

УДК 536.244+541.124

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОБМЕНА В ОКРЕСТНОСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ПРИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕКОМБИНАЦИИ АЗОТА

В. Г. ВОРОНКИН, Ю. В. ЯХЛАКОВ

(Москва)

Приводятся результаты экспериментального исследования теплообмена в окрестности критической точки при неравновесных физико-химических превращениях в воздухе и азоте и сравниваются с расчетом по точному численному методу. Предлагается метод определения констант скоростей рекомбинации, основанный на сопоставлении экспериментальных и расчетных значений теплового потока к некаталитической поверхности, полученных при вариации в расчетах константы скорости исследуемой реакции. Указанным методом получено значение константы реакции  $N + N + N \rightarrow N_2 + N$  для низких температур.

В условиях обтекания неразрушаемой поверхности диссоциированным воздухом основной реакцией, определяющей энергетический вклад в тепловой поток от рекомбинации атомов в газовой фазе является реакция  $N + N + N \rightarrow N_2 + N$ . В сильно охлаждаемом и неравновесном пограничном слое эта реакция протекает главным образом в низкотемпературной области пограничного слоя. Однако для реакции  $N + N + N \rightarrow N_2 + N$  нет данных по константе скорости для  $T < 6500^\circ \text{K}$ , если не считать весьма далекой экстраполяции в область низких температур зависимостей, полученных в работах [1, 2] для диапазона температур  $6500-15\,000^\circ \text{K}$ . Условия в сильно охлаждаемом пограничном слое благодаря интенсивному отводу тепла к поверхности являются благоприятными для исследования кинетики реакции  $N + N + N \rightarrow N_2 + N$  при низких температурах. Следует отметить, что по кинетике других реакций в диссоциированном воздухе имеется множество различных данных, на основании анализа которых в [3, 4] рекомендуются наиболее достоверные их значения.

В данной работе для определения константы скорости рассматриваемой реакции используется метод сопоставления экспериментально полученных величин теплового потока с результатами численных расчетов неравновесного вязкого ударного слоя при различных значениях константы скорости этой реакции. Для этого необходимо так выбрать условия эксперимента, чтобы исключить или свести к минимуму вклад в тепловой поток от рекомбинации атомов на поверхности, каталитическая активность которой известна с очень большой погрешностью, и вместе с тем обеспечить отчетливую зависимость теплового потока от величин констант скоростей реакций.

Для исключения влияния каталитичности необходимо использовать модели с некаталитическими покрытиями. Это достигается нанесением на калориметрический датчик теплового потока пленки из  $\text{SiO}_2$ . Такое покрытие при температурах  $300-400^\circ \text{K}$  имеет константу скорости каталитической рекомбинации  $K_w < 10 \text{ см/сек}$  [5].

Влияние неравновесных химических реакций в газовой фазе на теплообмен в случае некаталитической поверхности можно оценить в первом приближении по числу Дамкелера  $\Gamma$ , которое для критической точки при двумерном течении можно представить в виде [6]

$$\Gamma = \frac{4K_r Sc}{\beta T_0^2} \left( \frac{p_0}{R_a} \right)^2$$

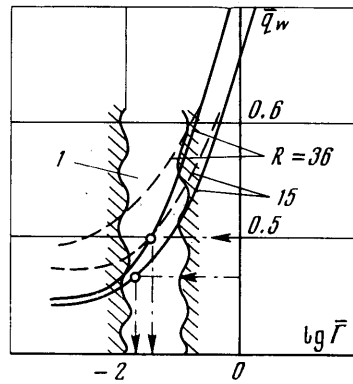
где  $K_r$  — константа скорости рекомбинации,  $\beta$  — градиент скорости,  $Sc$  — число Шмидта,  $T_0$ ,  $p_0$  — температура и давление в точке торможения. Сопоставление экспериментов для типичного режима и расчета по методу работы [6] приведено на фиг. 1 в виде зависимости  $q_w$  от  $\bar{\Gamma}$ , где  $\bar{\Gamma} = \Gamma / R$ ,

