

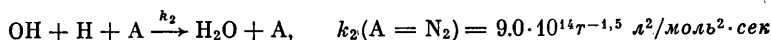
ИССЛЕДОВАНИЕ НЕРАВНОВЕСНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ В СОПЛЕ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ ВОДОРОДА В СМЕСИ КИСЛОРОДА И АЗОТА

В. М. ХАЙЛОВ

(Москва)

Изложены результаты экспериментального исследования неравновесной рекомбинации в сверхзвуковом сопле диссоциированных продуктов сгорания водорода в подогретом (до 600° С) и обогащенном кислородом (до ~45% O₂) воздухе при коэффициентах избытка окислителя $\alpha = 1.1-1.5$ и давлении перед соплом $p_h \approx 3$ ата. Приводятся экспериментальные данные по величинам статической температуры потока в расширяющейся части конического сопла с диаметром критического сечения 38 мм и полууглом конусности 7°, полученные методом обращения линий Na.

Показано хорошее согласование полученных значений температуры с результатами расчетов, выполненных при использовании выбранных в работе значений констант скорости реакции



и относительной каталитической эффективности третьих частиц $\text{N}_2 : \text{H}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 6$.

В работах [1-4] показано, что при расширении в сопле диссоциированных продуктов сгорания водорода в воздухе или кислороде протекание процесса рекомбинации лимитируется тримолекулярными реакциями



Для смесей, близких к стехиометрическим, основное значение имеет реакция (2), по мере переобогащения смеси водородом возрастает также роль реакции (1). В работе [5] аналогичный результат был получен при исследовании горения водорода в воздухе за отшедшей ударной волной при обтекании сферы сверхзвуковым потоком.

1. Константа скорости k_1 измерена сравнительно надежно в [7]¹. Однако значения k_2 известны пока еще менее точно, вследствие чего результаты расчета рассматриваемых процессов в ряде случаев могут существенно зависеть от выбора используемых величин k_2 .

Анализ работ [8-14], посвященных экспериментальному определению k_2 при исследовании рекомбинации в пламенах и ударных трубах, показал, что одной из основных причин несогласованности рекомендаций по k_2 является принятие при обработке первичных экспериментальных данных различной относительной каталитической эффективности третьих партнеров А, участвующих в этой реакции.

Такая ошибка наиболее существенна в опытах на пламенах, когда в газовой смеси имеются соизмеримые количества различных третьих частиц. Более достоверные с этой точки зрения данные естественно получаются в том случае, когда смесь сильно разбавлена, например, Ar или N₂ в опытах на ударных трубах.

Следует также учитывать, что значения k_2 определялись в [9-12] одновременно с k_1 , что приводило к определенным методическим трудностям, связанным с разделением влияния реакций (1) и (2) на ход процесса рекомбинации.

Поэтому в этом исследовании была сделана попытка уточнить значения k_2 , обработав заново данные [8-10], приняв для них единую относительную каталитическую эффективность третьих частиц в реакциях (1) и (2), приведенную в таблице.

Выбор количественных соотношений по относительной эффективности был сделан таким образом, чтобы использованные данные отличались не более чем в два раза от наиболее надежных опубликованных результатов. Одно из основных соображений при составлении таблицы заключалось в том, что продукт, образующийся в результате реакции рекомбинации, как правило, раз в 5-10 эффективнее Ar или N₂.

¹ Опубликованные в последние годы данные по величинам k_2 достаточно полно собраны в вышедшем недавно справочнике [6]. Однако в [6] не проведена оценка степени достоверности приведенных значений констант k_2 и не даются конкретные рекомендации по выбору их наиболее надежных значений.

