

УДК 533.6.011.5:539.196.3

© 1997 г. Б.В. ЕГОРОВ, Ю.Е. МАРКАЧЕВ

## ОБРАЗОВАНИЕ ПРОСТЕЙШИХ КЛАСТЕРОВ $\text{CO}_2$ В СОПЛАХ ГИПЕРЗВУКОВЫХ УСТАНОВОК И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ГАЗОДИНАМИЧЕСКИЕ И АЭРОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

Численным моделированием исследовано образование димеров углекислого газа  $(\text{CO}_2)_2$  в сверхзвуковой части гиперзвуковых аэродинамических труб. Особое внимание уделено исследованию влияния на газодинамические параметры неравновесного образования и гибели кластеров в рабочих частях сверхзвуковых аэродинамических установок, а также за ударными волнами. Это позволило оценить изменение силовых и моментных аэродинамических характеристик моделей летательных аппаратов в условиях начальной стадии кластеризации рабочего потока.

1. Возможности моделирования гиперзвуковых потоков с числами Маха  $M \geq 10$  в высокоэнтальпийных аэродинамических установках ограничиваются процессами конденсации в их рабочих частях. Начальной стадией конденсации является процесс образования простейших кластеров рабочего газа. По существующим представлениям в атмосферном воздухе первоначально образуются кластеры паров воды, углекислого газа, сложные кластеры паров воды и углекислого газа, которые в дальнейшем присоединяют к себе молекулы кислорода и азота.

Итоговый процесс образования и разрушения димеров углекислого газа может быть записан в виде



где  $K_f$  и  $K_d$  – константы скорости образования и разрушения димеров углекислого газа,  $M$  – партнер по столкновению,  $Q$  – теплота реакции. Процесс (1.1) в прямом направлении сопровождается выделением энергии, а в обратном – ее поглощением.

Основная масса работ по изучению образования ван-дер-ваальсовых комплексов проводилась со свободно расширяющимися молекулярными пучками при их истечении в вакуум [1–3]. Экспериментальные исследования потоков с кластерами проведены с помощью оптических, масс-спектрометрических, электронных методов. Численное моделирование образования димеров газа осуществлялось на основе различных моделей, но наиболее часто на основе модели мгновенного замораживания числовой плотности димеров на некотором расстоянии от критического сечения сопла.

Отметим еще одну особенность большинства работ по определению числовой плотности димеров в струях. В численных расчетах принималось, что процесс (1.1) происходит на газодинамическом поле свободной струи, не влияя на термодинамические параметры расширяющегося газа, хотя в соответствующих экспериментальных работах для получения достаточно сильного сигнала от димеров массовая доля последних в потоке должна была достигать величины нескольких процентов.

2. В настоящей работе численно исследуется неравновесный процесс образования и гибели димеров углекислого газа при учете в уравнении энергии теплоты образования кластеров. Кроме этого, в расчетах сверхзвуковых течений в соплах и за ударными волнами учитывалась колебательная релаксация основного газа  $\text{CO}_2$  и димеров  $(\text{CO}_2)_2$ . Колебательная релаксация мономеров и димеров  $\text{CO}_2$  рассматривалась в рамках однотемпературной модели гармонического осциллятора (колебательная температура всех трех колебательных мод мономера  $T_{\text{mon}}$ , колебательная температура всех четырех межмолекулярных колебательных мод димера  $T_{\text{dim}}$ , характеристическая колебательная температура всех межмолекулярных колебательных мод димера  $\theta_{\text{dim}} = 65$  K). Предполагалось, что димер  $(\text{CO}_2)_2$  имеет жесткую структуру симметрии  $C_{2h}$  (линейные молекулы  $\text{CO}_2$  располагаются параллельно друг другу) [4].