$R$  — радиус модели, и указана примерная область 1 значений для Дамкелера для газовой фазы, приемлемых для исследования кинетики рассматриваемой реакции. Сплошные кривые 1 соответствуют  $K_w = 1$  см/сек, пунктирные —  $K_w = 10$  см/сек, кружочками обозначены экспериментальные точки. Здесь и далее тепловой поток отнесен к величине

$$q_{wp} = 0.57 Pr_w^{-0.6} (\beta \rho_0 \mu_0)^{0.5} (i_0 - i_w), \quad \beta = R^{-1} \sqrt{2(p_0 - p_\infty) \rho_0}$$

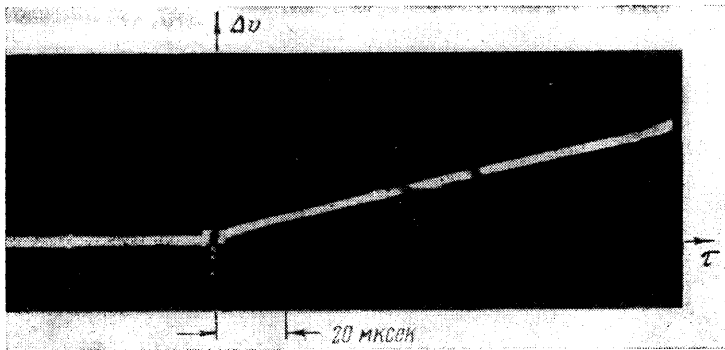
Из фиг. 1 видно, что в рассматриваемой области имеется достаточно отчетливая зависимость  $q_w$  от  $\Gamma$  (или от  $K_r$ ), режим течения близок к замороженному, что обеспечивает достаточно высокую концентрацию атомарного азота по всей толщине пограничного слоя. В экспериментах выбирались такие радиусы модели, чтобы на внешней границе пограничного слоя реализовалось околоравновесное состояние для исключения по возможности влияния процессов диссоциации за ударной волной. В экспериментах использовались модели с различными радиусами кривизны с целью расширить диапазон чисел Дамкелера для каждого выбранного режима. Это позволило получить ряд дополнительных результатов, указанных ниже и находящихся в соответствии с общими представлениями о физической картине исследуемого явления.

Эксперименты проводились в горячем потоке ударной трубы за падающей ударной волной. В качестве толкающего газа использовался водород, подогреваемый в ударно-волновом процессе при двухдиафрагменной схеме установки [7]. Так как общие методики и техника экспериментирования на ударных трубах достаточно хорошо освещены в литературе, остановимся только на некоторых специфических особенностях. Модели были выполнены в виде поперечно-обтекаемых цилиндров различного радиуса: 6, 9, 15, 24 и 36 мм. На лобовой поверхности каждого цилиндра вдоль линии растекания располагался калориметрический датчик электрического сопротивления. Калориметрические датчики изготавливались из циркониевой фольги толщиной 100 мк. Предварительно они покрывались пленкой из двуоксида кремния



Фиг. 1

путем распыления в вакууме при



Фиг. 2

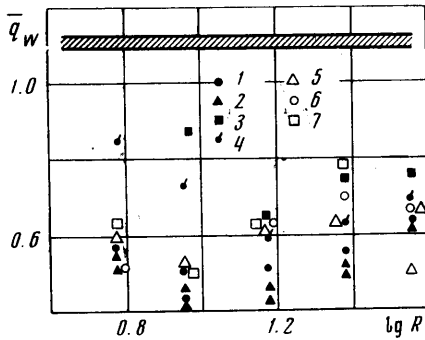
нагреве фольги. Толщина пленки контролировалась с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4 и не превышала 1 мк. Это позволяло пренебречь влиянием теп-

лоемкости и термического сопротивления пленки на величину измеряемого теплового потока. Пленка была достаточно прочной, однако датчики использовались не более 1—2 раз.

Типичная осциллограмма приведена на фиг. 2. В экспериментах измерялись скорость движения ударной волны вдоль камеры низкого давления с помощью ионизационных датчиков, давление перед падающей ударной волной и брались пробы исследуемого газа для анализа его чистоты. Измеренных параметров было достаточно, чтобы определить все параметры, набегающего на модель термодинамически равновесного потока и параметры в окрестности критической точки модели. Как показали оценки, зона неравновесных параметров за падающей ударной волной составляла незначительную часть общей протяженности рабочего потока.