В частности, это подтверждается результатами работ [7, 14]. Кроме того, было использовано полученное в [8] соотношение $k_2(A = N_2) / k_1(A = N_2) = 24$, которое при принятой относительной эффективности согласуется с результатом, полученным в [11]

$$k_2(A = Ar) / k_1(A = Ar) = 10$$

Ввиду отсутствия данных было сделано предположение, что

$$k_2(A = H_2) / k_2(A = N_2) = k_1(A = H_2O) / k_1(A = N_2) = 2$$

При проведении расчетов и при всей последующей обработке данных по константам принималось, что величины k_1 и k_2 , как и в большинстве других работ, определяются в соответствии с выражением

$$-d([H] + [OH]) / dt = 2k_1[H]^2[A] + 2k_2[H][OH][A]$$

Третья часть	Ar	N ₂	H ₂	H ₂ O
H+H+A→H ₂ +A	0.7	1.0	5.0	2.0
OH+H+A→H ₂ O+A	0.3	1.0	2.0	6.0

В качестве базы для сравнения рассматривались наиболее надежные данные по k_2 , полученные в ударных трубах при $A = Ar$, и значения k_1 , определенные в работе [7]. Расчеты показали, что, хотя назначение коэффициентов относительной эффективности и носило приближенный характер, удалось заметно уменьшить разброс экспериментальных данных и более уверенно подойти к выбору величин k_2 . В результате для использования в диапазоне температур 1000—3000° K были выбраны следующие значения:

$$k_2(A = N_2) = 9.0 \cdot 10^{14} T^{-1.5}, \quad k_2(A = H_2) = 2.0 \cdot 10^{15} T^{-1.5}, \\ k_2(A = H_2O) = 5.0 \cdot 10^{15} T^{-1.5} \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{сек}$$

которые аппроксимируют экспериментальные данные [8—13] примерно с точностью до множителя два.

Возможно, что в действительности температурная зависимость несколько отличается от принятой нами. Вероятно, она различна для разных третьих частиц (и зависит от рассматриваемого диапазона температур). Однако для такого уточнения необходимо иметь существенно более высокую точность экспериментальных данных по k_1 и k_2 , чем располагаемая.

2. Так как результаты расчетов параметров течения в сопле продуктов сгорания $H_2 + O_2 + N_2$ в значительной мере зависят от использованной в расчете величины константы k_2 , экспериментальные данные, полученные при исследовании этого процесса, могут быть использованы для проверки правильности выбора k_2 .

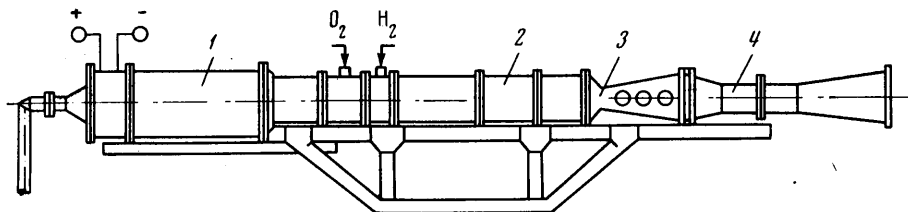
В работе [15] приведены результаты измерения статической температуры диссоциированных продуктов сгорания H_2 в воздухе в различных сечениях модельного сверхзвукового сопла, полученные методом обращения линий Na. В работе [2] в этом же сопле (также оптическим методом) были измерены концентрации гидроксильного радикала OH. Анализ этих данных и их сопоставление с расчетами, проведенное в [3], показали, однако, что результаты работ [2] и [15] недостаточно хорошо согласуются между собой, что может быть обусловлено ошибками в учете потерь тепла в камере сгорания и сопле модели при таком сопоставлении.

Экспериментальное исследование неравновесной рекомбинации в сопле продуктов сгорания H_2 в воздухе было выполнено также в работе [4]. В связи с тем, что в [4] не приведены сведения об абсолютном размере исследовавшихся сопел, не представляется возможным сравнить данные [4] с результатами расчетов при использовании выбранных значений k_2 . Величины констант скоростей реакции (2), полученные в [4] на основании совмещения результатов расчета с экспериментальными данными, дают средние для смеси (для продуктов сгорания водорода в воздухе) значения k_2 , отличающиеся от выбранных нами не очень значительно (при $T = 2000\text{—}2500^\circ \text{K}$ рекомендации [4] примерно в 2.5—3 раза выше). Однако вызывают возражения принятые в [4] недостаточно обоснованная одинаковая эффективность третьих партнеров во всех тримолекулярных реакциях ($H_2O : H, O : N_2, O_2 = 10 : 3 : 1$) и отсутствие зависимости констант скоростей этих реакций от температуры.

