

УДК 533.6.011 : 539.196

© 1994 г. В. Н. МАКАРОВ, О. П. ШАТАЛОВ

## ГАЗОДИНАМИЧЕСКИЙ ГЕНЕРАТОР ОЗОНА

Экспериментально и теоретически исследовано образование озона при истечении из сверхзвукового сопла частично диссоциированного кислорода. Расчет сверхзвукового течения химически реагирующей газовой смеси, содержащей избыточные атомы О, выполнен в одномерном приближении для класса плоских клиновидных сопел. Показано, что при начальных давлениях газа перед входом в сопло около 10 атм, температуре  $T_0 \approx 1000$  К в соплах с полным углом раствора  $30^\circ$  С и высотой критического сечения  $h_* \approx 1$  мм удается получить концентрацию озона около 1%, что сравнимо с обычными озонаторами, но производительность такого устройства на 2—3 порядка выше. Выполненные на ударной трубе с соплом эксперименты по измерению поглощения УФ-излучения рекомбинирующим в сопле кислородом в условиях, далеких от оптимальных, показали наличие в потоке молекул озона, образующегося в рекомбинации  $O + O_2$ .

Существенной особенностью сверхзвуковых охлаждающихся потоков химически реагирующих газов является возможность получения значительных сверхравновесных концентраций продуктов реакции — эффект «закалки», основанный на падении скорости распада этих продуктов с понижением температуры и давления газа. Этот эффект, в частности, используется на практике в плазмохимических реакторах для производства окислов азота. В данной работе исследуется возможность использования сверхзвуковых сопел для производства озона.

Обычно озон получают в проточных разрядных системах (озонаторах), где он образуется в результате рекомбинации частично диссоциированного в разряде кислорода (см., например, [1]). При всех достоинствах этого метода (простота, экономичность) остается вопрос повышения выхода молекул  $O_3$  на единицу начальной массы газа (кислорода, воздуха, смесей кислорода с инертным разбавителем) и вопрос повышения производительности озонатора. Целенаправленное газодинамическое управление параметрами потока с использованием профилированных сопел открывает здесь дополнительные возможности. В частности, в [2] было показано, что при охлаждении в сверхзвуковом сопле частично диссоциированного кислорода при температурах порядка 1000 К образуется озон в концентрациях, на много порядков превышающих равновесные. Абсолютные концентрации озона, оцененные в этой работе, не превышали, однако,  $10^{13}$  частиц/см<sup>3</sup>, что значительно уступает концентрациям, получаемым в обычных условиях. В [3] была поставлена и теоретически решена задача оптимизации сверхзвуковой части сопла и параметров газа перед ним с целью получения максимального выхода озона при условии равновесного разогрева кислорода в смеси с инертным разбавителем перед входом в сопло. Хотя оцененные в этой работе концентрации озона достигали  $10^{15}$ — $10^{16}$  частиц/см<sup>3</sup>, одновременно стало очевидным, что получить выход озона по такой схеме более 0,1% затруднительно. Это связано с тем, что при низкой начальной температуре газовой смеси мала исходная равновесная концентрация атомов О и, как следствие, мала относительная концентрация образующихся молекул  $O_3$ , а при высоких температурах затруднен процесс образования озона.

В данной работе рассматривается ситуация, при которой сохраняется возмож-

ность управлять характеристиками потока с помощью профилированного сопла, но одновременно на входе в сопло или в его сверхзвуковой части создается избыточная концентрация атомов О (например с помощью электрического разряда). Ставится задача поиска оптимальных концентраций атомов О, которые обеспечивают максимальный выход озона. Одновременно в работе принята попытка в эксперименте на ударной трубе обнаружить озон, образующийся в сверхзвуковом охлаждающемся потоке частично диссоциированного кислорода.

1. Используемая в расчетах кинетическая модель учитывала процессы рекомбинации кислорода с образованием молекул  $O_2$  и  $O_3$  и обменные реакции с участием атомов и молекул кислорода и озона



Здесь  $M = O, O_2, O_3, Ar$ .

Колебательная релаксация молекул  $O_2$  и  $O_3$ , протекающая быстрее процессов рекомбинации, предполагалась завершенной, т. е. химические реакции (1.1)—(1.3) рассматривались для колебательно-равновесных молекул. Для молекул  $O_2$  это предположение оправданно и подтверждается экспериментами по исследованию рекомбинации кислорода в соплах [4, 5]. Что касается озона, то при рекомбинации он образуется в колебательно-возбужденном состоянии, его релаксация (деактивация) является многоступенчатым процессом, а сами молекулы озона составляют малую примесь в среде другого газа. Поэтому вопрос о релаксации  $O_3$  и наличии у этих молекул колебательной температуры требует специального рассмотрения. Однако в силу малости концентрации  $O_3$  ответ на этот вопрос, т. е. обоснованность предположения о колебательной равновесности  $O_3$ , не оказывает существенного влияния на термодинамику рассматриваемых процессов.