Давление в критической точке вычислялось с использованием  $\kappa = c_p / c_v = \text{const}$  для набегающего потока, а градиент скорости в ее окрестности определялся для ньютоновского распределения давления, что является достаточно точным для условий данных экспериментов. В подавляющем большинстве экспериментов сигнал теплового потока  $q_w$  имел линейный характер изменения во времени  $\tau$  (фиг. 2), что говорит о постоянстве теплового потока ( $q_w = \text{const } dv/d\tau$ ). В большинстве экспериментов на большей части камеры низкого давления скорость движения ударной волны изменялась весьма слабо, что обеспечивало достаточно хорошую равномерность параметров набегающего на модель потока за падающей ударной волной.

В качестве исследуемого газа использовались воздух и азот при двух значениях начального давления  $p_n$  в камере низкого давления — 0.1 и 0.6 мм рт. ст. Все эксперименты можно было отнести к семи различным режимам, для которых впоследствии проводились расчеты.



Фиг. 3

Результаты экспериментов приведены в таблице, где указаны равновесные параметры набегающего потока: давление  $p_\infty$ , температура  $T_\infty$ , скорость  $v_\infty$ , число Маха  $M_\infty$ , а также равновесные параметры в критической точке —  $p_0$ ,  $T_0$  и  $i_D$ . Величина  $i_D$  представляет собой отношение энергии  $i_D$ , затраченной на диссоциацию, к полной энтальпии газа  $i_0$ . Для режима 2 было проведено вдвое больше экспериментов, чем для остальных.

На фиг. 3 представлены нормированные значения измеренных тепловых потоков  $\bar{q}_w = q_w / q_{wr}$  к поверхности с пленкой  $\text{SiO}_2$ . Там же приведена полоса (заштриховано) расчетных равновесных значений  $\bar{q}_{wr} = 1 + (\text{Le}^{0.6} - 1) \bar{i}_D$  при  $\text{Le} = 1.4$  [8]. Режимы обозначены цифрами 1—7. Анализ этих результатов показывает, что они качественно согласуются с представлениями о физической картине исследуемого явления [5, 9, 10]. Во-первых, видно, что снижение тепловых потоков к слабокаталитической поверхности относительно равновесных значений зависит от отношения  $\bar{i}_D$  и параметров торможения, определяющих число Дамкелера для пограничного слоя, и достигает величины почти 2.5 раза. Во-вторых, можно наблюдать повышение нормированных тепловых потоков как с увеличением радиуса модели (увеличение числа Дамкелера для пограничного слоя), так и с его уменьшением (влияние неравновесной диссоциации за ударной волной при малых  $R$ ).

Предварительная оценка величины константы скорости рекомбинации атомов по экспериментальным значениям теплового потока проводилась на основе приближенной теории неравновесного пограничного слоя в бинарной смеси [6]. На основании решения, полученного в работе [6], и с учетом решений [5, 8] для равновесного и замороженного пограничного слоя формула для теплового потока в окрестности критической точки мо-

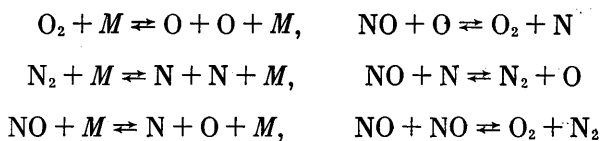
жет быть представлена в виде

$$q_w = 0.57Pr^{-0.8} (\beta\rho_0\mu_0)^{0.5} (i_0 - i_w) \{1 + [Le^{0.6}(1-z+\varphi z) - 1]i_D\} \quad (1)$$

где  $\varphi$  — параметр, учитывающий вклад в тепловой поток от рекомбинации атомов на стенке [5];  $z = \alpha(0) / \alpha_F(0)$  — отношение массовых концентраций атомов на стенке при неравновесном и замороженном течении в пограничном слое [6]. Величина  $z$  определенным образом, согласно работе [6], связана с константой скорости рекомбинации атомов  $K_r$ . На основании измеренных тепловых потоков и параметров газа в экспериментах из соотношения (1) определялась величина  $z$  и затем константа скорости  $K_r$ .

