

УДК 541.124:532.5

О РАСЧЕТЕ ХИМИЧЕСКИ НЕРАВНОВЕСНОГО ТЕЧЕНИЯ
МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ГАЗА ЧЕРЕЗ СОПЛО

В. М. ВАСИЛЬЕВ, М. Н. САФАРИАН, О. В. СКРЕБКОВ

(Москва)

Описан метод расчета химически неравновесного течения сложной по составу газовой смеси, основанный на подборе временного масштаба решения задачи и «срезке» скоростей реакций в околоравновесном режиме их протекания. Метод позволяет реализовать программы расчета, отличающиеся значительной общностью, для системы с большим числом реакций. Применение его иллюстрируется расчетами для системы, компоненты которой содержат Н, О, С, N, Cl-элементы.

Расчет параметров потока многокомпонентного газа через сопло при определенных условиях требует учета кинетики химических реакций, протекающих в системе. Математически такая задача сводится к совместному (численному) решению уравнений газовой динамики для параметров потока и уравнений химической кинетики для концентраций отдельных компонент и содержит ряд трудностей. Основные из них заключаются в расчете области химически околоравновесного течения, трансзвуковой области течения с переходом через звуковую точку и, наконец, в учете большого числа сильно различающихся по величине скоростей химических реакций в случае сложных по составу газовых смесей.

Для получения устойчивого решения в околоравновесной области течения в последние годы предложено несколько методов, позволяющих укрупнить шаг интегрирования. Отметим здесь прием локальной линеаризации системы дифференциальных уравнений химической кинетики, использованный в работе [1], он практически пригоден для относительно медленно меняющихся концентраций компонентов; в работе [2] уравнения кинетики заменяются на каждом шаге интегрирования системой L (L — число реакций) алгебраических уравнений, с увеличением числа реакций ($L \geq 20$) трудоемкость такого расчета резко возрастает. Наиболее приемлемыми представляются предложенные в [3, 4] неявные разностные схемы интегрирования, но фактически и они опробованы для систем со сравнительно небольшим числом реакций.

Трудность расчета трансзвуковой области течения, как известно, связана с подбором единственного значения массового расхода G , при котором реализуется переход к сверхзвуковому течению. Ее можно обойти, задав по длине сопла одну из малочувствительных к эффекту химической неравновесности газодинамических функций, например распределение давления [4], взятое из дополнительного расчета химически неравновесного течения по соплу. Ряд исследователей ограничивается рассмотрением лишь сверхзвуковой области течения (см., например, [5]), но при этом результаты могут оказаться недостаточно точными, так как в некоторых случаях (при больших градиентах газодинамических величин) трансзвуковая область вносит сравнимый вклад в общий эффект неравновесности.

Ниже описан метод, при помощи которого реализована практически универсальная программа расчета химически неравновесного течения сложных по составу газовых систем; в каждом конкретном расчете учитывается до 60 наиболее существенных реакций при практически неограниченном исходном наборе их. Метод расчета основан на использовании приема «срезки» скоростей реакций в околоравновесном режиме. Этот прием позволяет при приемлемых затратах машинного времени получить устойчивое решение в околоравновесной области течения. Его применение благоприятно сказывается на прохождении через звуковую точку, так как систематическая ошибка (в пределах заданной точности расчета), вносимая этим приемом, улучшает сходимость итерационного процесса при нахождении G . В рамках данного метода удобно в процессе счета отбирать важные реакции из числа теоретически возможных, а также проводить расчет при условии равновесного протекания отдельных химических реакций; последнее позволяет оценить максимально возможный вклад реакций, для которых неизвестны значения констант скоростей.

1. Постановка задачи стандартная для подобных расчетов. Течение реагирующего газа через сопло в одномерном приближении без учета вязкости, теплопроводности, диффузии описывается следующими уравнениями газовой динамики:

$$\rho v A = G, \quad \frac{dp}{dx} = -\rho v \frac{dv}{dx}, \quad p = \frac{\rho RT}{\mu} \quad \left(\mu = \frac{1}{n}, \quad n = n_1 + \dots + n_N \right) \quad (1)$$

$$H + \frac{1}{2}v^2 = H_0, \quad H = H_1 n_1 + \dots + H_N n_N \quad (2)$$

и уравнениями химической кинетики

$$\rho v \frac{dn_i}{dx} = \sum_{r=1}^L (v_{ir}' - v_{ir}) (R_r - R_r') \quad (3)$$

$$R_r = k_r \prod_{i=1}^N (\rho n_i)^{\nu_{ir}}, \quad R_r' = \frac{k_r}{K_r} \prod_{i=1}^N (\rho n_i)^{\nu_{ir}'} \quad (4)$$