Константы скорости реакций (1.1)—(1.3) выбирались на основании рекомендаций обзоров [6—12], при необходимости уточненных в соответствии с более поздними экспериментальными данными. Они представлены в обобщенной аррениусовской форме  $K = AT^n \exp(-E/T)$  и параметры  $A, n, E$ , а также точность приводимой рекомендации  $\Delta \lg K$  даны в табл. 1.

Константы скорости реакций рекомбинации имеют размерность  $\text{см}^6/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$ , остальные константы имеют размерность  $\text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ . В табл. 1 указан также температурный интервал, для которого рекомендовано приводимое выражение для константы скорости реакции. Энергии активации  $E$  даны в тысячах градусов Кельвина. В Примечаниях к табл. 1 дана дополнительная информация о константах и некоторые данные о входящих в них параметрах.

При расчете неравновесных течений приходится проводить численное интегрирование кинетических уравнений, описывающих изменение концентраций компонент смеси газов. Вблизи равновесия эти уравнения, как правило, являются уравнениями с малым параметром при старшей производной. В данной работе для интегрирования исходных уравнений использовался многошаговый метод Гира с использованием пакета STIFF [16]. Предполагалось, что газ состоит из  $N$  компонент, которые участвуют в  $M$  реакциях типа

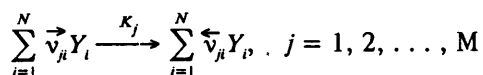


Таблица 1

| Реакция | M              | K <sub>+</sub>         |                         |       |       |          | Примечания |
|---------|----------------|------------------------|-------------------------|-------|-------|----------|------------|
|         |                | T · 10 <sup>3</sup> K  | A                       | n     | E     | Δ lg K   |            |
| 1       | Ar             | 0,19—4                 | 1,9 · 10 <sup>13</sup>  | 0     | -900  | 0,18—0,3 | 1          |
|         | O <sub>2</sub> | 0,3—4                  | 1,5 · 10 <sup>16</sup>  | -0,41 | 0     | 0,23     | 2          |
|         | O              | 0,3—4                  | 5,34 · 10 <sup>16</sup> | -0,41 | 0     | 0,18     | 3          |
|         | O <sub>3</sub> | 0,19—4                 | 1,3 · 10 <sup>14</sup>  | 0     | -900  | 0,8      | 4          |
|         | Ar             | 0,22—1                 | 7,2 · 10 <sup>18</sup>  | -1,9  | 0     | 0,1—0,2  | 5          |
|         |                | 1—3                    | 4,1 · 10 <sup>12</sup>  | 0     | -1057 | —        | 6          |
|         | O <sub>2</sub> | 0,22—1                 | 2,0 · 10 <sup>19</sup>  | -2    | 0     | 0,1—0,2  | 7          |
|         |                | 1—3                    | 1,1 · 10 <sup>19</sup>  | -1,9  | 0     | —        | 8          |
|         | O              | 0,22—1                 | 7,2 · 10 <sup>19</sup>  | -1,9  | 0     | 0,4      | 4, 9       |
| 1—3     |                | 4,1 · 10 <sup>13</sup> | 0                       | -1057 | —     |          |            |
| 2       | O <sub>3</sub> | 0,22—1                 | 5,0 · 10 <sup>19</sup>  | -1,9  | 0     | 0,6      | 4          |
|         |                | 1—3                    | 2,8 · 10 <sup>13</sup>  | 0     | -1057 | —        |            |
| 3       |                | 0,22—1                 | 1,2 · 10 <sup>13</sup>  | 0     | 2280  | 0,1—0,3  | 10         |

| Реакция | M              | K <sub>-</sub>        |                            |      |        |        | Примечания |
|---------|----------------|-----------------------|----------------------------|------|--------|--------|------------|
|         |                | T · 10 <sup>3</sup> K | A                          | n    | E      | Δ lg K |            |
| 1       | Ar             | 0,3—18                | 1,8 · 10 <sup>18</sup>     | -1   | 59 380 | 0,3    | 11         |
|         |                | 2,5—10                | 9,8 · 10 <sup>24</sup>     | -2,5 | 59 380 | 0,3    | 12         |
|         | O              | 0,3—2,5               | 2,2 · 10 <sup>16</sup> · B | 0    | 59 380 | 0,3    | 13         |
|         |                | 2,5—8                 | 3,5 · 10 <sup>25</sup>     | -2,5 | 59 380 | 0,3    | 12         |
|         | O <sub>3</sub> | 0,3—4                 | 7,8 · 10 <sup>16</sup> · B | 0    | 59 380 | 0,3    | 13         |
|         |                | 0,3—10                | 1,2 · 10 <sup>19</sup>     | -1   | 59 380 | 1,0    | 4          |
| 2       | Ar             | 0,2—3                 | 2,48 · 10 <sup>14</sup>    | 0    | 11 430 | 0,1    | 14         |
|         |                | 0,3—3                 | 1,54 · 10 <sup>14</sup>    | 0    | 11 600 | —      | 15         |
|         | O              | 0,2—3                 | 2,48 · 10 <sup>15</sup>    | 0    | 11 430 | —      | 4, 9       |
|         |                | 0,3—3                 | 4,4 · 10 <sup>14</sup>     | 0    | 11 600 | 0,2    | 16         |
| 3       |                | 0,22—1                | 1,1 · 10 <sup>13</sup>     | 0    | 49 800 | —      | 17         |