В связи с тем что в форкамере гиперзвуковых аэродинамических труб начальные давления рабочего газа достигают сотен и даже тысячи атмосфер, необходимо учитывать его реальные свойства. В настоящей работе расчет колебательно-равновесных транс- и сверхзвукового потоков углекислого газа при учете первых четырех вириальных коэффициентов проводился с использованием метода, предложенного в [5], до сечения, где в гиперзвуковом сопле начинается процесс замораживания колебательной энергии газа и достигаются относительно низкие значения поступательной температуры  $T < 300$  K. Далее расчеты проводились по описанной выше методике, учитывающей неравновесную димеризацию основного рабочего газа  $\text{CO}_2$ , а также неравновесные процессы колебательной релаксации мономеров и димеров  $\text{CO}_2$ .

3. Для расчета константы  $K_d$  реакции (1.1) в [1] использовалось соотношение между константами скоростей прямой и обратной реакций

$$K_d / K_f = K_p / kT \quad (3.1)$$

$$K_p = \frac{kTZ_{\text{mon}}^2}{Z_{\text{dim}}} \quad (3.2)$$

где  $K_p$  – константа равновесия реакции (1.1), а  $Z_{\text{mon}}, Z_{\text{dim}}$  – статистические суммы молекул мономеров и димеров соответственно. Константа  $K_f$  – константа скорости прямой реакции (1.1) – оценивалась в [1] как частота тройных столкновений частиц.

В [4] соотношение (3.1) использовалось для расчета константы образования димера  $K_f$  через константу диссоциации  $K_d$ , которая рассчитывалась на основе теории мономолекулярного распада. Это позволило авторам [4] более корректно описать кинетику диссоциации при низких давлениях, но при этом для согласования расчетных и экспериментальных данных было сделано допущение о том, что стерический фактор  $P$  в выражении для константы диссоциации

$$K_d = PZ_{\text{col}} \exp\left(-\frac{D_d}{kT}\right) \sum_{i=0}^{s-1} \frac{1}{i!} \left(\frac{D_d}{kT}\right)^i \quad (3.3)$$

значительно отличается от единицы и равен 30 (здесь  $Z_{\text{col}}$  – частота столкновений димера с мономерами).

Последнее допущение приводит к тому, что вероятность диссоциации на одно столкновение –  $P_{\text{dis}}$  димера  $\text{CO}_2$  – становится больше единицы уже при значении поступательной температуры  $T$  порядка 100 K, т.е. в области начала активного образования димеров ( $P_{\text{dis}} \sim 3,3$  при  $T = 100$  K). Наоборот, при  $T \sim 50$  K, когда вероятность диссоциации на одно столкновение становится гораздо меньше единицы,  $P_{\text{dis}} \sim 10^{-3} \ll 1$ , вероятность образования димеров становится больше единицы

$$P_{\text{dim}} = \frac{P_{\text{dis}} kT}{K_p} \frac{Z_2}{Z_3} \quad (3.4)$$

где  $Z_2, Z_3$  – частоты двух- и трехчастичных столкновений при единичной концентрации молекул ( $P_{\text{dim}} = 10$  при  $T = 50$  К).

В настоящей работе величина стерического фактора  $P$  была принята равной единице, что позволило вернуть физический смысл величине вероятности диссоциации димера на одно столкновение ( $P_{\text{dis}} \approx 1,2 \cdot 10^{-3}$  при  $T = 50$  К;  $1,1 \cdot 10^{-1}$  при  $T = 100$  К; и 1 при  $T \gg 100$  К).

Численное моделирование образования димеров  $\text{CO}_2$  в условиях эксперимента [1, 3], проведенное в настоящей работе, позволило достигнуть хорошего согласия между экспериментальными и расчетными значениями при значениях константы равновесия (3.2), увеличенной в 3 раза по сравнению с данными [4]. Увеличение в 3 раза константы равновесия  $K_p$  может быть, например, обусловлено величиной характеристической колебательной температуры для одной из четырех межмолекулярных мод димера, равной 15–20 К, а не  $\theta_{\text{dim}} = 65$  К, принятой в [4].