Расчет проводился для числа  $Le = 1.4$  при двух значениях константы скорости рекомбинации атомов на поверхности ( $K_w = 1$  и  $10$  см/сек), которая определяет, в частности, величину параметров  $\varphi$  и  $z$ . Расчеты показали, что для подавляющего большинства экспериментов, в том числе и для экспериментов с наибольшим содержанием атомов азота в пограничном слое, константы скорости лежат в диапазоне  $1 \cdot 10^{14} - 1 \cdot 10^{15}$  см<sup>6</sup>/моль<sup>2</sup>·сек. Следует отметить, что при  $K_w = 10$  см/сек. для ряда экспериментов расчетные тепловые потоки, соответствующие предельным минимальным значениям при замороженном течении в пограничном слое, оказались выше экспериментальных значений. Это указывает на то, что каталитическая активность использованной в экспериментах пленки SiO<sub>2</sub> соответствует величине  $K_w < 10$  см/сек. Этот экспериментальный факт подтверждает данные других работ, например [5], и иллюстрируется фиг. 1.

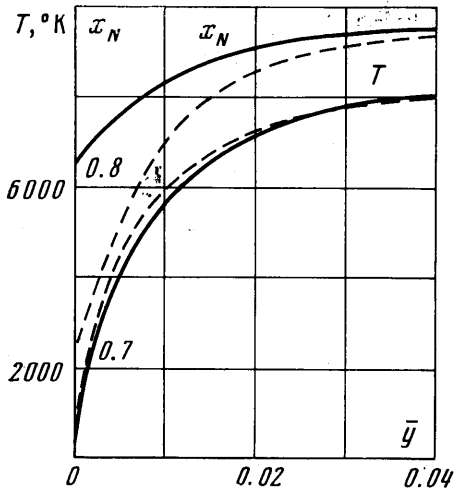
В численных расчетах, проведенных по методу, изложенному в работах [9,10], использовались уравнения сжатого вязкого ударного слоя в многокомпонентной смеси с учетом размытой ударной волны. Не останавливаясь на математической стороне метода, укажем здесь основные предположки, связанные с учетом неравновесных физико-химических превращений и использованные в расчетах. Предполагалось, что диссоциированный воздух состоит из следующих пяти компонентов: O, N, NO, O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>, между которыми происходят химические реакции



Здесь  $M$  — любая из имеющихся третья каталитическая частица. Для режимов с азотом учитывалась одна вторая реакция и компоненты N и N<sub>2</sub>.

Предполагалось также, что константы скорости прямой и обратной реакций однозначно связаны между собой через константу равновесия, являющуюся функцией только температуры и независимую от предыстории процесса. В соответствии с этим принималось, что внутренние степени свободы молекул находятся в равновесии с поступательными, т. е. релаксация внутренних степеней и ее влияние на константы скоростей отсутствуют. Это допущение оправдано тем, что термодинамическое состояние колебательных степеней свободы и их влияние на кинетику химических реакций не приводит к значительному изменению теплового потока [11].

В данных расчетах за основу приняты константы скоростей реакций, рекомендованные в работе [12]. Методика определения коэффициентов вязкости, теплопроводности и коэффициентов бинарной диффузии многокомпонентной смеси представлена в [9]. При расчете энтальпии от-