## Примечания к табл. 1

1. Рекомендация [6].
2. Результат [4].
3. Результат [5].
4. Константа скорости получена как результат осреднения литературных данных [6—9] об относительных эффективностях различных частиц M в реакциях диссоциации-рекомбинации. На основании такого осреднения константы скорости диссоциации и рекомбинации кислорода и озона при взаимодействии с многоатомными газами в 6,9 раз превышают соответствующие константы при M = Ar. Точность этой оценки — множитель 3 (по разбросу имеющихся экспериментальных данных).
5. Рекомендация [10] для T = 219—368 K; сравнение с [11] указывает на возможность использования этой рекомендации до 1000 K.
6. Оценка [6], экстраполированная на область T > 1000 K.
7. Рекомендация [12] для T = 200—300 K, экстраполированная до T = 1000 K.
8. Пересчет через константу равновесия экстраполированной константы скорости обратной реакции K<sub>-2</sub>.
9. На основании анализа относительных эффективностей частиц в реакциях диссоциации-рекомбинации эффективность атомов O принята в 10 раз превышающей эффективность M = Ar (с точностью до множителя 2).
10. Рекомендация [11]. Допустима экстраполяция в область T > 1000 K.
11. Рекомендация [6]. С точностью до множителя 2 возможна экстраполяция в область низких температур (до 300 K).
12. Рекомендация [6].

13. Экстраполяция в область низких температур, согласованная с данными об обратной реакции,  $B = 1 - \exp(-2240/T)$ .

14. Рекомендация [6] для диапазона  $T = 200-1000$  К. Этому же диапазону температур соответствует и указанная точность рекомендации. При  $T = 1000-3000$  К приводимое выражение для  $K_2$  может давать завышенные в 2—3 раза значения по сравнению с экспериментом в связи с колебательной неравновесностью диссоциирующих молекул  $O_3$  (см. [8]).

15. Константа получения как результат осреднения литературных данных [6, 8] об эффективности молекул  $O_2$  в диссоциации озона: в среднем эффективность  $M = O_2$  составляет 0,3—0,4 от эффективности  $M = O_3$ .

16. Рекомендация [13], уточненная по данным [14, 15].

17. Скорость реакции мала, экспериментальные данные о ней отсутствуют, в большинстве случаев реакцию можно не учитывать. Здесь приводится результат пересчета константы скорости обратной реакции через константу равновесия.

где  $K_j$  — константа скорости реакции,  $Y_i$  — исходные вещества и продукты реакции. (Везде далее при обозначении компонент газовой смеси индексы  $i = 1, 2, 3, 4$  будут относиться к частицам  $O, O_2, O_3$  и  $Ar$ .)

Если для определения количественной характеристики данного вещества использовать мольно-массовые концентрации  $c_i$ , то исходная система уравнений движущегося газа примет вид (для одномерного установившегося потока)

$$\frac{dp}{\rho} + \frac{du}{u} + \frac{ds}{s} = 0, \quad \rho u \cdot \frac{du}{dx} + \frac{dp}{dx} = 0$$

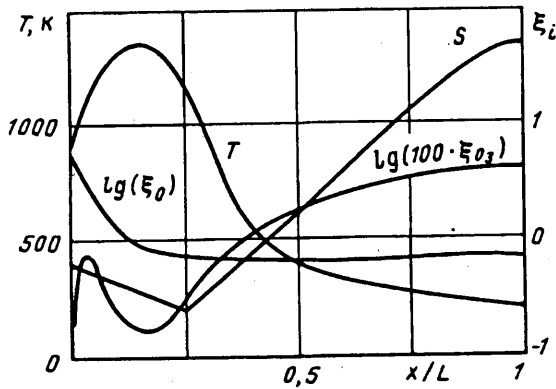
$$\sum_{i=1}^N c_i H_i + \frac{u^2}{2} = \text{const}, \quad p = \rho RT \sum_{i=1}^N c_i$$

$$\frac{dc_i}{dt} = u \frac{dc_i}{dx} = \frac{1}{\rho} \sum_{j=1}^M K_j \beta_{ij} \prod_{k=1}^N (\rho c_k)^{\nu_{kj}}$$

Здесь  $N$  — число компонент,  $M$  — количество учитываемых реакций,  $t$  — время,  $x$  — координата вдоль по потоку;  $p, T, \rho, u$  — давление, температура, плотность и скорость газового потока,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $H_i$  — молярная энтальпия  $i$ -той компоненты,  $\bar{v}_{ij}, \bar{v}_{ji}$  — стехиометрические коэффициенты реакции в прямом и обратном направлении,  $\beta_{ij} = \bar{v}_{ji} - \bar{v}_{ij}$ ,  $s$  — сечение сопла. В созданной программе работает генератор уравнений химической кинетики, где предусмотрено формирование правых частей кинетических уравнений по символической записи реакций в виде обычной молекулярной формулы реакций.

