

УДК 533.6.011.72+539.196

РЕКОМБИНАЦИЯ КИСЛОРОДА В СВЕРХЗВУКОВОМ ОХЛАЖДАЮЩЕМся ПОТОКЕ

ДУШИН В. К., ЗАБЕЛИНСКИЙ И. Е., ШАТАЛОВ О. П.

Достоверная информация о величине константы скорости рекомбинации атомов кислорода k_r , описывающей реакцию $O+O+M \rightarrow O_2+M$, необходима для корректного расчета течения газа в охлаждающихся потоках, соплах, при обтекании боковых поверхностей тел и т. п. Вместе с тем имеющиеся в литературе данные об этой константе немногочисленны и весьма разбросаны. В результате анализа, выполненного например, в обзоре [1], в этой работе не дается никакой рекомендации о величине k_r для случая $M=O_2$ и предлагается пользоваться константой скорости обратной реакции, пересчитывая ее в k_r через константу равновесия в области температур выше 2000 К.

В данной работе исследование процесса рекомбинации кислорода проводилось двумя способами: путем измерения поглощения ультрафиолетового излучения образующимися в сверхзвуковом сопле молекулами кислорода и путем измерения давления газа в этом сопле. Применительно к рассматриваемой задаче метод абсорбционной спектроскопии оказался более чувствительным и его использование дало возможность измерять константу скорости рекомбинации при малой степени начальной диссоциации кислорода и более низких температурах (вплоть до 1000 К). Пьезоэлектрическая методика позволила выполнить измерения при более высоких температурах и на порядок больших концентрациях рекомбинирующих атомов. Сравнение полученных результатов с имеющимися в литературе данными позволяет предложить выражение для константы скорости рекомбинации атомов кислорода (в случае столкновения с молекулами O_2).

1. Методика экспериментов. Эксперименты выполнялись в плоском клиновидном сопле, установленном в торце ударной трубы. Камера низкого давления имела внутренний диаметр 49,3 см и длину 12 м. На расстоянии 1,5 м от торца в камере низкого давления было установлено плоское клиновидное сопло с отражающей стенкой. Область перед соплом фактически представляет собой форкамеру, содержащую неподвижный газ с параметрами, соответствующими параметрам волны, отраженной от стенки сопла. Эти параметры рассчитывались стандартными методами и являлись входными параметрами при проведении и обработке соплового эксперимента.

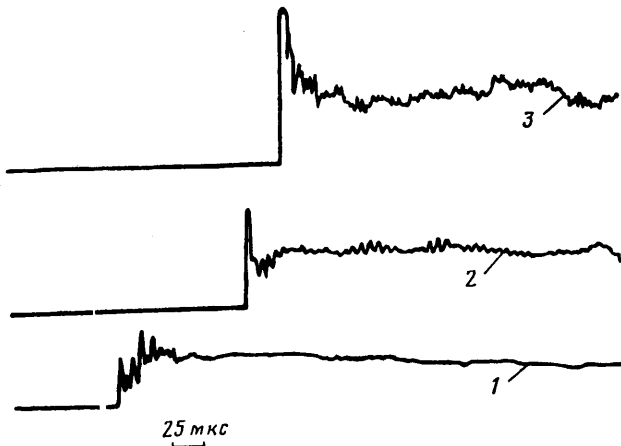
В данной работе использовалось сопло с полным углом раскрытия 15° , высотой критического сечения 4 мм и входным конфузорным профилем с радиусом скругления 8 мм. В стенках сопла на расстоянии 46 и 126 мм от критического сечения были установлены пьезоэлектрические датчики. Еще один датчик был установлен в боковой стенке трубы по оси потока на расстоянии $x=76$ мм от критического сечения.

На расстоянии 73 мм от критического сечения сопла в стенках трубы имелись смотровые щели, закрытые кварцевыми окнами, что давало возможность одновременно с пьезоэлектрическими измерениями проводить измерение поглощения ультрафиолетового излучения охлаждающимся потоком газа.