Используя выражение для частоты тройных столкновений частиц при единичных концентрациях молекул в виде

$$Z_3 = 4\pi(r_A + r_B + r_C)^2(r_A + r_B)^3 \left[ \frac{kT}{\pi} \left( \frac{1}{m_C} + \frac{1}{m_A + m_B} \right) \right]^{1/2} \quad (3.5)$$

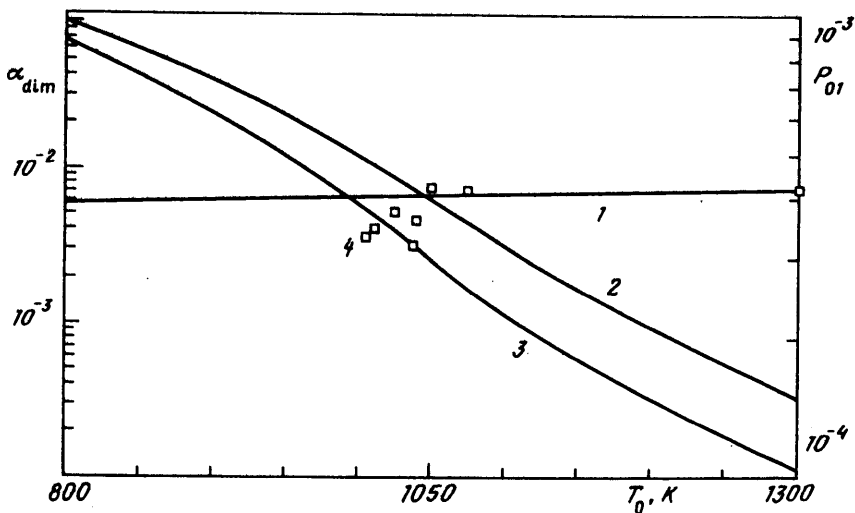
оценим вероятность образования димера.

Здесь  $r_i, m_i$  – радиус и масса молекул; молекулы  $A$  и  $B$  образуют первичную пару, молекула  $C$  – партнер по столкновению; характерный диаметр столкновения  $\sigma$  молекул  $\text{CO}_2$ – $\text{CO}_2$  равен 0,32 нм, а для столкновения димера с молекулой –  $\sigma = 0,45$  нм [4]. При  $T = 50$  К вероятность образования димера при тройном столкновении  $P_{\text{dim}} \approx 1$ , что совпадает с предположением, сделанным в [1]. При  $T = 100$  К  $P_{\text{dim}} \approx 0,2$ , что дает заметно отличающееся от результата [1], значение вероятности образования димера, в которой предполагалось, что каждое тройное столкновение ведет к образованию димера.

С использованием указанной модификации констант скоростей образования и гибели димеров  $K_f, K_d$  ( $P = 1, K_p = K'_p/3$ , где  $K'_p$  – константа равновесия из [4]) проведены расчеты образования димеров углекислого газа в условиях эксперимента [6], в котором изучалось течение углекислого газа через коническое сопло с углом полуоткрытия  $\phi_w = 5^\circ$  при начальном давлении в форкамере импульсной аэродинамической трубы  $P_0^{\text{max}} = 420 \cdot 10^5$  Па. Начальная температура  $\text{CO}_2$  изменялась в диапазоне значений от 1700 до 900 К.

На фиг. 1 приведено сравнение расчетных значений давления торможения  $P_{01} = P'_0 / P_0$  (кривая 1) с экспериментальными данными – 4 для различных значений температуры торможения  $T_0$  в форкамере установки при постоянном значении давления  $P_0 = 420 \cdot 10^5$  Па. Как видно из фиг. 1, до значений температуры  $T_0 = 1050$  К наблюдается хорошее согласие расчетных значений  $P_{01}$  с экспериментальными точками. При меньших температурах торможения  $T_0$  экспериментальные значения  $P_{01}$  начинают значительно отличаться от теоретических значений, при получении которых принималось во внимание образование только простейших кластеров в сверхзвуковом потоке – димеров.