Проблемы, связанные с определением расхода газа и прохождением особой точки типа седла, преодолеваются следующим образом. Сначала при некоторой заданной скорости  $u_0$  решается прямая задача для заданного контура. В области критического сечения решается обратная задача сопла Лавала при заданной скорости потока  $u_{ef}(x)$ . Получающееся значение контура сопла  $s_{ef}(x)$  при этом запоминается. Значение  $u_0$  и зависимость  $u_{ef}(x)$ , вообще говоря, отличаются от истинных значений и поэтому в районе критики получающийся контур  $s_{ef}(x)$  отличается от истинного контура  $s(x)$ . Согласие достигается в процессе подгонки получающегося контура  $s_{ef}(x)$  к истинному  $s(x)$ .

При решении задачи оптимизации рассматривался класс плоских клиновидных сопел с углом полураскрытия  $\theta$ , критическим сечением  $h_*$  и длиной  $L$ . Предполагалось, что после расширения в таком сопле газовый поток поступает в плоскопараллельный канал длиной  $L_1$  и на стыке сопла с плоским каналом контур закруглялся для того, чтобы не возникали ударные волны в плоском канале. Рассматривается задача оптимизации с целью получения максимальных значений молярной доли озона  $\xi_3$ . Если рассматривать фиксированный набор значений начального давления  $p_0$ , то параметрами оптимизации будут величины  $\xi_1, \xi_2, T_0, \alpha, L, L_1$ , где  $\xi_1, \xi_2$  — молярные доли  $O$  и  $O_2$  перед входом в сопло (точнее, в некоторой дозвуковой точке сопла),  $T_0$  — начальная температура,  $\alpha = \tan \theta / (h_*/2)$ . Если присутствует инертная компонента (например, аргон), то



Фиг. 1

$\xi_4 = 1 - \xi_1 - \xi_2$ . Дозвуковая часть не оптимизировалась и рассматривался фиксированный контур с углом сужения  $\text{tg } \theta / (h_*/2) = 1$ . Поиск оптимума осуществляется методом конфигураций [17].

В табл. 2 приведены результаты решения указанной выше задачи оптимизации. Здесь для фиксированных значений начального давления  $5 \text{ атм} \leq p_0 \leq 50 \text{ атм}$  приведены оптимальные значения параметров и максимальное значение концентрации озона  $\xi_3$ . Вместо оптимального значения  $L$  в табл. 2 приведены значения степени расширения потока  $A$  на выходе из сопла (равное для клиновидного сопла  $A = \alpha L + 1$ ). Оптимальные значения  $L$  лежат в диапазоне  $L \approx 2,75 + 3,00 \text{ см}$ . Результаты показывают, что существует абсолютный оптимум  $\xi_3 = 0,415\%$  при давлении  $p_0 \approx 7,25 \text{ атм}$ . Длина плоского канала  $L_1$  была ограничена условием  $L_1 \leq 300 \text{ см}$ , и поиск оптимума показал, что для всех значений давления  $p_0$  оптимум  $L_1 = L \approx 300 \text{ см}$ .

