

Неравновесная колебательная и химическая кинетика в потоках воздуха в соплах*

Е. А. Нагнибеда, К. В. Папина

Санкт-Петербургский государственный университет,
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

Для цитирования: Нагнибеда Е. А., Папина К. В. Неравновесная колебательная и химическая кинетика в потоках воздуха в соплах // Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия. 2018. Т. 5 (63). Вып. 2. С. 287–299. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2018.209>

Численно исследуются неравновесные течения пятикомпонентного воздуха $N_2/O_2/NO/N/O$ в соплах на основе поуровневого описания. Учитываются химические реакции обмена атомами, диссоциация, рекомбинация и переходы колебательной энергии молекул. Показано формирование неравновесных неБольцмановских распределений с образованием платообразного участка на средних уровнях. Изучено влияние моделей реакций обмена, условий в критическом сечении и формы профиля на колебательные распределения и макропараметры течения. Проведено сравнение с результатами, полученными в одготемпературном приближении.

Ключевые слова: течения в соплах, неравновесная кинетика, поуровневое приближение, обменные реакции.

1. Введение. Возникновение сильного отклонения от термодинамического равновесия в расширяющихся потоках связано с быстрым охлаждением газа и существенным различием времен релаксации поступательных и внутренних степеней свободы. Поэтому моделирование физико-химических процессов в соплах, необходимое при разработке реактивных сверхзвуковых двигателей, газодинамических лазеров и в других прикладных задачах газовой динамики, требует учета неравновесной колебательной и химической кинетики и оценки ее влияния на параметры потока.

Влияние колебательного возбуждения и диссоциации молекул азота и кислорода в потоках бинарных смесей N_2/N и O_2/O в соплах исследовано на основе поуровневого [1, 2] и многотемпературного [2, 3] приближений. Трудности, возникающие при численном моделировании течений пятикомпонентного воздуха, связаны как с увеличением затрачиваемых вычислительных ресурсов при решении большего числа уравнений, так и с недостатком данных о коэффициентах скорости реакций обмена, зависящих от колебательных уровней реагентов и продуктов. В настоящее время разработке моделей реакций обмена в воздухе уделяется большое внимание. Однако при численном моделировании течений воздуха в соплах на основе поуровневого [4–8] и многотемпературного [9] описаний использовались упрощенные модели реакций обмена и не исследовалось влияние выбора модели обменных реакций на изменение макропараметров потока.

*Работа выполнена при поддержке СПбГУ (проект № 6.37.206.2016) и РФФИ (грант № 15-01-02373).

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2018

В настоящей работе приводятся результаты численного исследования течений воздуха $N_2/O_2/NO/N/O$ в соплах на основе поуровневого приближения. Для коэффициентов скорости обменных реакций используются три аналитические модели, приведенные в [10]. Обсуждается влияние выбора моделей реакций обмена на макропараметры и колебательные распределения. Показано сравнение с результатами, полученными в однотемпературном приближении.

2. Система уравнений для макропараметров. Из экспериментальных данных известно [11], что в условиях, характерных для высокотемпературных сверхзвуковых течений, наблюдаемые времена колебательной релаксации τ_{vibr} и протекания химических реакций τ_{react} значительно больше, чем времена установления равновесия по поступательным τ_{el} и вращательным τ_{rot} степеням свободы:

$$\tau_{el} \lesssim \tau_{rot} \ll \tau_{vibr} < \tau_{react} \sim \theta, \quad (1)$$

где θ — среднее время изменения газодинамических параметров.

В воздухе $N_2(i)/O_2(i)/NO(i)/N/O$ (i — колебательный уровень молекулы) рассматриваемая схема кинетических процессов включает VT -переходы колебательной энергии в поступательную, VV - и VV' -обмены колебательной энергией при столкновениях частиц одного сорта и разных сортов соответственно, диссоциацию, рекомбинацию:



и обменные реакции Зельдовича:



При условии (1) определяющими макропараметрами течения являются заселенности колебательных уровней молекул $n_{N_2,i}$, $n_{O_2,i}$, $n_{NO,i}$, числовые плотности атомов n_N , n_O , скорость \mathbf{v} и температура газа T [12]. В предположении, что поток является стационарным и квазиодномерным, а газ невязким и нетеплопроводным, уравнения, описывающие течение смеси в сопле, имеют вид [7, 12]

$$\frac{d}{dx}(n_{c,i}vS) = S(R_{c,i}^{vibr} + R_{c,i}^{2\leftrightarrow 2} + R_{c,i}^{2\leftrightarrow 3}), \quad c = N_2, O_2, NO, \quad i = 0, 1, \dots, l_c, \quad (8)$$

$$\frac{d}{dx}(n_c v S) = S(R_c^{2\leftrightarrow 2} + R_c^{2\leftrightarrow 3}), \quad c = N, O, \quad (9)$$

$$\rho v \frac{dv}{dx} + \frac{dp}{dx} = 0, \quad (10)$$

$$Sv \frac{dE}{dx} + (p + E) \frac{d(Sv)}{dx} = 0. \quad (11)$$

Здесь x — расстояние от критического сечения вдоль оси сопла, v — проекция скорости газа на ось сопла, $S(x)$ — площадь сечения сопла, $\rho = \sum_{c=N_2, O_2, NO, N, O} m_c n_c$, m_c ,

n_c — масса и числовая плотность частиц сорта c , $p = nkT$ — давление, k — постоянная Больцмана, $n = \sum_{c=N_2, O_2, NO, N, O} n_c$, E — полная энергия на единицу объема:

$$E = \frac{3}{2}nkT + \sum_{c=N_2, O_2, NO} n_c kT + \sum_{M=N_2, O_2, NO} \sum_{i=0}^{l_c} \varepsilon_i^c n_{c,i} + \varepsilon_{NO} n_{NO} + \varepsilon_{NN} n_N + \varepsilon_{OO} n_O,$$

ε_i^c — колебательная энергия молекулы сорта c на i -м колебательном уровне, ε_c — энергия образования частицы сорта c . Максимальные номера колебательных уровней молекул l_c для модели ангармонического осциллятора были выбраны соответственно следующими: $l_{N_2} = 46$, $l_{O_2} = 35$, $l_{NO} = 38$. При этом система (8)–(11) содержит 126 уравнений.

Правые части уравнений поуровневой кинетики в пятикомпонентном воздухе подробно обсуждаются в [13–15]. Члены $R_{c,i}^{vibr}$ в уравнениях (8) описывают изменение заселенностей колебательных уровней вследствие VT -, VV - и VV' -переходов энергии: $R_{c,i}^{vibr} = R_{c,i}^{VT} + R_{c,i}^{VV} + R_{c,i}^{VV'}$. В случае только одноквантовых переходов энергии имеем

$$\begin{aligned} R_{c,i}^{VT} &= \sum_{M=N_2, O_2, NO, N, O} n_M (n_{c,i-1} k_{c,i-1 \rightarrow i}^M - n_{c,i} k_{c,i \rightarrow i-1}^M + \\ &\quad + n_{c,i+1} k_{c,i+1 \rightarrow i}^M - n_{c,i} k_{c,i \rightarrow i+1}^M), \\ R_{c,i}^{VV} &= \sum_{m=0}^{l_c-1} (n_{c,i-1} n_{c,m+1} k_{c,i-1 \rightarrow i}^{c,m+1 \rightarrow m} - n_{c,i} n_{c,m} k_{c,i \rightarrow i-1}^{c,m \rightarrow m+1}) + \\ &\quad + \sum_{m=1}^{l_c} (n_{c,i+1} n_{c,m-1} k_{c,i+1 \rightarrow i}^{c,m-1 \rightarrow m} - n_{c,i} n_{c,m} k_{c,i \rightarrow i+1}^{c,m \rightarrow m-1}), \\ R_{c,i}^{VV'} &= \sum_{m=0}^{l_d-1} (n_{c,i-1} n_{d,m+1} k_{c,i-1 \rightarrow i}^{d,m+1 \rightarrow m} - n_{c,i} n_{d,m} k_{c,i \rightarrow i-1}^{d,m \rightarrow m+1}) + \\ &\quad + \sum_{m=1}^{l_d} (n_{c,i+1} n_{d,m-1} k_{c,i+1 \rightarrow i}^{d,m-1 \rightarrow m} - n_{c,i} n_{d,m} k_{c,i \rightarrow i+1}^{d,m \rightarrow m-1}). \end{aligned}$$

Здесь учтена невозможность переходов колебательной энергии с 0-го уровня на -1 , с уровня l_c на l_{c+1} ; $k_{c,i+1 \rightarrow i}^M$, $k_{c,i \rightarrow i+1}^M$ — коэффициенты скорости VT -переходов, $k_{c,i+1 \rightarrow i}^{d,m+1 \rightarrow m}$, $k_{c,i \rightarrow i+1}^{d,m \rightarrow m+1}$ — коэффициенты скорости VV -переходов ($d = c$) и VV' -переходов ($d \neq c$).