Дело в том, что при разрушении димеров в прямом скачке на входе в трубку Питто происходит понижение поступательной температуры потока всего на несколько десятков градусов, в то время как сама поступательная температура в прямом скачке порядка 1000 К. Спонтанная конденсация в потоке, сопровождающаяся образованием крупных кластеров и даже капель, является энергетически более мощным процессом, ведущим к значительному понижению температуры и давления при разрушении кластеров в прямом скачке, что и было зафиксировано в экспериментах [6] при  $T_0 < 1050$  К.



Фиг. 1. Теоретические расчеты (1) и экспериментальные данные [6] (4) приведенного полного давления  $P_{01}$  в зависимости от температуры  $T_0$ ; зависимости мольной доли димеров  $\text{CO}_2$  от температуры  $T_0$ , рассчитанных с помощью констант скоростей реакций димеризации настоящей работы (2) и [4] (3)

Кривая 3, приведенная на фиг. 1, соответствует расчетам мольной доли димеров углекислого газа  $\alpha_{\text{dim}} = N_{\text{dim}}/N$  при использовании констант скоростей реакций (1.1) из [4]. Как видно из фиг. 1, мольная доля димеров к моменту начала конденсации при  $T_0 \approx 1050$  К составляет  $\alpha_{\text{dim}} = 3 \cdot 10^{-3}$ . В экспериментальной работе [3] отмечалось, что масс-спектрометр начинает регистрировать кластеры более крупные, чем димеры, при достижении мольной доли последних величины  $\alpha_{\text{dim}} \sim (1-2) \cdot 10^{-2}$ . Таким образом, расчетная кривая 3 показывает недостаточную величину мольной доли димеров для объяснения начала спонтанной конденсации в чистом углекислом газе.

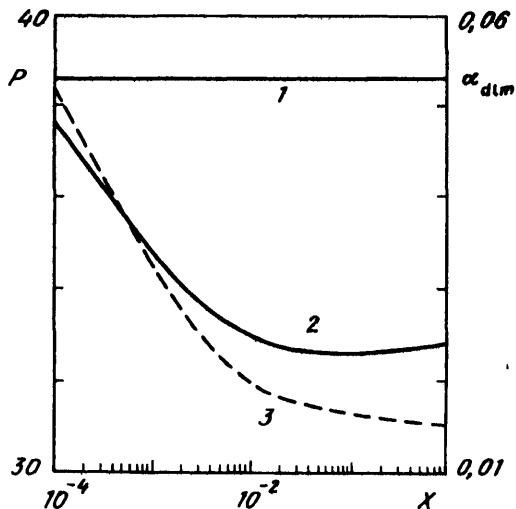
Кривая 2 соответствует расчетам мольной доли димеров с использованием предложенных выше констант скоростей реакций (1.1). Как видно из результатов расчета, при  $T_0 = 1050$  К мольная доля димеров достигает  $\alpha_{\text{dim}} \sim 10^{-2}$ , что является достаточной величиной для начала роста более крупных кластеров.

4. Как показали расчеты, при неравновесном образовании димеров  $\text{CO}_2$  в сверхзвуковой части потока гиперзвуковых труб увеличивается поступательная температура потока и тем самым увеличивается скорость звука по сравнению с расчетами без учета димеризации в потоке. Кинетическая энергия потока при этом процессе димеризации растет медленнее, что приводит к заметному падению числа Маха, определенному по замороженной скорости звука.

Наоборот, при разрушении димеров, например в ударной волне около тонкого клина, поступательная температура падает, что приводит к росту числа Маха потока.

На фиг. 2 приведено изменение статического давления вдоль образующей тонкого клина с полууглом при вершине  $5^\circ$  для значений числа Маха в набегающем потоке  $M_\infty = 10,8$  (кривая 1) и малой доли димеров  $\text{CO}_2$  (кривая 3)  $\alpha_{\text{dim}} = 5 \cdot 10^{-2}$ . Эти параметры потока соответствуют режиму в форкамере гиперзвукового сопла  $P_0 = 50 \cdot 10^5$  Па и  $T_0 = 750$  К, имеющему радиус критического сечения  $r_* = 2$  мм и полуугол раскрытия  $\phi_w = 5,7^\circ$ .