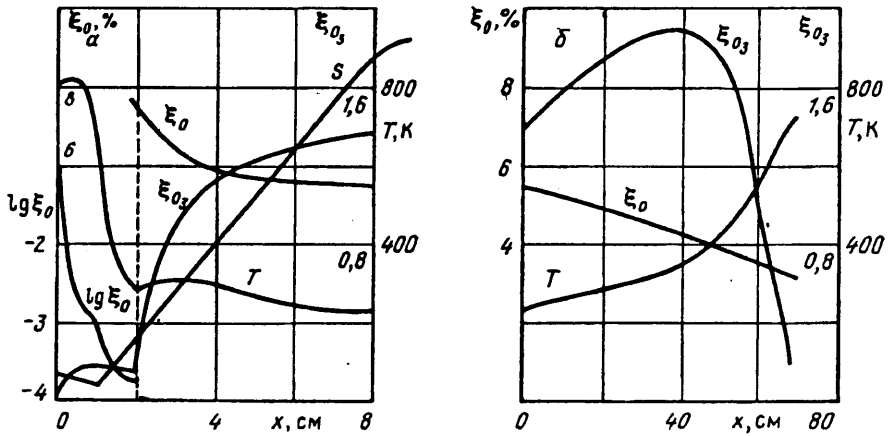
На фиг. 1 приведены распределения  $\xi_1$ ,  $\xi_3$  и  $T$  вдоль сопла при оптимальных начальных условиях и при  $p_0 = 10 \text{ атм}$  (смесь  $11,14\% \text{ O}_2 + 5,043\% \text{ O} + 83,82\% \text{ Ar}$ ,  $T_0 = 941 \text{ К}$ ,  $\alpha = 2,13 \text{ см}^{-1}$ ,  $L = 2,87 \text{ см}$ ,  $L_1 = 297 \text{ см}$ ). Здесь же приведена площадь сопла в относительных единицах (за единицу принято сечение в геометрической критике). Наличие относительно большого начального количества атомарного кислорода  $\xi_1 = 5,043\%$  приводит к росту количества молекул  $\text{O}_3$  в начальном (дозвуковом) сечении сопла. Однако одновременно с этим рекомбинация  $\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$  и  $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$  приводит к росту поступательной температуры  $T$  и образовавшийся озон начинает распадаться. Таким образом, в дозвуковом сечении сопла возникает локальный максимум по концентрации  $\text{O}_3$ . В сверхзвуковой части сопла за счет быстрого падения температуры в расширяющемся потоке относительная концентрация  $\text{O}_3$  начинает вновь возрастать.

В плоском канале газодинамические переменные практически не меняются, однако концентрация озона продолжает возрастать почти на порядок.

Таким образом, для увеличения концентрации озона требуются избыточные

Таблица 2

| $p_0$ , атм | $\text{O}_2$ , % | $\text{O}$ , % | $T_0$ , К | $\alpha$ , $\text{см}^{-1}$ | $A$  | $\text{O}_3$ , % |
|-------------|------------------|----------------|-----------|-----------------------------|------|------------------|
| 5,0         | 26,6             | 2,4            | 846       | 1,96                        | 6,82 | 0,38             |
| 7,25        | 12,2             | 1,9            | 937       | 2,00                        | 7,00 | 0,415            |
| 10,0        | 9,4              | 2,1            | 941       | 2,13                        | 7,11 | 0,40             |
| 25,0        | 3,6              | 1,94           | 1190      | 2,53                        | 7,95 | 0,285            |
| 50,0        | 3,9              | 1,97           | 1680      | 3,24                        | 9,94 | 0,2              |



Фиг. 2

атомы О. Однако процесс рекомбинации приводит к повышению температуры  $T$  и, как следствие, к уменьшению концентрации  $O_3$ . Поэтому лишь организованное определенным образом охлаждение (в данном случае соплом) позволяет увеличить концентрацию  $O_3$ . Наибольшие отрицательные градиенты температуры в сопле достигаются в его сверхзвуковой части, поэтому правомерным становится рассмотрение задачи, когда атомы О появляются (например, в разряде) в сверхзвуковой части сопла. При этом в математической постановке к перечисленным выше параметрам оптимизации  $\xi_1, \xi_2, T_0, \alpha, L, L_1$  следует добавить величины  $l$  и  $\xi_1'$ , где  $l$  — расстояние от геометрической критики, на котором расположен скачок концентраций частиц О и  $O_2$ ,  $\xi_1'$  — молярная доля атомов О непосредственно за скачком. При этом на скачке выполняются условия

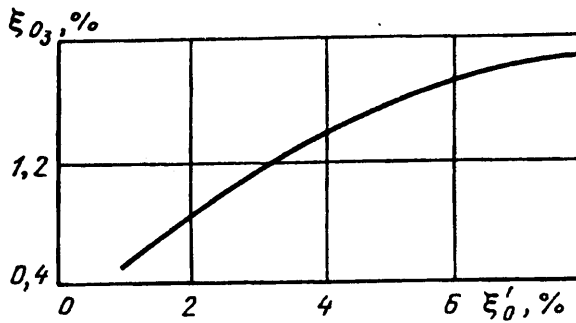
$$\alpha_1 + \alpha_2 = \alpha_1' + \alpha_2', \quad \alpha_1' \geq \alpha_1$$

Здесь  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_1', \alpha_2'$  — массовые доли компонент до и после скачка.

Результат оптимизации такой задачи при начальном давлении  $p_0 = 10$  атм приводит к следующему результату:  $\xi_2 = 92,14\%$ ,  $\xi_1 = 0,22\%$ ,  $T_0 = 827$  К,  $\alpha = 4,64$  см<sup>-1</sup>,  $L = 7,84$  см,  $L_1 = 39,1$  см,  $l = 0,97$  см,  $\xi_1' = 7,86\%$ . При этом оптимальное значение мольной доли озона  $\xi_3 = 1,905\%$ .