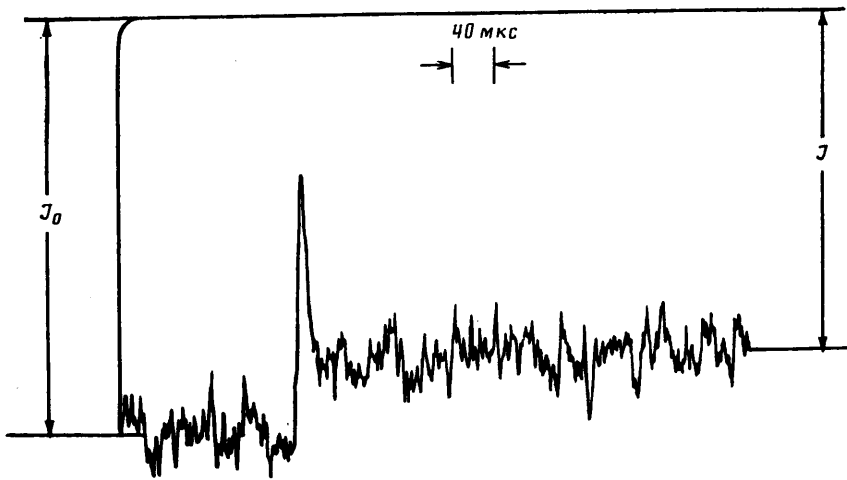
Исследуемый газ (кислород) перед наполнением им трубы очищали путем фракционирования в жидком азоте. Труба откачивалась форвакуумным насосом до давления $\sim 10^{-2}$ Тор. Скорость натекания газа в ударную трубу за счет недостаточной ее герметичности и десорбции газа со стенок не превышала $4 \cdot 10^{-5}$ Тор/мин. Скорость падающей ударной волны измерялась с помощью пленочных (тепловых) датчиков с точностью не хуже 0,5%. Подробности методики работы с использованной ударной трубой описаны в [2].

Сигналы датчиков давления, скорости и сигналы с фотоумножителей, регистрирующих поглощение УФ-излучения, поступали на вход цифровых регистраторов переходных процессов типа ДАТАЛАБ после чего они могли воспроизводиться на графопостроителе и анализироваться.

Измеренные в эксперименте значения давления рекомбинирующего газа и его поглощательной способности сравнивались с результатами расчета, выполнявшегося



Фиг. 1



Фиг. 2

с использованием различных «пробных» значений константы скорости рекомбинации. Используемая для этого программа расчета описана в [3], поэтому здесь дадим лишь ее краткую характеристику. Кинетическая модель учитывала процессы колебательной релаксации кислорода, его рекомбинации с образованием молекул O_2 и O_3 , обменные реакции и взаимное влияние процессов колебательной релаксации и диссоциации O_2 . Решение задачи о течении в сопле сверхзвукового потока химически реагирующей и релаксирующей газовой смеси проводилось в квазиодномерной постановке, в качестве начальных условий задавались начальные условия эксперимента. Варьирование значений «пробных» констант скорости рекомбинации осуществлялось до совпадения полученных в расчетах и измеренных в эксперименте характеристик газа — давления и величины поглотательной способности. Попытка измерения константы скорости рекомбинации кислорода путем регистрации давления опирается на тот известный факт, что в отличие от ударных волн, где чувствительным к кинетике параметром является плотность, в охлаждающемся потоке таким параметром является давление. Использувавшиеся в работе пьезоэлектрические датчики предварительно калибровались путем измерения давления в падающей ударной волне с известными равновесными параметрами. Чувствительность использованных датчиков составляла 0,62, 0,54, 0,42 В/атм. Точность калибровки $\pm 7\%$. Образец зарегистрированных сигналов представлен на фиг. 1 ($P_5=15,7$ атм, $T_5=3852$ К, 1 см = 25 мкс; 1 — датчик в торце сопла; 2 — в сопле, $x=46$ мм; 3 — в сопле, $x=76$ мм).

В описываемых экспериментах изучался кислород, нагретый в отраженной ударной волне до давлений 8–33 атм при температуре 3670–4470 К, что соответствует начальной степени диссоциации кислорода 25–44%. Эти параметры брались в качестве начальных условий при обработке экспериментов, а константа скорости рекомбинации кислорода в соответствии с рекомендацией [1] в первом приближении