В данной работе изложены результаты экспериментального исследования процесса неравновесной рекомбинации в сопле диссоциированной газовой смеси, которая получена при сжигании газообразного водорода в воздухе, подогретом до 600° K и обогащенном кислородом до ~45% O₂.

Была создана установка, принципиальная схема которой приведена на фиг. 1. Сжатый воздух проходил через электроподогреватель — сопротивление 1 и поступал в камеру сгорания туннельного типа 2 с внутренним диаметром 100 мм. Сюда же из соответствующих систем подавались газообразные кислород и водород. Продукты сгорания расширялись в сопле 3 и истекали в атмосферу через кормовой диффузор 4, который обеспечивал безотрывность течения газа вдоль сопла.

При отработке процесса в камере сгорания, а также при измерении тяги модели (для оценки температуры в камере) схема установки несколько изменялась. Вместо сверхзвукового сопла и кормового диффузора устанавливалось звуковое сопло с фор-

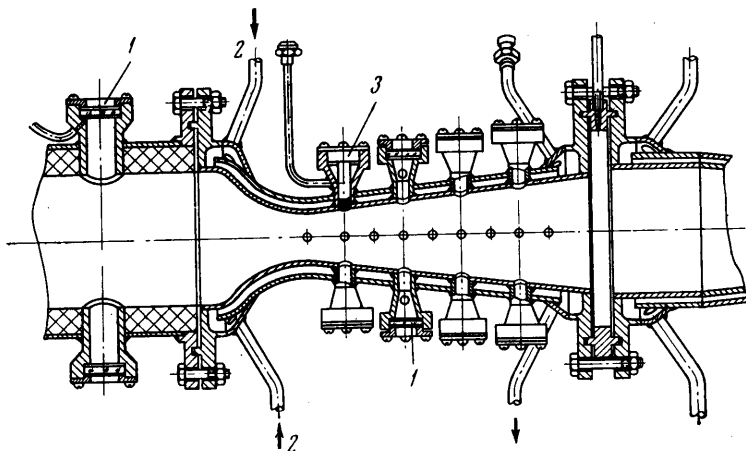


Фиг. 1

мой дозвуковой части такой же, как у сверхзвукового сопла, а вертикальное колено подводящего воздухопровода с целью уменьшения погрешностей при замере тяги снабжалось гибким участком.

Для уменьшения теплоотвода от продуктов сгорания в окружающую среду камера сгорания изнутри была покрыта слоем теплозащитной футеровки из электрокорунда толщиной 20 мм.

Сверхзвуковое сопло (конструктивная схема представлена на фиг. 2) имело систему водяного охлаждения. Закритическая часть сопла представляла собой конус



Фиг. 2

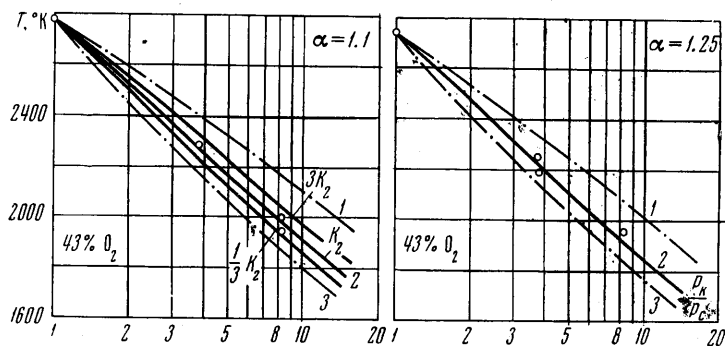
с полууглом раскрытия 7° , диаметр критического сечения равнялся 38 мм, дозвуковая часть была близка по профилю к соплу Ветюшинского, радиус скругления горла составлял 40 мм.