Фиг. 4

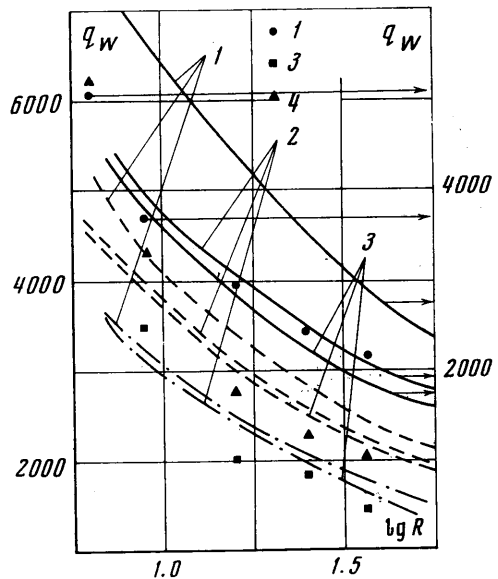
лось первое значение  $K_{rN}$ . Вследствие того что отношение констант скорости прямых и обратных реакций определялось через константу равновесия, изменение константы скорости реакции рекомбинации в области пограничного слоя приводит автоматически к аналогичному изменению константы скорости диссоциации. Однако в низкотемпературной части пограничного слоя определяющей является рекомбинация атомов, а диссоциация практически не идет, поэтому изменение константы скорости диссоциации рассматриваемой реакции, обусловленное вариацией константы скорости рекомбинации, является несущественным для величины теплового потока.

Характерные профили температуры  $T$  и молярной концентрации атомов азота  $x_N$  по толщине части вязкого ударного слоя приведены на фиг. 4, где  $\bar{y} = y/R$  пунктирные кривые соответствуют  $K_{rN} = 10^{15}$ , а сплошные —  $K_{rN} = 10^{14}$ . Сопоставление результатов расчетов тепловых потоков с экспериментом

приведено на фиг. 5, 6, где кривыми 1, 2, 3 представлены численные расчеты для указанных выше значений константы скорости. На фиг. 5 сплошные кривые соответствуют режиму 1, штрихпунктирные — режиму 3, пунктирные — режиму 4. На фиг. 6 сплошные кривые относятся к режиму 6, а пунктирные — к режиму 7. При сравнительно низкой температуре торможения (режимы 3 и 4 на фиг. 5), при которой доля атомов азота не велика, особенно в низкотемпературной области пограничного слоя ( $< 20\%$ ),

дельных компонент предполагалось, что внутренние степени свободы находятся в равновесии при поступательной температуре. Возбуждением электронных уровней и ионизацией пренебрегалось, что вполне приемлемо при температурах, меньших  $10\,000^\circ\text{K}$ .

Расчеты для каждого эксперимента проводились при трех значениях константы скорости рекомбинации реакции  $N + N + N \rightarrow N_2 + N$  в пограничном слое (т. е. в пристеночной области вязкого ударного слоя):  $K_{rN} = 2.3 \cdot 10^{21} \cdot T^{-1.5}$  в соответствии с работами [1] и [12],  $K_{rN} = 10^{14}$ ,  $K_{rN} = 10^{15}$ . В области, прилегающей к ударной волне, где существенны процессы диссоциации, использовалось



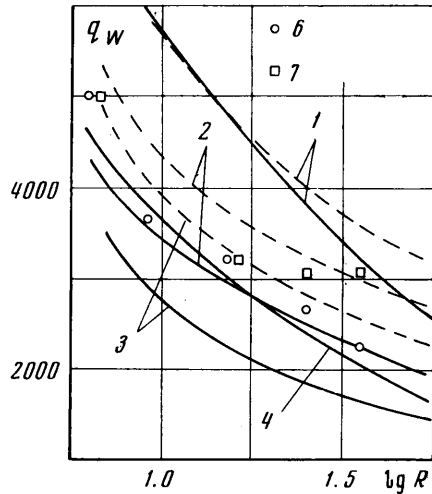
Фиг. 5

расчетные значения тепловых потоков слабо зависят от выбора константы скорости  $K_{r,N}$  и удовлетворительно согласуются с экспериментом. При высокой температуре торможения (режимы 1, 6, 7), при которой доля атомов азота достигала 80–90%, наблюдается значительное расхождение расчетных значений между собой в зависимости от выбора  $K_{r,N}$ . При этом их наилучшее согласие с экспериментом достигается в среднем при значениях  $K_{r,N} = 10^{14} - 10^{15}$ . Расчетные значения теплового потока, полученные при величине  $K_{r,N}$  из работ [1,12] (кривые 1), значительно (до 60%) превышают эксперимент и расчет при  $K_{r,N} = 10^{14} - 10^{15}$ .