выбиралась равной константе, полученной путем пересчета константы скорости диссоциации. Эксперименты по измерению поглощательной способности кислорода выполнялись с использованием монохроматора ЗМР-3, выделявшего излучение с длиной волны $\lambda=210$ и 230 нм. В качестве источника излучения использовался серийный прибор ЛОС-2, работающий на базе кварцевой лампы высокого давления ДКСШ-1000, наполненной ксеноном. Излучение лампы, прошедшее сквозь сопло, смотровые щели на ударной трубе и монохроматор, регистрировалось фотоумножителем ФЭУ-99, «слепым» к излучению в видимом диапазоне спектра. Характер осциллограмм был всегда одинаков (фиг. 2) ($x=32$ мм, $\lambda=230$ нм, $p_1=0,0054$ атм, $V_1=2730$ м/с): после начального всплеска, характеризующего «запуск» сопла (подробнее об этом см. в [6]), наблюдался постоянный уровень поглощенного сигнала, соответствующий стационарному истечению колебательно-возбужденного и при высоких температурах — частично диссоциированного кислорода. Доля света, поглощенного молекулами O_2 , определялась в соответствии с законом Бэра концентрацией и колебательным состоянием поглощающих частиц. Эффективные сечения поглощения кислорода в указанном диапазоне длин волн были исследованы в [7]. Их температурная зависимость хорошо аппроксимируется бальмановским распределением населенностей поглощающего (основного) электронного состояния

$$A=1-\exp(-kl)=1-\exp(-n\sigma(T_k)l) \quad (1.1)$$

$$\sigma(T_k)=\sigma_0\left(1-\exp\left(-\frac{\theta}{T_k}\right)\right)\exp\left(-\frac{m\theta}{T_k}\right)$$

$$\theta=2240 \text{ К}$$

где для $\lambda=210$ и 230 нм, $\sigma_0=63,1 \cdot 10^{-19}$ и $25,1 \cdot 10^{-19}$ см², $m=4,1$ и $4,96$ соответственно.

Здесь A — доля зондирующего излучения, поглощенная газом; n — плотность числа поглощающих молекул; l — длина оптического пути в поглощающей среде, $l=49,3$ см; $\sigma(T_k)$ — эффективное сечение поглощения в исследуемом интервале длин волн. Параметры в (1.1) являются уточнением параметров, приведенных в [7].

2. Результаты и обсуждение. Как видно из (1.1) наблюдаемое в сопле поглощение зависит как от колебательного состояния поглощающих молекул O_2 (величины σ), так и от их концентрации. При скоростях падающей ударной волны более 1700 м/с в отраженной ударной волне образуется достаточное количество атомов O для того, чтобы была возможность наблюдать процесс их рекомбинации в сопле, анализируя величину поглощательной способности A . С этой целью сравнивались рассчитанные и измеренные значения A , причем в расчете закладывались известные значения времен колебательной релаксации кислорода, «пробные» значения константы скорости рекомбинации k_r кислорода в реакции $O+O+M \rightarrow O_2+M$ и приведенные выше выражения для $\sigma(T_k)$. Константа скорости рекомбинации определяется в соответствии с кинетическим уравнением

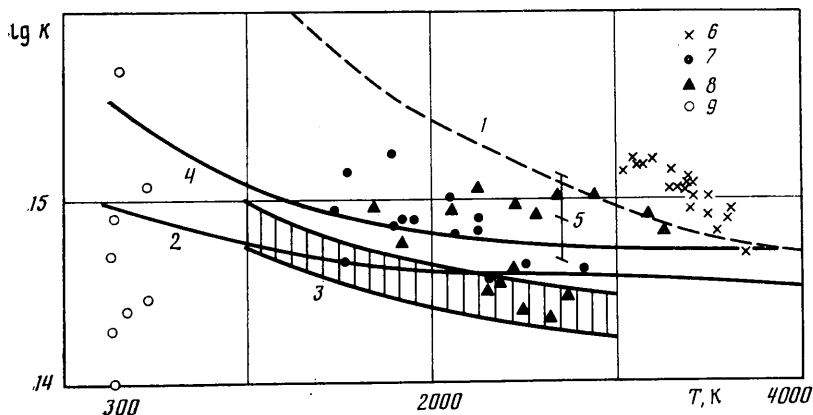
$$d[O_2]/dt=k_r[O]^2[M], \text{ где } [O_2], [O] \text{ и } [M]$$

— соответственно концентрация молекул O_2 , атомов O и частиц M , играющих роль третьих тел в процессе рекомбинации. В качестве пробных констант в расчетах использовались: высокотемпературная экстраполяция константы скорости диссоциации кислорода [1] (при пересчете ее через константу равновесия), рекомендация [8], рекомендации банка АВО-ГАДРО [5]; параметры этих пробных констант варьировались с целью более точного определения искомых значений. Важно отметить, что выбор начальных условий и использование в описанных экспериментах «мягкого» сопла с большим критическим сечением и малым углом раскрытия позволяет наблюдать кинетику рекомбинации по всей длине сопла вплоть до сечения $x=73$ мм, в котором проводились измерения поглощения.