На фиг. 2 показаны распределения основных характеристик в этом оптимальном случае вдоль сопла (а) и плоского канала (б). Введение скачка (координата скачка отмечена штриховой линией) позволяет почти в 5 раз увеличить оптимальную концентрацию  $O_3$  по сравнению со случаем, когда такой скачок отсутствует (см. фиг. 1). При этом большие концентрации  $O_3$  удается получать уже в сопле ( $\sim 1,4\%$ ). В плоском канале концентрация  $O_3$  увеличивается до  $1,9\%$ , однако увеличение длины плоского канала по сравнению с оптимальной приводит к сильному уменьшению значений  $\xi_3$  (из-за разогрева потока). Дальнейшего увеличения концентрации  $\xi_3$  можно добиться при последующем расширении потока после оптимальной длины  $L_1$ , что сводится к определению более сложной оптимальной формы «сопло + канал».

Представляет интерес мера уменьшения концентрации  $O_3$  при отклонении  $\xi_1'$  от оптимального, поскольку создание скачков с большими значениями  $\xi_1'$  на практике может встретить определенные трудности. На фиг. 3 приведена зависимость  $\xi_3$  от  $\xi_1'$  (остальные параметры оптимальные и соответствуют фиг. 2). При уменьшении значений  $\xi_1'$  величина  $\xi_3$  падает не линейно, что делает интересными результаты с более «слабым» скачком.



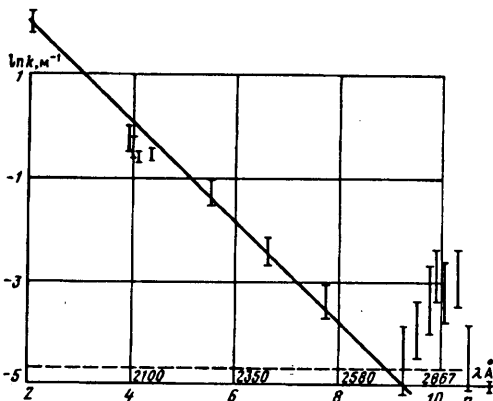
Фиг. 3

2. Эксперименты по регистрации озона, образующегося при истечении из сверхзвукового сопла частично диссоциированного кислорода, выполнялись на ударной трубе с внутренним диаметром 493 мм, в торце которой 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. Подробности работы с установкой описывались ранее в [18]: в частности, на ней были выполнены исследования процесса рекомбинации кислорода  $O + O + M \rightarrow O_2 + M$  [4, 5]. Здесь укажем лишь, что использованное в работе плоское клиновидное сопло имело полный угол раскрытия  $2\theta = 15^\circ$ , высоту критического сечения  $h_* = 4$  мм и входной конфузурный профиль с радиусом скругления  $R = 8$  мм.

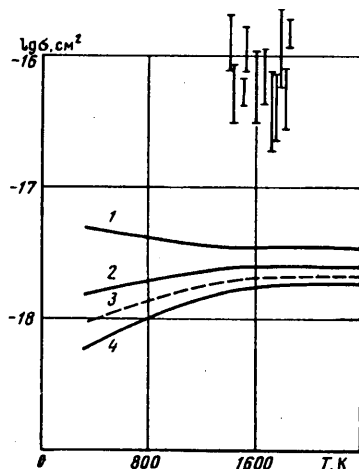
Как и в предыдущих работах, для зондирования и регистрации молекул образующихся в процессе рекомбинации, была использована абсорбционная методика. Источником зондирующего излучения служила кварцевая лампа высокого давления ДКСШ-1000, наполненная ксеноном. Излучение лампы проходило сквозь окна (щели) в стенках ударной трубы, просвечивало сопло в некотором его сечении, требуемый диапазон длин волн выделялся монохроматором ЗМР, далее излучение ступало на вход фотоумножителя типа ФЭУ-99 и с него передавалось в память регистратора типа DATALAB. Доля света, поглощенного потоком газа в сопле, определялась в соответствии с законом Бэра  $J/J_0 = \exp(-kl)$ , где  $J_0$  и  $J$  — интенсивности исходного и прошедшего сквозь поток излучения,  $k$  — коэффициент поглощения среды, зависящий от концентрации поглощающих частиц и их сечения поглощения,  $l$  — длина оптического пути в поглощающей среде, в данном случае 49,3 см.

Равновесный по колебаниям озон имеет максимум поглощения в области  $\lambda = 255$  нм (полосы Хартли), в то время как при рекомбинации образуется существенно колебательно-возбужденный озон с максимумом в спектре поглощения в области  $\lambda = 286,6$  нм ( $\nu \gg 1$ ) [19]. В связи с этим было предпринято систематическое измерение коэффициента поглощения  $k$  потоком рекомбинирующего кислорода в широком диапазоне длин волн:  $200 \leq \lambda \leq 290$  нм. Режим работы ударной трубы выбирался постоянным  $v_1 = 1550 \pm 30$  м/с,  $p_1 = 0,08 \pm 0,005$  атм, что соответствует параметрам газа перед входом в сопло  $p_5 = 1,36$  атм и  $T_5 = 02390$  К. Наблюдение поглощения велось на расстоянии  $x = 73$  мм вниз по потоку от критического сечения сопла.

