16	0.264	0.1	0.33	0.67
8	16	10^{-3}	100	1	—

Рассмотрим прежде всего зависимость картины обтекания тела от состава исходной смеси. Обнаружено, что течение в целом существенно изменяется с изменением концентраций $\gamma_\infty(\text{CO}_2)$ и $\gamma_\infty(\text{N}_2)$. На фиг. 2 изображена форма ударной волны

$$\varepsilon(\theta) = r_s(\theta) - 1 \quad (2.1)$$

¹ В расчетах в качестве молярных энтальпий компонент и констант равновесия принимались приближенные выражения, полученные В. В. Михайловым.

в зависимости от полярного угла θ для трех вариантов (список использованных при анализе восьми вариантов приведен в табл. 2). С уменьшением $\gamma_\infty(\text{CO}_2)$ отход ударной волны увеличивается примерно на 50%. Это объясняется тем, что внутренние степени свободы компонент CO_2 и N_2 , которые согласно нашей модели возбуждаются равномерно на ударной волне, поглощают существенно различные доли тепловой энергии газа, в результате чего величина сжатия в прямом скачке ρ_s / ρ_∞ в вариантах 1 и 3 составляет 12.65 и 8.31 соответственно. Величину поглощаемой энергии можно характеризовать отношением «замороженных» теплоемкостей

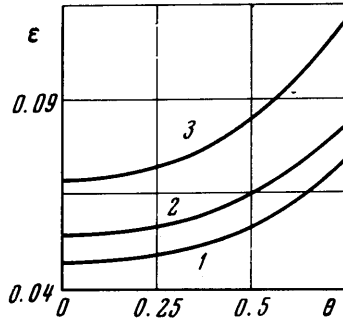
$$\gamma_f = \frac{c_{pf}}{c_{pf} - R} \cdot c_{pf} = m \sum_M c_p(M) \gamma(M) \quad (2.2)$$

$$c_p(M) = \frac{dh(M)}{dT}$$

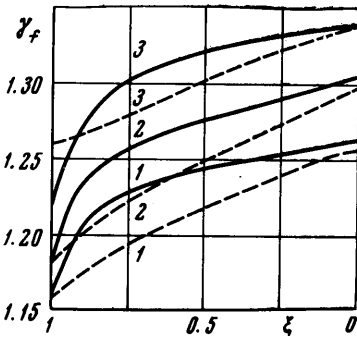
При вычислении c_{pf} состав газа считается фиксированным, т. е. «химические» степени свободы тепло не поглощают. В течении газа с полностью замороженными химическими реакциями

$$\gamma_f = (\partial \ln p / \partial \ln \rho) S \quad (2.3)$$

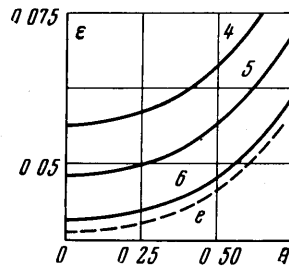
Распределение γ_f для тех же трех вариантов вдоль лучей $\theta = 0$ (сплошные линии) и $\theta = 0.75$ (пунктирные линии) показано на фиг. 3. Увеличение γ_f от ударной



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

волны к телу происходит вследствие уменьшения температуры и увеличения доли атомарных компонент.

Влияние примеси аргона в известном смысле аналогично влиянию N_2 : так как внутренние степени свободы Ar поглощают малое количество энергии, добавление аргона к смеси приводит к увеличению температуры за ударной волной (уменьшению сжатия) и увеличению γ_f .

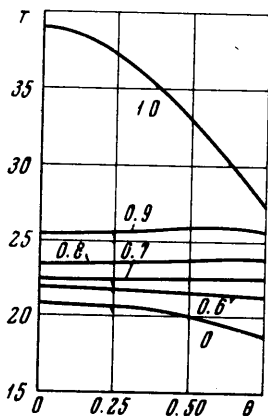
С целью проверки правильности выбранной физико-химической модели смеси, а также для изучения условий перехода к равновесному течению были проведены расчеты обтекания сфер различного радиуса чистым CO_2 . Решение такой же задачи для равновесного течения получено в работе [8]. Форма ударной волны показана на фиг. 4. С увеличением R ударная волна приближается к своему положению при равновесном обтекании (кривая e).