Форма сопла строилась так, чтобы в закритической части течение оказалось близким к течению от источника, которое с большой степенью точности может рассматриваться как одномерное.

Сверхзвуковая часть сопла была снабжена сверлениями для измерения статического давления по двум образующим конуса и, так же как и камера сгорания, имела окна 1 для определения температуры потока оптическим методом. В окнах устанавливались кварцевые стекла и подводился охлаждающий азот, который создавал защитную подушку между пламенем и стеклом. Когда окна в сопле не использовались для измерения температуры, вместо стекла устанавливалась заглушка 3 с торцом, соответствующим профилю сопла.

Для измерения расходов водорода и кислорода использовались мерные диафрагмы, предварительно тарированные объемным способом на специальном газгольдере.

Расход воздуха через модель определялся при помощи стандартного дроссельного устройства. Параметры воздушного потока на входе в камеру сгорания определялись с помощью гребенок термопар и полных давлений. Для контроля за тепловым состоянием конструкции использовались термопары, приваренные к наружной поверхности камеры сгорания и сопла. Определение теплового потока в стенке сверхзвукового сопла производилось на основании измерения расхода охлаждающей воды 2 (дроссельной диафрагмой) и ее подогрева в рубашке охлаждения (дифференциальной термопарой). Взаимная увязка по времени параметров, изменяющихся при включении камеры достаточно быстро, и оценка устойчивости режима работы модели производились на основании анализа осциллограмм давлений и температур в различных точ-



Фиг. 3

ках газо-воздушного тракта модели, снятых с помощью шлейфового осциллографа. Тяга модели измерялась тензометрическим способом.

Для определения статической температуры газового потока в сопле и камере сгорания был применен модифицированный метод обращения D-линии натрия без наблюдения момента обращения [16]. В качестве монохроматора использовался спектрограф СП-51, при этом вместо фотографической камеры спектрографа была установлена специальная приставка с выходной щелью и фотоумножителем ФЭУ-19М. Источником сравнения служила температурная лампа Си-8-200 с вольфрамовой полосой.

Свет от источника сравнения модулировался двумя специальными обтюраторами, установленными до и после модели, в результате на входную щель спектрографа поочередно попадало как излучение от пламени, так и от источника через пламя.

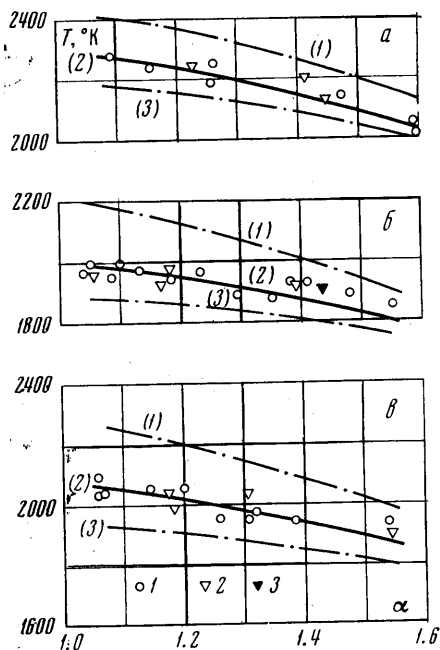
Сигнал от фотоумножителя подавался на вход осциллографа ЭО-7, изображение с экрана которого фотографировалось и затем графически обрабатывалось. Для определения величины яркостной температуры лампы использовалась специальная тарировочная кривая, которая была получена путем непосредственного измерения температуры вольфрамовой нити (при различных токах питания) оптическим пирометром ЭОП-51. Для подкраски продуктов сгорания натрием стенки камеры перед опытом смачивались водным раствором NaCl.

Оценки показали, что среднеквадратичная погрешность определения температуры потока методом обращения линий Na составила 1.5—2.0%. Правильность работы спектрографической аппаратуры проверялась сравнением данных, полученных оптическим способом при измерении температуры в камере сгорания T_k , со значениями температуры, рассчитанными на основании измерения тяги модели, а также по расходным характеристикам сопла.