Полученная зависимость коэффициента поглощения  $k$  от длины волны  $\lambda$  представлена на фиг. 4. Исследуемый газ — чистый кислород. Видно, что с ростом длины волны (номера  $n$  колебательного уровня кислорода) поглощение монотонно падает и в области  $\lambda = 265$  нм ( $n \approx 9$ ) становится ниже порога чувствительности аппаратуры, отмеченного на фигуре штриховой линией. Наблюдаемые при этом значения эффективных сечений поглощения кислорода точно соответствуют измеренным ранее [20]. Тем не менее с увеличением длины



Фиг. 4



Фиг. 5

волны в области  $\lambda = 286$  нм наблюдается пик поглощения, более чем на порядок превышающий порог чувствительности аппаратуры. Этот пик естественно связать с озоном, образующимся в рекомбинации ( $n_3 = 5,9 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ) и имеющим максимум поглощения в этой области. Поглощение молекулярного кислорода в этом же диапазоне длин волн ( $\lambda = 286$  нм) в 440 раз меньше наблюдаемого в эксперименте.

В связи с этим наблюдением была выполнена вторая серия экспериментов, в которой входное давление газа перед соплом было существенно увеличено ( $p_5 = 13,4$  атм,  $T_5 = 2700$  К), что позволило более чем на порядок увеличить коэффициент поглощения при  $\lambda = 286$  нм. Наблюдения в этой серии экспериментов проводились в сечении сопла  $x = 80$  мм. Концентрация озона в этом сечении составляет  $(1-3) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . Результаты измерений эффективных сечений поглощающих ошибок эксперимента. Здесь же представлены полученные с помощью данных работы [21] значения эффективного сечения поглощения, рассчитанные в зависимости от температуры для различных длин волн (кривым 1, 2, 3, 4 соответствуют сечения поглощения, при  $\lambda = 255, 280, 286,7$  и  $290$  нм), в том числе для основного состояния озона ( $\lambda = 255$  нм, кривая 1) и для наблюдаемого в данных экспериментах перехода ( $\lambda = 286$  нм, кривая 3). Кривые построены для условий термодинамического равновесия в газе, экспериментальные точки отнесены к поступательной температуре газа в заданном сечении сопла. Из фиг. 5 видно, что наблюдаемое поглощение на два порядка превышает равновесное и может быть объяснено лишь сильным колебательным возбуждением образующегося при рекомбинации озона.

Наблюдаемое в эксперименте поглощение указывает на наличие в сверхзвуковом потоке значительных концентраций молекул озона в возбужденном колебательном состоянии, соответствующем переходам в спектре поглощения в области длин волн  $\lambda = 286$  нм. Эти эксперименты выполнялись в условиях, далеких от оптимальных. Выполненные в первой части настоящей работы расчеты показывают, что оптимизация профиля сопла, начальных условий нагрева газа и характеристик разряда, обеспечивающего скачок концентрации атомарного кислорода в потоке, могут существенно повысить выход озона, доведя его до единиц процента. Сопла, используемые при этом, достаточно просты (близкий к оптимальному параметр  $\alpha \approx 1-2 \text{ см}^{-1}$  соответствует достаточно мягким условиям, например при  $2\theta \approx 30^\circ$  высота критического сечения  $h_* \approx 1$  мм), вместе с тем абсолютные концентрации озона могут быть достаточно большими. Скорость



потока газа в сопле в районе критического сечения около 500 м/с, начальное давление газа перед входом в сопло 10 атм, тогда как в обычном озонаторе соответствующие параметры близки к 10 м/с и 1 атм. Поэтому при равных критических размерах конструкции и близких значениях выхода озона на единицу массы газа производительность озонатора на базе сверхзвукового сопла оказывается на 2—3 порядка выше.

При переходе от плоского клиновидного сопла к плоскопараллельному каналу в потоке возможно возникновение ударных волн, которые могут сорвать процесс образования озона. Используемый в данной работе одномерный расчет, естественно, не учитывает этого эффекта, как и ряда других, например нарастания пограничного слоя на стенках сопла и канала. Это, однако, не меняет существа полученного результата, состоящего в демонстрации принципиальной возможности увеличения концентрации озона вдоль канала, поскольку при практической реализации газодинамических устройств существует множество способов преодоления указанных технических трудностей: профилирование перехода сопло — канал в зависимости от числа Маха потока, изготовление сопловых решеток, профилирование самого канала и т. д.