Здесь p — давление, ρ — плотность, T — температура, R — универсальная газовая постоянная, v — скорость, H_0 — энтальпия торможения газа, $A = A(x)$ — поперечное сечение сопла, $H = H(T, p)$ — энтальпия единицы массы газовой смеси, H_i — мольная энтальпия i -го компонента (внутренние степени свободы предполагаются термодинамическими равновесными), n_i — число молей i -го компонента в единице массы смеси; μ — средний молекулярный вес смеси, N — число компонентов, R_r (R_r') скорость r -й реакции в прямом (обратном) направлении, k_r — константа скорости r -й реакции в прямом направлении, K_r — константа равновесия r -й реакции, ν_{ir} , ν_{ir}' — стехиометрические коэффициенты i -го компонента в r -й реакции, L — число реакций.

Метод расчета основан на простых соображениях. В околоравновесной области течения нет необходимости вычислять истинные значения скоростей реакций R_r (R_r'); с требуемой точностью результат будет правильным, если околоравновесные скорости $(R_r)_e$ и $(R_r')_e$ обрезать на некоторых меньших значениях m_r (m_r'), $m_r < (R_r)_e$; величина срезы m_r (m_r') однозначно определяется допустимой погрешностью. Исходя из требуемой точности расчета, нужно правильно подобрать величины m_r , как в области околоравновесного течения, где все реакции близки к равновесию, так и в остальной области, где отдельные реакции могут оставаться околоравновесными.

Перепишем выражение (4) для скорости r -й реакции в виде

$$R_r = \frac{\rho n}{\tau_r} \prod_{i=1}^N c_i^{\nu_{ir}}, \quad \tau_r = \left[\frac{k_r}{n \rho} \prod_{i=1}^N \left(\frac{\rho}{\mu_i} \right)^{\nu_{ir}} \right]^{-1} \quad (5)$$

Здесь τ_r есть характерное время реакции, μ_i и $c_i = n_i \mu_i$ — молекулярный вес и массовая доля i -го компонента соответственно. Ясно, что реакция в потоке будет оставаться в локальном равновесии, если $\tau \ll \tau_g$, где τ_g — характерное время течения газа, которое можно определить, в частности, через логарифмическую производную от какой-либо газодинамической функции.

Выберем временной масштаб решения задачи τ так, что при $\tau_r < \tau$ реакцию можно считать равновесной. Тогда

$$m_r = \frac{\rho n}{\tau} \prod_{i=1}^N c_i^{\nu_{ir}}, \quad m_r' = m_r \frac{R_r'}{R_r} \quad (6)$$

Замена всех величин τ_r в (5) на τ (или всех R_r на m_r) обеспечивает предельный околоравновесный режим протекания кинетического процесса; критерием близости r -й реакции к равновесию служит при этом не собственно равенство R_r и $(R_r)_e$ (напротив, полагаем $R_r = m_r < (R_r)_e$), а получаемая при такой замене точность определения равновесных газодинамических параметров и равновесных концентраций отдельных компонентов.

С уменьшением τ искомые величины, очевидно, будут стремиться к своим предельным равновесным значениям. Существенно, что в рассматриваемой задаче при данном τ_g для $\tau = q \tau_g$ искомое значение $q \ll 1$ можно подобрать в начале расчета на небольшом участке околоравновесной области течения.

С уменьшением q (или τ) τ_g выходит на асимптотику, а результаты кинетического расчета околоравновесного течения совпадают с данными термодинамического расчета. Фиксируя значение q , соответствующее выходу на асимптотику, получаем временной масштаб решения задачи; его можно укрупнить, если исходить из большей погрешности расчета. Газодинамический параметр n наиболее чувствителен в околоравновесной области к химическим превращениям, поэтому за τ_g удобно принять величину $(d \ln n / dt)^{-1}$.

Таким образом, уравнения химической кинетики в этом методе расчета записываются в виде

$$\rho v \frac{dn_i}{dx} = \Sigma_r (v_{ir}' - v_{ir}) (R_r - R_r') + \Sigma_0 (v_{ir}' - v_{ir}) (m_r - m_r') \quad (7)$$

Здесь символы сумм Σ_* и Σ_0 относятся соответственно к неравновесным и околоравновесным реакциям; m_r и m_r' определяются по (6), а τ является единым временным масштабом задачи и подбирается в начале счета в околоравновесной области течения с учетом требуемой точности расчета, которую можно контролировать сравнением с соответствующим термодинамическим расчетом.