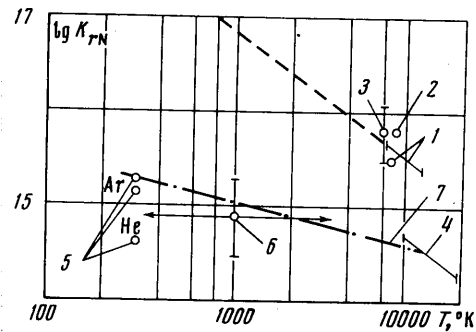
Таким образом, сопоставление эксперимента и расчета показывает, что экстраполяция в область низких температур зависимостей для константы скорости исследуемой реакции, полученных в работах [1,2], приводит к существенному завышению константы скорости в низкотемпературной области, и, следовательно, теплового потока.

Константы скоростей всех остальных реакций, использованные в расчетах, являются достоверными по крайней мере в рамках точности, обусловленной их влиянием на тепловой поток и точностью эксперимента.

Путем сопоставления осредненных экспериментальных и расчетных значений нормированного теплового потока, полученных при указанных выше вариантах константы скорости реакции 2 при  $M = N$ , определялось значение константы скорости для этой реакции. Для этой цели были



Фиг. 6



Фиг. 7

выбраны эксперименты на режимах с наиболее высокой степенью диссоциации, т. е. с наибольшим содержанием атомарного азота в пограничном слое: режим 1 (воздух), режимы 6 и 7 (азот). На режимах 1 и 6 концентрация атомов азота при параметрах торможения в критической точке достигала 80–90%, на режиме 7 – 55%. Эксперименты с моделями радиуса 6 мм для этой цели не использовались из-за отсутствия околоравновесного состояния на внешней границе пограничного слоя. Определенное таким образом значение  $K_{r,N}$ , осредненное по 12 экспериментам, приводится на фиг. 7 с указанием границ разброса (обозначено цифрой 6). Оно ориентировочно отнесено к температуре 1000° К. Возникает вопрос, насколько правомочным было использование в расчетах констант скорости, не зависящих от температуры, и если ее влияние на константу скорости все же имеет место, то к какой определяющей температуре следует отнести полученные значения  $K_{r,N}$ .

Исследуемый газ	Воздух				Азот		
	0.1		0.6		0.1		0.6
	1	2	3	4	5	6	7
$p_N$ , мм рт. ст.							
№ режима							
$p_\infty$ , кг/см <sup>2</sup>	0.057	0.068	0.14	0.17	0.036	0.056	0.21
$T_\infty$ , °K	5900	6150	4500	5100	5500	5800	5700
$v_\infty$ , м/сек	6200	6700	3900	4300	5000	6160	4400
$M_\infty$	3.5	3.6	2.8	3	3.2	3.7	2.9
$p_0$ , кг/см <sup>2</sup>	0.83	1	1.4	1.8	0.44	0.9	2.1
$T_0$ , °K	8650	10200	6350	6800	6800	7800	7150
$i_D/i_0$	0.67	0.6	0.5	0.59	0.62	0.69	0.54
$R$ , мм	5000	6180—5940	—	6230	2260	5000	4900
$q_w$ ккал/м <sup>2</sup> сек	6	4020—3910	3520	4290	—	3580	3070
	9	2900—3420	2040	2770	1770	3180	3150
	15	2460	2760	2680	1860	2280	1530
	24	2460	2760	2680	1860	2280	1530
	36	2240	2020	2860	1490	2040	1180
							2240
							3080

С этой целью был проведен расчет для режима 6 при  $K_{TN} = 3.5 \cdot 10^{16} T^{-0.5}$  (прямая 7 на фиг. 7). Это выражение для константы построено на основе данных работы [2] для высокотемпературной области и полученных выше результатов для низкотемпературной области. Результаты расчета приведены на фиг. 6 (кривая 4), откуда видно, что они так же, как и при  $K_{TN} = \text{const}$  удовлетворительно согласуются с экспериментом. Поэтому можно заключить, что на тепловой поток оказывает основное влияние осредненное значение  $K_{TN}$  при низких температурах, а температурная зависимость имеет второстепенное значение. Вследствие этого по результатам данной работы можно рекомендовать значение  $K_{TN}$  в пределах от  $10^{14}$  до  $10^{15}$ :  $K_{TN} \approx 8 \cdot 10^{14}$  в диапазоне  $T \approx 500-3000^\circ \text{K}$ . Этот диапазон температур указан на фиг. 7.