Члены $R_{c,i}^{2 \leftrightarrow 3}$ и $R_c^{2 \leftrightarrow 3}$ описывают диссоциацию и рекомбинацию (2)–(4):

$$\begin{aligned} R_{N_2,i}^{2 \leftrightarrow 3} &= \sum_{M=N_2, O_2, NO, N, O} n_M (n_N^2 k_{rec, N_2, i}^M - n_{N_2, i} k_{N_2, i, diss}^M), \\ R_{O_2,i}^{2 \leftrightarrow 3} &= \sum_{M=N_2, O_2, NO, N, O} n_M (n_O^2 k_{rec, O_2, i}^M - n_{O_2, i} k_{O_2, i, diss}^M), \\ R_{NO,i}^{2 \leftrightarrow 3} &= \sum_{M=N_2, O_2, NO, N, O} n_M (n_N n_O k_{rec, NO, i}^M - n_{NO, i} k_{NO, i, diss}^M), \end{aligned}$$

$$R_{\text{N}}^{2\leftrightarrow 3} = -2 \sum_{i=0}^{l_{\text{N}_2}} R_{\text{N}_2,i}^{2\leftrightarrow 3} - \sum_{i=0}^{l_{\text{NO}}} R_{\text{NO},i}^{2\leftrightarrow 3}, \quad R_{\text{O}}^{2\leftrightarrow 3} = -2 \sum_{i=0}^{l_{\text{O}_2}} R_{\text{O}_2,i}^{2\leftrightarrow 3} - \sum_{i=0}^{l_{\text{NO}}} R_{\text{NO},i}^{2\leftrightarrow 3},$$

где $k_{c,i,diss}^M$, $k_{rec,c,i}^M$ — коэффициенты скорости диссоциации и рекомбинации (2)–(4). Релаксационные члены $R_{c,i}^{2\leftrightarrow 2}$ и $R_c^{2\leftrightarrow 2}$ соответствуют обменным реакциям (6), (7):

$$R_{\text{N}_2,i}^{2\leftrightarrow 2} = \sum_{i'=0}^{l_{\text{NO}}} (n_{\text{NO},i} n_{\text{N}} k_{\text{NO},i' \rightarrow \text{N}_2,i}^{\text{N} \rightarrow \text{O}} - n_{\text{N}_2,i} n_{\text{O}} k_{\text{N}_2,i \rightarrow \text{NO},i'}^{\text{O} \rightarrow \text{N}}),$$

$$R_{\text{O}_2,i}^{2\leftrightarrow 2} = \sum_{i'=0}^{l_{\text{NO}}} (n_{\text{NO},i} n_{\text{O}} k_{\text{NO},i' \rightarrow \text{O}_2,i}^{\text{O} \rightarrow \text{N}} - n_{\text{O}_2,i} n_{\text{N}} k_{\text{O}_2,i \rightarrow \text{NO},i'}^{\text{N} \rightarrow \text{O}}),$$

$$R_{\text{NO},i}^{2\leftrightarrow 2} = \sum_{i'=0}^{l_{\text{N}_2}} (n_{\text{N}_2,i'} n_{\text{O}} k_{\text{N}_2,i' \rightarrow \text{NO},i}^{\text{O} \rightarrow \text{N}} - n_{\text{NO},i} n_{\text{N}} k_{\text{NO},i \rightarrow \text{N}_2,i'}^{\text{N} \rightarrow \text{O}}) +$$

$$+ \sum_{i'=0}^{l_{\text{O}_2}} (n_{\text{O}_2,i'} n_{\text{N}} k_{\text{O}_2,i' \rightarrow \text{NO},i}^{\text{N} \rightarrow \text{O}} - n_{\text{NO},i} n_{\text{O}} k_{\text{NO},i \rightarrow \text{O}_2,i'}^{\text{O} \rightarrow \text{N}}),$$

$$R_{\text{N}}^{2\leftrightarrow 2} = - \sum_{i=0}^{l_{\text{N}_2}} R_{\text{N}_2,i}^{2\leftrightarrow 2} + \sum_{i=0}^{l_{\text{O}_2}} R_{\text{O}_2,i}^{2\leftrightarrow 2}, \quad R_{\text{O}}^{2\leftrightarrow 2} = - \sum_{i=0}^{l_{\text{O}_2}} R_{\text{O}_2,i}^{2\leftrightarrow 2} + \sum_{i=0}^{l_{\text{N}_2}} R_{\text{N}_2,i}^{2\leftrightarrow 2}.$$

Здесь $k_{\text{N}_2,i \rightarrow \text{NO},i'}^{\text{O} \rightarrow \text{N}}$, $k_{\text{O}_2,i \rightarrow \text{NO},i'}^{\text{N} \rightarrow \text{O}}$, $k_{\text{NO},i' \rightarrow \text{N}_2,i}^{\text{N} \rightarrow \text{O}}$, $k_{\text{NO},i' \rightarrow \text{O}_2,i}^{\text{O} \rightarrow \text{N}}$ — коэффициенты скорости прямых и обратных реакций (6), (7).