Как видно из фиг. 2, мольная доля димеров  $\alpha_{\text{dim}}$  (кривая 3) падает от 5 до 1,5% на длине порядка  $L = 0,1$  м. Соответственно падает статическое давление (кривая 2), достигая  $\Delta P/P = -15\%$  на длине порядка 0,01 м. Затем начинается рост давления, обусловленный началом колебательной релаксации. Прямая 1 соответствует течению



Фиг. 2. Статическое давление за косой ударной волной вдоль образующей клина при отсутствии разрушения димеров (1) и в условиях их неравновесного разрушения (2) [ $P$ ] = Па, [ $X$ ] = м; мольная доля димеров  $\text{CO}_2$  вдоль образующей тонкого клина (3)

около клина при отсутствии разрушения димеров. Изменение статического давления за счет разрушения димеров приводит к изменению полного давления, действующего на образующую клина, а также его моментных характеристик.

Например, для режима этого же гиперзвукового сопла при начальных значениях параметров в форкамере  $P_0 = 20 \cdot 10^5$  Па и  $T_0 = 450$  К полная сила, действующая на поверхность клина с длиной образующей  $L = 0,12$  м, в условиях распада димеров падает в 2 раза, а величина углового момента относительно центра образующей ( $x_c = 0,06$  м) возрастает в 8 раз при угле клина  $\theta = 20^\circ$ . Для угла клина  $\theta = 10^\circ$  изменение величины полной силы равно 0,73, а величина момента меняется в  $1,9 \cdot 10^3$  раз.

**Заключение.** Учет влияния процессов образования димеров на термодинамические параметры струи позволяет более корректно описать экспериментальные результаты в гиперзвуковых потоках углекислого газа при значениях мольной доли димеров более 1%. При этом значения рассчитанной поступательной температуры газа оказываются больше значений без учета димеризации на величину порядка 10% и больше, а уменьшение величины числа Маха может составлять около 5%.

Изменение величины приведенного полного давления  $P_{01}$  для двух вариантов расчета сверхзвукового потока с учетом образования димеров и без их учета невелико и имеет порядок 1–2% как для больших значений начальной температуры в форкамере ( $T_0 = 1000$  К), так и для небольших ее значений ( $T_0 = 400$  К) при одной и той же величине начального давления в форкамере  $P_0$ . Таким образом, изменение величины  $P_{01}$  не является надежным признаком развитой димеризации потока.

Разрушение димеров в косых ударных волнах около тонких клиньев приводит к заметному изменению газодинамических параметров потока. Эти изменения в свою очередь существенно меняют силу и момент, действующий на тонкий клин.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dorfeld W.G., Hudson J.B.* Condensation in CO<sub>2</sub> free jets' expansion. I. Dimer formation // *J. Chem. Phys.* 1973. V. 59. N 3. P. 1253–1260.
2. *Востриков А.А., Куснер Ю.С., Ребров А.К., Семячкин Б.Е.* О механизме образования димеров при расширении молекулярных газов в вакуум // *Неравновесные процессы в потоках разреженного газа.* Новосибирск: Ин-т теплофиз. СО АН СССР, 1977. С. 37–45.
3. *Ozaki Yasushi, Murano Kentaro, Izumikatsuyuki, Fukuyama Tsutomu.* Dimer concentration in supersonic molecular beams of Ar and CO<sub>2</sub> // *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. N 23. P. 5124–5132.
4. *Вигасин А.А., Макаров В.Н.* Пространственное распределение димеров CO<sub>2</sub> в осесимметричных газовых струях, истекающих в вакуум // *ПМТФ.* 1989. № 1. С. 56–62.
5. *Шехтман А.М.* Газодинамические функции реальных газов. М.: Энергоатомиздат, 1988. 170 с.
6. *Королев А.С.* Получение и исследование в импульсной аэродинамической трубе гиперзвуковых течений углекислого газа // *Тр. ЦАГИ.* 1975. Вып. 1643. С. 3–8.

Москва

Поступила в редакцию  
28.II.1996