Заметим, что одна и та же реакция в процессе расчета течения может перейти в правой части (7) из одной суммы в другую: если $R_r > m_r$, реакция учитывается во второй сумме, как только $R_r \leq m_r$, она попадает в первую.

Запись уравнений кинетики в виде (7) дает и способ отбора реакций по их максимально возможному вкладу в правую часть уравнения (7); минимальное учитываемое значение m_r (или m_r') определяет абсолютную погрешность расчета концентраций отдельных компонентов Δn_i ; задавая эту погрешность, отбрасываем реакции, для которых $m_r \leq (m_r)_{\min}$. Если константа скорости какой-либо реакции неизвестна, то ее возможный вклад можно оценить, сравнив результаты расчета без учета этой реакции и с учетом ее в околоравновесном режиме, полагая $R_r = m_r$ при используемом значении τ .

2. Изложенный метод расчета реализован в программе следующим образом. В качестве начальных данных (при $x = x_1$) используются значения T_1 , ρ_1 , n_{i1} в дозвуковой области. В этой области околоравновесного течения на узком интервале изменения параметров потока варьированием подбирается величина $\tau(x_1)$, соответствующая асимптотическому значению $\tau_g = (d \ln n / dt)^{-1}$; далее величина $q = \tau / \tau_g$ принимается постоянной, а τ вычисляется через τ_g на участке, где τ_g уменьшается. В остальной области течения для вычисления τ берется $\tau_{g\min}$; фиксирование τ_g на минимальном значении $\tau_{g\min}$ не имеет принципиального значения, но уточняет счет в закритической неравновесной области, где величина $d(\ln n / dt)^{-1}$ уже не эквивалентна газодинамическому времени.

Критический массовый расход G подбирается итерированием, обычным для трансзвуковых расчетов.

Для численного решения системы (7) совместно с газодинамическими уравнениями можно воспользоваться любой из применяемых разностных схем. В данной работе при решении системы обыкновенных дифференциальных уравнений, которую образуют уравнения (10) совместно с уравнением движения, используется одна из схем [8]. Формула (8.1) из [8] используется однократно для контроля точности. Счет осуществляется с автоматическим выбором шага.

В процессе счета программно осуществляется отбор (включение и выключение) наиболее существенных реакций по отмеченному ранее признаку — учитываются реакции, для которых $m_r(m_r') > m_{r\min}$. Имеется возможность изменения заданной информации о константах скорости отдельных реакций как функций температуры.

3. Ниже иллюстрируются описанный способ расчета на примере системы, компоненты которой содержат пять химических элементов: H, O, N, C, Cl. Для наглядности отметим, что такая система в области температур $1000^\circ \leq T \leq 3500^\circ \text{ K}$ и давлений $p < 100 \text{ атм}$ содержит следующие компоненты: H_2O , OH, H_2 , O_2 , H, O, NO_2 , H_2O_2 , NO, N_2 , NO_2 , HNO, N, N_2O , NH, NH_2 , NH_3 , HCN, CN, CH, CH_2 , CH_3 , HCO, HCl, Cl, ClO, HOCl, Cl_2 , CCl и др.

Естественно, что полностью учесть все реакции с участием этих компонент реально невозможно; ограничить их число можно, исходя из требуемой точности расчета. Как показывают термодинамические расчеты, для определения газодинамических параметров потока с погрешностью не более 0.1% достаточно учесть компоненты с $n_i \geq 10^{-3}$; это позволяет уже в начале расчета сделать исходный выбор компонентов и связанных с ними реакций, число которых в дальнейшем контролируется величиной $(m_r)_{\min}$. Такой выбор является первым шагом работы программы.

Далее при исходном наборе реакций производится подбор величины q (или τ); таблица иллюстрирует эту операцию. Конкретно пример соответствует расчету для системы с элементарным составом: $\alpha\{\text{H}\} = 15.7$, $\alpha\{\text{O}\} = 36.7$, $\alpha\{\text{N}\} = 6.12$, $\alpha\{\text{Cl}\} = 6.12$, $\alpha\{\text{C}\} = 7.84$, где α_j — число грамм-атомов j -го элемента в единице массы смеси; при расчете предполагали простое коническое сопло с контуром из прямых, соединяющихся в горловине по окружности, с полууглом раствора сходящейся части 45° , расходящейся — 20° , диаметром горла 1 см; условия во входном сечении ($v = 0$): $p = 20 \text{ атм}$, $T = 3150^\circ \text{ K}$.