Коэффициенты скорости прямых и обратных процессов связаны принципом детального баланса [12].

3. Коэффициенты скорости реакций. Для вычисления коэффициентов скорости переходов колебательной энергии использовалось обобщение формул Шварца, Славского, Герцфельда (SSH-теория) для ангармонических осцилляторов [10, 16].

Коэффициенты скорости диссоциации (2)–(4) вычислялись на основе формулы Тринора—Маррона [17], обобщенной в поуровневом приближении в [12]:

$$k_{c,i,diss}^M = Z_{c,i}(T, U) = \frac{Z_c^{vibr}}{Z_c^{vibr}(-U)} \exp \left[\frac{\varepsilon_i^c}{k} \left(\frac{1}{T} + \frac{1}{U} \right) \right] k_{c,diss,eq}^M(T), \quad (12)$$

$U = D_c/6k$, D_c — энергия диссоциации молекулы сорта c . Коэффициент скорости равновесной диссоциации $k_{c,diss,eq}^M$ вычислялся по закону Аррениуса с параметрами [18].

В большинстве работ в численных алгоритмах не учитывалось колебательное возбуждение молекул NO, образующихся в результате реакций (6), (7). Это предположение основано на том, что доля молекул NO в смеси значительно меньше доли остальных частиц. Поэтому молекулы NO рассматриваются в невозбужденном состоянии (на 0-м уровне) и считается, что это слабо влияет на изменение макропараметров течения.

Указанное предположение позволяет сократить число уравнений в системе (8)–(11) и использовать аналитические формулы, приведенные в [10], для коэффициентов скорости обменных реакций. В данной работе в расчетах использовались три модели: (I) модель Русанова, учитывающая эффективность вклада колебательной энергии в энергию активации; (II) модель Полака, основанная на ашпроксимации траекторных расчетов; (III) модель Варнатца, основанная на теории химически активных столкновений. Общее выражение для коэффициентов скорости обмена можно записать в виде

$$k_{N_2(O_2), i \rightarrow NO}^{O(N) \rightarrow N(O)} = \begin{cases} A(T) \exp\left(-\frac{E_\alpha - \alpha \varepsilon_i^c}{\gamma kT} \tilde{\Theta}(E_\alpha - \alpha \varepsilon_i^c)\right) & \text{для моделей (I), (II),} \\ C(i+1)T^\beta \exp\left(-\frac{E_\alpha - \varepsilon_i^c}{kT} \tilde{\Theta}(E_\alpha - \varepsilon_i^c)\right) & \text{для модели (III).} \end{cases} \quad (13)$$

Здесь $A(T) = \pi r_0^2 (8kT/\pi\bar{\mu})^{1/2}$ — частота столкновений при единичной концентрации (r_0 — газокинетический радиус столкновения, $\bar{\mu}$ — приведенная масса сталкивающихся частиц), E_α — энергия активации реакции, $\tilde{\Theta}$ — функция Хевисайда, значения C , α , β , γ для двух реакций приведены в таблице.

C , α , β , γ в (13) для моделей (I), (II), (III)

| Модель | $N_2(i) + O \rightarrow NO + N$ | $O_2(i) + N \rightarrow NO + N$ |
|--------|------------------------------------|----------------------------------|
| (I) | $\alpha = 0.51, \gamma = 1$ | $\alpha = 0.24, \gamma = 1$ |
| (II) | $\alpha = 0.52, \gamma = 0.9$ | $\alpha = 0.12, \gamma = 0.46$ |
| (III) | $C = 4.7 \cdot 10^{12}, \beta = 0$ | $C = 1.15 \cdot 10^9, \beta = 1$ |

Влияние представленных моделей коэффициентов скорости обменных реакций на параметры воздуха за ударными волнами подробно рассмотрено в работах [13, 14]. В работе [15] рассматривалась релаксация воздуха за ударными волнами с учетом колебательного возбуждения молекул NO.