Экспериментальное исследование неравновесного течения в сверхзвуковой части сопла выполнялось на режимах работы с $T_k \geq 2600^\circ \text{K}$, когда становится существенной диссоциация продуктов сгорания. На всех режимах определялась реальная (с учетом потерь в стенке) температура продуктов сгорания на входе в сопло. Оценки показали, что полнота сгорания в камере модели была близка к единице. Результаты измерений температуры в сечениях сопла, соответствующих степени расширения газа p_k/p_c примерно 3,8 и 8,3 приведены на фиг. 3 и 4, на которых кривые соответствуют вычислениям по равновесной схеме (1), с учетом химической кинетики (2) и с постоянным составом (3).

Обработка экспериментальных данных по температуре в сопле производилась не в функции от эффективной геометрической степени расширения сопла ϵ , как это делается в большинстве аналогичных работ (см., например, [2, 4]), а в зависимости от отношения давлений p_k/p_c , определявшегося в опытах одновременно с температурой потока. Это было сделано для того, чтобы не проводить анализа влияния пограничного слоя на величину ϵ и избежать связанных с этим анализом погрешностей.

На фиг. 4 экспериментальные данные по T_c представлены в функции от коэффициента избытка окислителя α . Приводим сочетания значений процентов содержания O_2 , значений p_k и p_k/p_c для каждой секции a , b , ϵ фигуры: a (43%, 3.1 ата, 3.9), b (43%, 3.1 ата, 8.3), ϵ (47%, 3.2 ата, 8.4). Точки 1 соответствуют соплу со стенками $\delta = 3.0$ мм (покрытие ZrO_2); точки 2 — соплу без покрытия $\delta = 1.0$ мм (охлаждение водой); точка 3 — соплу со стенками $\delta = 3.0$ мм (охлаждение воздухом).



Фиг. 4

экспериментально. Видно, что результаты расчетов и экспериментов находятся в удовлетворительном взаимном согласовании. Оценочные расчеты показали, что полученный разброс экспериментальных данных сравнительно невелик и при $\alpha = 1.1-1.3$ соответствует отклонениям в значениях k_2 , использованных в расчете, не более чем в 2.5—3.0 раза (фиг. 3, а).

Автор благодарит Н. Н. Чеснокову, Л. Н. Смирнова и И. В. Захарова за помощь в проведении экспериментов, а В. В. Азатяна, А. Н. Крайко и О. А. Цуханову за полезные советы и обсуждения.

Поступило 13 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Sarli V. J., Burwell W. G., Hofland R., Zupnik T. F. Evaluation of the Bray sudden freezing criterion for predicting nonequilibrium performance in multi-reaction rocket nozzle expansions. AIAA Paper, 1965, No. 554. (Рус. перев.: Вopr. ракетн. техн., 1966, № 12, стр. 32—47.)
2. Lezberg E. A., Rose C. M., Friedman R. Experimental measurements of hydroxyl radical concentrations in a hydrogen-air nozzle and comparisons with kinetic calculations. AIAA Paper, 1965, No. 579.
3. Хайлов В. М. Учет химической кинетики при расчете течения в сопле продуктов сгорания водорода в воздухе. Теплофизика высоких температур, 1968, т. 6, вып. 5.
4. Just Th., Pippert H., Roth P. Vergleich von Messungen an relaxierenden Feuergasen in einer Dusenstromung mit chemisch-kinetischen Rechnungen. Z. Flugwissenschaft., 1969, Nr 1.
5. Гилинский С. М. Расчет горения водорода в воздухе за отошедшей ударной волной при сверхзвуковом движении сферы. Изв. АН СССР, МЖГ, 1969, № 4.
6. Кондратьев В. Н. Константы скорости газофазных реакций (справочник). М., «Наука», 1970.