Аналогичное замечание следует сделать по поводу рассмотренного в данной работе мгновенного перевода части молекулярного кислорода в атомарный для его последующего превращения в озон. Такой скачок должен, вообще говоря, сопровождаться разрывом и других характеристик потока. Это, однако, не должно изменить вывода о возможности получения значительных концентраций озона с помощью сверхзвукового сопла, поскольку указанный фактор может быть учтен при оптимизации выхода озона и, вероятнее всего, не приведет к существенным изменениям в результатах расчетов, тем более что введение дополнительных атомов кислорода в поток возможно и без образования сильных скачков, например с помощью впрыска от внешнего источника, организации слабого тлеющего разряда и т. п.

Работа по регистрации озона в сопле ударной трубы выполнялась при участии И. Е. Забелинского, которому авторы выражают свою благодарность.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филиппов Ю. В., Вобликова В. А., Пантелеев В. И. Электросинтез озона. М.: Изд-во МГУ, 1987. 237 с.
2. Душин В. К., Забелинский И. Е., Шаталов О. П. Способ получения сверхравновесных концентраций озона. А. с. № 1230126 СССР//Б. И. 1986. № 48. С. 288.
3. Кривоносова О. Э., Макаров В. Н., Шаталов О. П. Образование озона в сверхзвуковом охлаждающемся потоке//Физико-химическая кинетика в газовой динамике. М.: Изд-во МГУ, 1986. С. 122—125.
4. Душин В. К., Забелинский И. Е., Шаталов О. П. Рекомбинация кислорода в сверхзвуковом охлаждающемся потоке//Изв. АН СССР. МЖГ. 1987. № 4. С. 160—165.
5. Забелинский И. Е., Шаталов О. П. Экспериментальное определение константы скорости рекомбинации кислорода с участием атомов кислорода в качестве третьего тела//Изв. АН СССР. МЖГ. 1988. № 1. С. 188—189.
6. Baulch D. L., Drysdale D. D., Duxbury J., Grunt S. L. Evaluated kinetic data for high temperature reactions. V. 3. London: Butterworths, 1976. 593 p.
7. Baulch D. L., Drysdale D. D., Horne D. G. Evaluated kinetic data for high temperature reactions. V. 2. London: Butterworths, 1973. 557 p.
8. Кривоносова О. Э., Лосев С. А., Наливайко В. П., Шаталов О. П. Рекомендуемые данные по кинетике химических реакций в системе соединений атомов N—O//Физико-химическая кинетика в газовой динамике. М.: Изд-во МГУ, 1986. С. 5—66.
9. Гардинер У., мл., Диксон-Льюис Г., Целнер Р. и др. Химия горения. М.: Мир, 1988. 461 с.
10. Baulch D. L., Cox R. A., Crutzen P. J. et al. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Suppl. 1.//J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. V. 11. № 2. P. 327—496.

11. *Baulch D. L., Cox R. A., Hampson R. F. et al.* Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry//*J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1980. V. 9. № 2. P. 295—471.
12. *Baulch D. L., Cox R. A., Hampson R. F. et al.* Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Suppl. 2.//*J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1984. V. 13. № 4. P. 1259—1380.
13. *Heimerl J. M., Coffee T. P.* The unimolecular ozone decomposition reaction//*Combust. and Flame,* 1979. V. 35. № 2. P. 117—123.
14. *Лунин Б. С., Тимофеев В. В., Житнев Ю. Н.* Импульсный пиролиз озона, сенсibilизированный колебательно-возбужденным SF<sub>6</sub>//Тез. докл. 12-й Всесоюз. конф. по когерентной и нелинейной оптике, Москва, 1985. М., 1985. С. 665—666.
15. *Лунин Б. С., Куричева О. В., Житнев Ю. Н.* Определение параметров Аррениуса реакции термического разложения озона, инициированной излучением импульсного инфракрасного лазера//*Журн. физ. химии.* 1986. Т. 60. № 8. С. 2050—2053.
16. *Полак Л. С., Гольденберг М. Я., Левицкий А. А.* Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984. 280 с.
17. *Уайлд Д. Дж.* Методы поиска экстремума. М.: Наука, 1967. 267 с.
18. *Забелинский И. Е., Лосев С. А., Шаталов О. П.* Некоторые вопросы методики проведения физического эксперимента на ударной трубе с соплом//*Инж.-физ. журн.* 1985. Т. 48. № 3. С. 357—364.
19. *Hochanadel C. J., Ghormley J. A., Boyle J. W.* Vibrationally excited ozone in the pulse radiolysis and flash photolysis of oxygen//*J. Chem. Phys.* 1968. V. 48. № 6. P. 2416—2420.
20. *Душин В. К., Забелинский И. Е., Шаталов О. П.* Эффективные сечения поглощения УФ излучения молекулами O<sub>2</sub> в широком интервале температур//*Журн. прикл. спектроскопии.* 1983. Т. 39. № 3. С. 440—444.
21. *Егорова Г. В., Попович М. П., Филиппов Ю. В.* Колебательная температура озона, образующегося в тихом электрическом разряде//*Журн. физ. химии.* 1977. Т. 51. № 2. С. 474—475.

Москва

Поступила в редакцию  
3.VI.1993