На фиг. 7 приведено сопоставление полученного значения с имеющимися данными. (Данные 1, 2, 3, 4, 5 соответствуют работам [1, 14, 13, 2, 3].) Прежде всего следует отметить, что оно оказалось гораздо ниже значений, получающихся путем экстраполяции данных работ [1, 2] на низкие температуры. Эти данные получены пересчетом по константе скорости диссоциации с использованием константы равновесия и поэтому не могут считаться достоверными. На фиг. 7 приведен также результат определения  $K_{TN}$  в работе [13] без использования константы скорости диссоциации. Примечательным является тот факт, что полученное значение  $K_{TN}$  находится в удовлетворительном согласии с результатами прямых измерений для инертных газов He и Ar в качестве третьих частиц [3] при низких температурах. Имея это в виду, а также данные одной из последних работ [2] для высоких температур, можно предполагать, что температурная зависимость константы скорости рекомбинации  $K_{TN}$  в диапазоне  $300-10\,000^\circ \text{K}$  не очень велика, а значение константы  $K_{TN}$  в этом диапазоне по порядку величины составляет  $10^{15} \text{ см}^6 / \text{моль}^2 \cdot \text{сек}$ .

Поступила 4 IV 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вугон S. Shock-tube measurement of the rate of dissociation of nitrogen. J. Chem. Phys., 1966, vol. 44, p. 1378.
2. Appleton J. P., Steinberg M., Liquornik D. J. Shock-tube study of nitrogen dissociation using vacuum-ultraviolet light absorption. J. Chem. Phys., 1968, vol. 48, p. 599.
3. Кондратьев В. Н. Константы скорости газозафазных реакций. Справочник. М., «Наука», 1970.

4. Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М., «Наука», 1965.
5. Gould R. On catalytic recombination rates in hypersonic stagnation heat transfer. *Jet Propulsion*, 1958, No. 11.
6. Inger G. R. Nonequilibrium hypersonic stagnation flow with arbitrary surface catalycity including low Reynolds number effects. *Internat. J. Heat and Mass Trans.*, 1966, No. 8.
7. Морозова Л. В., Рузавин Е. И. Оптимальные параметры двухдиафрагменной ударной трубы с учетом пограничного слоя за ударной волной в средней камере. *Изв. АН СССР, МЖГ*, 1971, № 3.
8. Fay J. A., Riddell F. R. Theory of stagnation point heat transfer in dissociated air. *JAS*, 1958, vol. 25, No. 2.
9. Воронкин В. Г., Гераскина Л. К. Неравновесный ламинарный пограничный слой диссоциирующего воздуха на осесимметричных телах. *Изв. АН СССР, МЖГ*, 1969, № 3.
10. Воронкин В. Г. Неравновесное вязкое течение многокомпонентного газа в окрестности критической точки затупленного тела. *Изв. АН СССР, МЖГ*, 1971, № 2.
11. Ладнова Л. А. Неравновесный вязкий ударный слой на теле с произвольной каталитической активностью поверхности. *Вестн. ЛГУ*, 1969, № 13.
12. Lin S. C., Teare J. D. Rate of ionization behind shock waves in air. II. Theoretical Interpretations. *Phys. Fluids*, 1963, vol. 6, No. 3.
13. Ионов В. П., Николаев Г. Н. Экспериментальное определение констант скорости рекомбинации кислорода и азота в условиях течения диссоциированных газов в соплах. *Изв. АН СССР, МЖГ*, 1968, № 6, стр. 154—168.
14. Allen R., Keck J. C., Samm J. C. Nonequilibrium radiation and the recombination rate of shock-heated hydrogen. *Phys. Fluids*, 1962, vol. 5, No. 3.