В нижней части таблицы приведены искомые значения параметров потока v , T , ρ , n и концентраций n_i некоторых компонентов при $p = 1 \text{ атм}$, полученные путем расчета с различными значениями τ (или q). Верхняя часть таблицы иллюстрирует операцию нахождения значения $q = \tau / \tau_g$, обеспечивающего желаемую точность расчета; в ней приведены величины τ_g , полученные при данном q (или τ) в окрестности точки $x = x_1$ ($p_1 = 13 \text{ атм}$).

Из таблицы видно, что, во-первых, при уменьшении q τ_g приближается к некоторому пределу (значение q , соответствующее предельному значению τ_g обеспечивает точное решение во всей области течения) и, во-вторых, уменьшение q приводит к возрастанию времени счета, например уменьшение q от $2 \cdot 10^{-7}$ до $3.3 \cdot 10^{-9}$ уве-

личивает время счета от 20 до 80 мин. Оптимальное значение q должно выбираться в соответствии с требуемой точностью расчета. На практике, как правило, вполне достаточно найти параметры потока с точностью 0.1%. Серии расчетов для различных систем в широком интервале температур и давлений показали, что для достижения такой точности достаточно при подборе q получить одну верную цифру в τ_g ; при этом $q \geq 10^{-7}$. В частности, расчеты с заменой всех величин τ_r ($r = 1, 2, \dots, L$) на $\tau = \tau_g \cdot 10^{-7}$ во всей области течения эквивалентны определению равновесных параметров течения газа с обычной для термодинамических расчетов точностью.

Приведенные в таблице результаты получены при $L = 22$ и $N = 14$, что соответствует учету компонент с $n_i \geq 10^{-2} \approx \Delta n_i$. После нахождения τ определяется $(m_r)_{\min}$, $(m_r)_{\min} \approx \Delta n_i / \tau$, где Δn_i — заданная допустимая погрешность расчета; далее в процессе счета реакции, для которых $m_i < (m_r)_{\min}$, автоматически не учитываются.

Здесь τ в сек. $\cdot 10^9$, τ_g в сек. $\cdot 10^2$, v в мсек $^{-1}$, T° К, ρ в Г/см 3 , n в моль. \cdot кг $^{-1}$

τ	32	0.5	0.125	0.03125	0.781 $\cdot 10^{-3}$
q	14 $\cdot 10^{-7}$	2 $\cdot 10^{-7}$	5.1 $\cdot 10^{-8}$	1.3 $\cdot 10^{-8}$	3.3 $\cdot 10^{-9}$
τ_g	2.3	0.26	0.24	0.23	0.23
v	2029	2030.6	2031.9	2032.13	2032.16
T	2098	2110	2115.3	2115.6	2115.6
ρ	0.1875	0.1866	0.18619	0.18618	0.18618
n	30.99	30.96	30.941	30.939	30.9399
$n \{O_2\}$	7.453	7.488	7.4992	7.4992	7.4992
$n \{HCl\}$	4.024	4.134	4.1730	4.1749	4.1750
$n \{Cl\}$	1.989	1.932	1.8958	1.8938	1.8937
$n \{OH\}$	0.446	0.427	0.4192	0.4187	0.4187
$n \{O\}$	0.208	0.188	0.1799	0.1794	0.1794
$n \{H\}$	0.044	0.037	0.0345	0.0343	0.0343

В рассматриваемой системе начальный отбор компонент с $\Delta n_i > 10^{-4}$ дает уже $N = 18$, $L = 40$, причем константы скоростей многих реакций в этом варианте расчета неизвестны, такие реакции во всей области течения включаются в расчет с околоравновесными значениями скоростей ($R_r = m_r$), т. е. учитывается их максимальное влияние на суммарный кинетический процесс. При $p = 1$ и $q = 2 \cdot 10^{-7}$ получаются следующие значения газодинамических параметров: $v = 2030.9$, $T = 2115$, $\rho = 0.1861 \cdot 10^{-3}$, $n = 30.95$.

Сравнение с данными, приведенными во втором столбце таблицы, характеризует различие результатов, связанное с описанием химической кинетики в данной системе. Увеличение числа реакций L при фиксированном q незначительно меняет время счета и слабо влияет на значения параметров потока, напротив, уменьшение q при заданном L приводит к резкому увеличению затрат машинного времени.

Можно ожидать, что использование других разностных схем, например неявных схем типа [3, 4], приведет к дополнительному уменьшению затрат машинного времени.