Наилучшее совпадение с экспериментом в области $T=1000-3000$ К дает использование в расчетах константы, являющейся нижней границей рекомендации [8]

$$k_r=AT^n \text{ см}^6/\text{моль}^2 \cdot \text{с}, \lg A=15,99, n=-0,41 \quad (2.1)$$

Разброс экспериментальных точек в этой серии экспериментов достигал 30%.



Фиг. 3

При измерении k_r с помощью пьезоэлектрической методики расчет дает распределение вдоль сопла параметров рекомбинирующего газа, в частности давления, и «пробная» константа скорости рекомбинации варьировалась до совпадения измеренных экспериментально в каждом из трех сечений сопла и полученных в расчете значений давления. Подобраные таким образом значения k_r для реакции $O+O+O_2 \rightarrow O_2+O_2$ в области температур $T=1680-3250$ К описываются зависимостью типа (2.1), параметры которой с точностью до множителя 2 и с учетом имеющихся низкотемпературных данных совпадают с рекомендацией [5]

$$\lg A=16,95, \quad n=-0,63$$

На фиг. 3 представлены результаты измерения константы скорости рекомбинации кислорода в реакции $O+O+O_2 \rightarrow O_2+O_2$, полученные в двух указанных выше сериях измерений. На этой же фигуре представлены взятые из обзора [1] и другие имеющиеся в литературе данные о константе скорости рассматриваемой реакции: 1 — экстраполяция в область низких температур значений k_r , полученных при пересчете константы скорости диссоциации кислорода; 2 — рекомендация работы [8]; 3 — результаты абсорбционного эксперимента, данная работа; 4 — рекомендация [5]; 5 — результаты [10]; 6 — результаты [9]; 7 — результаты [4]; 8 — результаты пьезоэлектрических измерений в сопле, данная работа; 9 — сводка данных при $T \sim 300$ К, взятая из обзора [1]. Размерность k_r — $\text{см}^6/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$.

Анализ полученных значений k_r с учетом результатов других работ, выполненных приблизительно в том же температурном интервале, и многочисленных, хотя и сильно разбросанных измерений при комнатной температуре показывает, что в области $T=298-4000$ К значения константы скорости рекомбинации k_r ($M=O_2$) лежат ниже значений, полученных путем пересчета высокотемпературных констант скорости обратной реакции. На фиг. 3 результаты этого пересчета показаны пунктиром.

По поводу выполненных измерений и полученных результатов следует сделать ряд замечаний.

Во-первых, в исследованных режимах истечения чувствительность давления газа в сопле к изменению константы скорости рекомбинации оказалась достаточно низкой — давление изменяется менее чем на 20% при изменении k_r в 5 раз. Поэтому определение константы путем измерения давления в сопле с точностью лучше множителя 2 оказалось невозможным, что привело к значительному разбросу экспериментальных результатов. (Чувствительность абсорбционной методики была вдвое выше.)

Во-вторых, очевидно, что помимо молекул O_2 атомы O также играют роль третьих тел, на которых происходит рекомбинация кислорода. (Моль-

ная доля молекул озона в данных экспериментах составляла менее 10^{-5} , поэтому влиянием этих молекул на исследуемую величину k_r можно пренебречь.) Константа скорости рекомбинации $O+O+O \rightarrow O_2+O$ в данной работе отдельно не исследовалась и в соответствии с тем, что известно о константах скорости обратной реакции, она принималась равной утроенному значению константы $k_r(M=O_2)$. Есть данные [1], что эффективность атомов O в процессе рекомбинации может быть сравнимой с эффективностью молекул O_2 и даже еще меньшей, поэтому использованное допущение $k_r(M=O)=3k_r(M=O_2)$ может вносить дополнительную ошибку в полученный результат. Как показали оценки, эта ошибка, однако, не выходит за пределы разброса приведенных на фиг. 3 точек, поскольку концентрация атомов O даже на входе в сопло менее 50% и постоянно падает вдоль сопла. Если, однако, реальная эффективность атомов выше заложенной в расчеты, то полученный здесь результат оказывается систематически завышенным.