При высокой температуре за ударной волной обнаружена особенность в распределении температуры в ударном слое. Вблизи ударной волны вдоль $\xi = \text{const}$ температура может возрастать при удалении от оси течения. Таким образом, газ за более слабой волной оказывается нагретым сильнее, чем за прямым скачком.

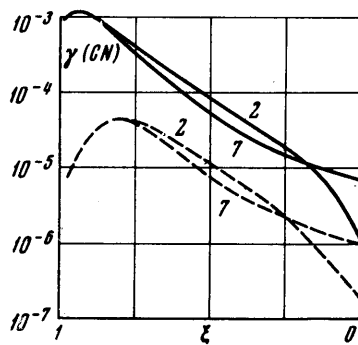
Причиной этого является сильная зависимость времени диссоциации от T . На фронте волны, разумеется, температура уменьшается с ростом θ . При этом время реакции резко увеличивается. В результате на некотором слое $\xi = \text{const}$ вблизи оси течения реакция диссоциации прошла достаточно глубоко и температура резко упала, в то время как при $\theta \sim 0.6$ реакция сильно задерживается и локальная температура

в этой области оказывается выше локальной температуры на оси течения. Поле температуры $T(\theta)$ при различных ξ для варианта 8 приведено на фиг. 5.

Характерной особенностью кинетики химических реакций в рассматриваемой смеси является преобладание скорости диссоциации CO_2 . Это связано с относительно низкой энергией активации этой реакции (см. табл. 1). Поскольку тепловые эффекты реакций ΔH_1 ; порядка ΔH_2 (наибольшая величина ΔH_1 превышает ΔH_2 не более чем вдвое), можно заключить, что поглощение тепла идет главным образом в диссо-



Фиг. 5



Фиг. 6

циации CO_2 . Роль остальных реакций сводится к определению состава диссоциированной смеси.

Расчеты показывают, что изменения $\gamma(\text{CN})$ происходит главным образом за счет бинарной реакции



которая внутри зоны релаксации меняет свое направление. Пример распределения $\gamma(\text{CN})$ вдоль лучей $\theta = 0$ и $\theta = 0.75$ показан на фиг. 6. Варианты 2 и 7 отвечают одному значению $r_{\infty R}$, однако в варианте 7 имеет место уже существенное влияние рекомбинации на течение. Небольшое расхождение $\gamma(\text{CN})$ связано именно с влиянием нарушения бинарного подобия на распределение температуры, поскольку в главные члены уравнения для $\gamma(\text{CN})$ входят только бинарные комбинации $r_{\infty R}$.

Максимальное значение $\gamma(\text{CN})$ имеет место вблизи точки перемены знака реакции (2.4).

НИИ механики МГУ

ЛИТЕРАТУРА

Поступило 26 III 1969

1. Стулов В. П., Теленин Г. Ф. Неравновесное обтекание сферы сверхзвуковым потоком воздуха. Изв. АН СССР, Механика, 1965, № 1.
2. Стулов В. П., Турчак Л. И. О сверхзвуковом обтекании затупленных тел при наличии быстрых неравновесных процессов. Изв. АН СССР, МЖГ, 1967, № 5.
3. McKenzie R. L., Arnold J. O. Experimental and theoretical investigations of the chemical kinetics and nonequilibrium CN radiation behind shock waves in $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ mixtures. AIAA Journal, Paper 67-322, 1967.
4. Meneses G. P., McKenzie R. L. A simplified chemical model for estimating the nonequilibrium radiant emission of CN (Violet) in shock-heated mixtures of CO_2 and N_2 . AIAA Journal, 1968, vol. 6, No. 3. (Рус. перев.: Ракетная техника и космонавтика, 1968, т. 6, № 3, стр. 239.)
5. Millikan R. C., White D. R. Systematics of vibrational relaxation. J. Chem. Phys., 1963, vol. 39, No. 12, p. 3209.
6. Gray K. L. Shock-tube study of the Vibrational relaxation of nitric oxide. J. Chem. Phys., 1962, vol. 36, No. 10, p. 2597.
7. Samas M. CO_2 relaxation processes in shock waves. Fundament Phenomena Hypersonic. Flow. Ithaca, N. Y., Cornell Univ. Press, 1966.
8. Теленин Г. Ф., Гиньяков Г. П. Исследование сверхзвукового обтекания сферы воздухом и углекислым газом при термохимическом равновесии. Докл. АН СССР, 1964, т. 159, № 1.