7. Hurle I. R. Measurements of hydrogen-atom recombination rates behind shock waves. In 11-th Sympos. Internat. on Combustion, Berkeley, Calif, 1966, Pittsburgh, Pa, Combust. Inst., 1967, pp. 827—835.
8. Bulewicz E. M., Sugden T. M. The recombination of hydrogen atoms and hydroxyl radicals in hydrogen flame gases. Trans. Farad. Soc., 1958, vol. 54, pt 12, p. 1855.
9. Rosenfeld J. L. J., Sugden T. M. Burning velocity and free radical recombination rates in low temperature hydrogen flames. Combust. and Flame, 1964, vol. 8, No. 1, pp. 37—50.
10. Dixon-Lewis G., Sutton M. M., Williams A. The kinetic of hydrogen atom recombination. Disc. Farad. Soc., 1962, No. 33, p. 205.
11. Schott G. L., Bird P. R. Kinetic studies of hydroxyl radicals in shock waves. J. Chem. Phys., 1964, vol. 41, No. 9.
12. Getzinger R. W. A shock-wave study of recombination in near stoichiometric hydrogen-oxygen mixtures. In: 11-th Sympos. on Combustion, Berkeley, Calif, 1966, Pittsburgh, Pa, Combust. Inst., 1967, pp. 117—124.
13. Olschewski H. A., Troe J., Wagner H. G. G. Homogener thermischer Zerfall von Wasserdampf. Z. Physik. Chem. (N. F.), 1965, Bd 47, Nr 5, 6.
14. Getzinger R. W., Blair L. S. Recombination in the hydrogen-oxygen reaction: a shock tube study with nitrogen and water vapour as third bodies. Combust. and Flame, 1969, vol. 13, No. 3.
15. Lezberg E. A., Franciscus L. C. Effects of exhaust nozzle recombination on hypersonic ramjet performance I. Experimental measurements. AIAA Journal, 1963, vol. 1, No. 9, p. 2071.
16. Файзулов Ф. М., Соболев Н. Н., Кудрявцев Е. Н. Спектроскопическое исследование состояния газа за ударной волной. Оптика и спектроскопия, 1960, № 5.

VII МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ ПО ДИНАМИКЕ РАЗРЕЖЕННЫХ ГАЗОВ

(г. Пиза, Италия, 29 июня — 3 июля 1970 г.)

Очередной Международный симпозиум по динамике разреженных газов, проводившийся в итальянском городе Пиза, собрал представителей 17 стран, включая СССР. Тематика симпозиума была весьма широкой — от вопросов техники и методологии проведения эксперимента до чисто математических проблем существования и единственности решения кинетических уравнений. Ниже дается краткий обзор докладов, представленных на симпозиуме.

Несколько докладов было посвящено вопросам кинетической теории, главным образом в применении к линейным задачам. Так, в докладе Фетца и Шена (США) рассматривался вопрос о решении задачи Коши для линеаризованного уравнения Больцмана. Используя метод полугрупп в гильбертовом пространстве, авторы доказывают возможность получения нескольких классов точных решений линейных задач в тех случаях, когда известны решения аналогичных задач без учета молекулярных столкновений.

В докладе И. Соне (Япония) продолжается и развивается работа, представленная автором в 1968 г. на симпозиуме в США и посвященная асимптотической теории движения разреженного газа вблизи гладкой поверхности при малых числах Кнудсена. Работа представляет интерес главным образом с методической точки зрения, проливая свет на правильный подход к постановке граничных условий при использовании тех или иных уравнений.

В последнее время в динамике разреженных газов приобрели широкое распространение различные вариационные принципы. Доклад Лойялки и Ланга (ФРГ) посвящен исследованию пределов применимости этих принципов. Как показывает анализ авторов, многие из налагаемых ограничений могут быть сняты, а разные вариационные принципы сводятся к одному, более общему («принцип Руссополуса»). В докладе приводятся очень простые, но достаточно наглядные примеры применения принципа Руссополуса.

Минцер и Смит (США) посвятили свой доклад развитию кинетической теории газовых смесей. Если ранее эти авторы рассматривали предельный случай газа Лоренца, то на этот раз был исследован противоположный предельный случай (газ Рэлея). Помимо вопросов общетеоретического характера в работе рассмотрена задача о релаксации начальных распределений одной из компонент смеси в каждом из предельных случаев.