В заключение отметим, что описанный выше способ расчета полезен при составлении достаточно общей программы расчета без конкретизации кинетической схемы с возможностью автоматического варьирования набора реакций и компонентов; он применим к расчету химически неравновесных течений не только через сопло, но и в других условиях.

Авторы благодарны А. И. Вольперту и Л. Н. Стесику за интерес к работе и ее обсуждение.

Поступило 7 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

- Moretti G. A new technique for the numerical analysis of nonequilibrium flows. AIAA Journal, 1965, vol. 3, No. 2, p. 223. (Рус. перев.: Новый метод численного расчета неравновесных течений. Ракетная техника и космонавтика, 1965, т. 3, № 2, стр. 18.)
- Душин В. К. О решении системы релаксационных уравнений при расчете течений реагирующей газовой смеси, состояние которой близко к равновесному. Ж. вычислит. матем. и матем. физ., 1969, т. 9, № 5, стр. 1121.

3. Кацкова О. Н., Крайко А. Н. Расчет плоских и осесимметричных сверхзвуковых течений при наличии необратимых процессов. ПМТФ, 1963, № 4, стр. 116.
4. Камзолов В. Н., Пирумов У. Г. Расчет неравновесных течений в соплах. Изв. АН СССР, МЖГ, 1966, № 6, стр. 25.
5. Westenberg A. A., Fawin S. Complex chemical kinetics in supersonic. Nozzle Flow, IX Sympos. on Combustion. Acad. Press., New York — London, 1963, p. 785.
6. Милл В. Э. Численное решение дифференциальных уравнений. М., Изд-во иностр. лит., 1955, стр. 30.

УДК 534.822.2

О РАСПРОСТРАНЕНИИ УДАРНЫХ ВОЛН В СВОБОДНОМ ПРОСТРАНСТВЕ

А. С. ЕФИМОВ

(Москва)

Рассматривается задача о выходе ударной волны из осесимметрического канала и распространение ее в свободном пространстве идеального газа. Эта задача рассматривалась ранее в работе [1], в которой фронт ударной волны считался плоским, и в работе [2], в которой фронт ударной волны считался поверхностью эллипсоида вращения. Решения, полученные в этих работах, предполагали наличие двух областей на поверхности фронта: области основной ударной волны и области ударной волны от распада бесконечно тонкого кольцевого разрыва параметров газа, причем интенсивность волны вдоль поверхности фронта в каждой области считалась постоянной, т. е. не учитывался волновой характер процесса вдоль фронта.

В данной работе задача сводится к решению методом характеристик [3-5] уравнений движения фронта ударной волны, полученных в работах [6, 7]. Определяются поля течений в области, непосредственно примыкающей к фронту ударной волны, в широком диапазоне чисел Маха ударной волны $M_a = 1.6-20.0$ для $\kappa = 1.4$. На основании полученных данных путем введения переменных, связанных с длиной невозмущенной зоны, отсчитываемой от среза канала вдоль оси x , и перепадом давления на фронте ударной волны, предлагаются зависимости, близкие к автомодельным.

1. Рассмотрим процесс распространения ударной волны от среза осесимметрического канала в свободном пространстве идеального газа. При этом параметры ударной волны на срезе канала предполагаем известными. Пусть ось x цилиндрической системы координат направлена вдоль оси симметрии, ось y — перпендикулярно оси симметрии. Начало координат поместим на срезе канала.

Процесс распространения фронта ударной волны можно описать следующими уравнениями [6, 7]:

$$\nabla \left(\frac{M}{A} \nabla \alpha \right) = 0, \quad M = \frac{1}{|\nabla \alpha|} \quad (1.1)$$

где $\alpha = at$, $M = v/a$ — число Маха ударной волны в данной точке фронта, v — скорость фронта ударной волны, a — скорость звука в среде перед ударной волной, A — некоторая функция числа M ударной волны, x, y — координаты точек фронта, t — время, в течение которого фронт занимает данное положение. Если ввести в рассмотрение угол θ между нормалью к поверхности фронта и осью x , то уравнения (1.1) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\sin \theta}{M} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\cos \theta}{M} \right) &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{y \cos \theta}{A} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{y \sin \theta}{A} \right) &= 0 \end{aligned} \quad (1.2)$$

Для того чтобы замкнуть эту систему, необходимо знать зависимость $A = A(M)$. Такая зависимость была получена и исследована в работах [8, 9]

$$A = \exp \left(- \int_{M_a}^M \frac{2M}{(M^2 - 1)K(M)} dM \right) \quad (1.3)$$