Третье замечание состоит в том, что все исследованные в работе режимы течения «кинетические», т. е. рекомбинация не «замораживается» вдоль всей длины сопла вплоть до самого удаленного от критического сечения датчика, находящегося от него на расстоянии 126 мм. Это объясняется достаточно большой величиной критического сечения сопла, малым углом его раствора и достаточно высокими начальными давлениями газа. Наличие рекомбинационного режима вдоль всего сопла позволило отнестись полученные значения k_r к температурам, соответствующим тому же сечению сопла, в котором проводилось измерение давления или поглощения.

Из двух серий экспериментов, выполненных в данной работе, результаты спектроскопических измерений представляются более надежными. Спектроскопическая методика более чувствительна к исследуемому процессу, результаты имеют меньший разброс и в большей степени свободны от неконтролируемого влияния атомов O в качестве партнера — третьего тела. Эти результаты близки к значениям, рекомендованным в справочнике [8], и в коридоре ошибок, соответствующем множителю 2, в значительной степени перекрываются с результатами других измерений.

Вместе с тем тот факт, что полученные спектроскопическим путем значения оказались более низкими, чем данные по измерению давления или плотности, вероятно, не является случайным. Использованная методика ультрафиолетового зондирования образующихся в рекомбинации молекул O_2 чувствительна лишь к молекулам, образовавшимся в основном электронном состоянии. При этом из поля зрения выпадают молекулы, рекомбинирующие в возбужденные (в первую очередь метастабильные) электронные состояния, а доля таких молекул может составлять десятки процентов. Поэтому данные, полученные интегральными методами (по измерению давления, температуры, плотности), дающие в среднем большие значения константы, могут быть ближе к истине.

Более надежная информация о распределении рекомбинирующих молекул по электронным состояниям может быть получена путем прямого зондирования этих состояний и путем контроля баланса числа исчезающих атомов и образующихся молекул. Постановка таких экспериментов планируется в ближайшее время. Вместе с тем очевидно, что необходимо как увеличение точности измеряемой константы скорости, так и получение данных в более низкотемпературной области — от 300 до 1500 К, где константа исследована недостаточно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Baulch D. L., Drysdale D. D., Duxbury J., Grant S. J. Evaluated kinetic data for high temperature reactions. V. 3. Homogeneous gas phase reactions of the O_2-O_3 system, the $CO-O_2-H_2$ system and sulphur-containing species. London: Butterworths; 1976. 593 p.

2. *Забелинский И. Е., Лосев С. А., Шагалов О. П.* Некоторые вопросы методики проведения физического эксперимента на ударной трубе с соплом // Инж.-физ. журн. 1985. Т. 48. № 3. С. 357–364.
3. *Душин В. К., Шагалов О. П.* Исследование течений смеси кислорода с аргонном в соплах с учетом взаимного влияния химической и колебательной неравновесности // Изв. АН СССР. МЖГ. 1981. № 3. С. 87–95.
4. *Kiefer J. H., Lutz R. W.* Recombination of oxygen atoms at high temperatures as measured by shock-tube densitometry // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 5. P. 1709–1714.
5. *Кривоносова О. Э., Лосев С. А., Наливайко В. П. и др.* Рекомендуемые данные о константах скорости химических реакций между молекулами, состоящими из атомов N и O // В кн. Химия плазмы. В. 14/Под ред. Б. М. Смирнова. М.: Энергоатомиздат, 1987. С. 3–25.
6. *Баженова Т. В., Гвоздева Л. Г.* Нестационарное взаимодействие ударных волн. М.: Наука, 1977. 274 с.
7. *Душин В. К., Забелинский И. Е., Шагалов О. П.* Эффективные сечения поглощения УФ-излучения молекулами O₂ в широком интервале температур // Журн. прикл. спектроскопии. 1983. Т. 39. № 3. С. 440–444.
8. *Кондратьев В. Н.* Константы скорости газофазных реакций. М.: Наука, 1970. 351 с.
9. *Солоухин Р. И.* Измерение скорости рекомбинации кислорода в ударных волнах // Физика горения и взрыва. 1967. Т. 3. № 3. С. 402–411.
10. *Wilson J.* An experiment to measure the recombination rate of oxygen // J. Fluid Mech. 1963. V. 15. Pt 4. P. 497–512.

Москва

Поступила в редакцию
27.VI.1986