4. Результаты. Система (8)–(10) численно интегрировалась от точки сразу за критическим сечением сопла с помощью пакета программ MATLAB, в котором реализован метод численного интегрирования Гира [19]. Данный многошаговый метод интегрирования с переменным порядком основан на формулах обратного дифференцирования и является эффективным для решения подобных жестких систем. В расчетах, так же, как в работах [2, 4–6], задавались значения параметров в критическом сечении: $T^* = 5000, 7000$ К, $p^* = 1, 10, 100$ атм, и принималось часто используемое предположение о равновесном потоке в сужающейся части сопла, соответствующее результатам расчетов, приведенных в [4].

Рассматривались три формы профиля сопла (рис. 1): 1) коническое сопло: $r(x) = r^* + x \operatorname{tg} \alpha$ с углом полураствора $\alpha = 21^\circ$ и радиусом критического сечения $r^* = 1$ мм; 2) гиперболическое сопло: $r(x) = r^* \left(1 + x^2 (\operatorname{tg} \alpha / r^*)^2\right)^{1/2}$, $\alpha = 10^\circ$, $r^* = 3$ мм [1]; 3) сопло F4: $r(x) = 0.3599 - 0.2277 \exp(-0.1884x^2) - 0.0184/(x^2 + 0.1447)$.

Сначала рассмотрим приведенные на рис. 2–6 результаты, полученные для конического сопла с использованием модели Варнатца для коэффициентов скорости обменных реакций.

На рис. 2 представлена зависимость заселенностей $n_{N_2, i} / n$ и $n_{O_2, i} / n$ от i , найденных в поуровневом и однотемпературном приближениях в разных сечениях сопла.

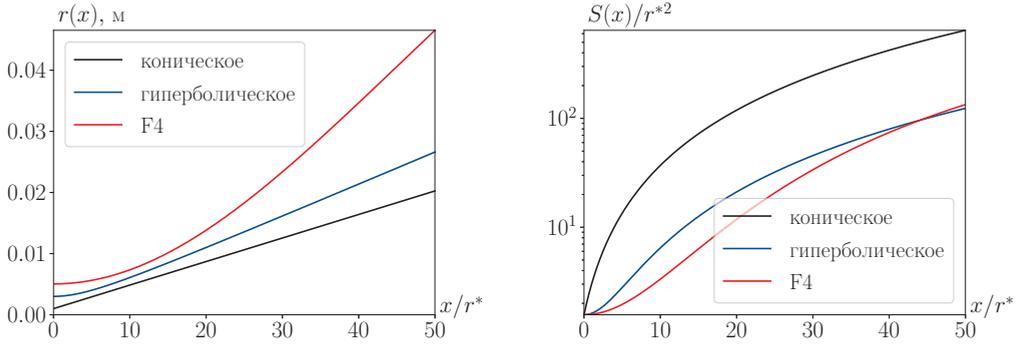


Рис. 1. Профили (а) и безразмерные площади (б) сопел.

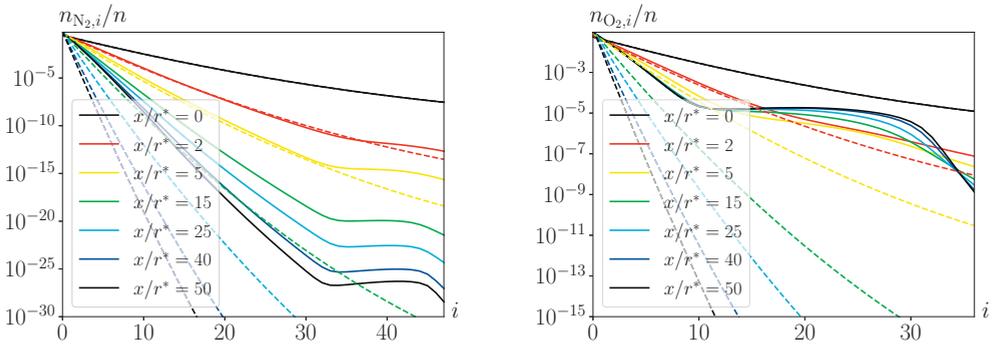


Рис. 2. Колебательные распределения $n_{N_2,i}/n$ (а) и $n_{O_2,i}/n$ (б) в разных сечениях x/r^* в поуровневом (сплошные линии) и однотемпературном (пунктирные линии) приближениях, $T^* = 7000$ К, $p^* = 100$ атм.

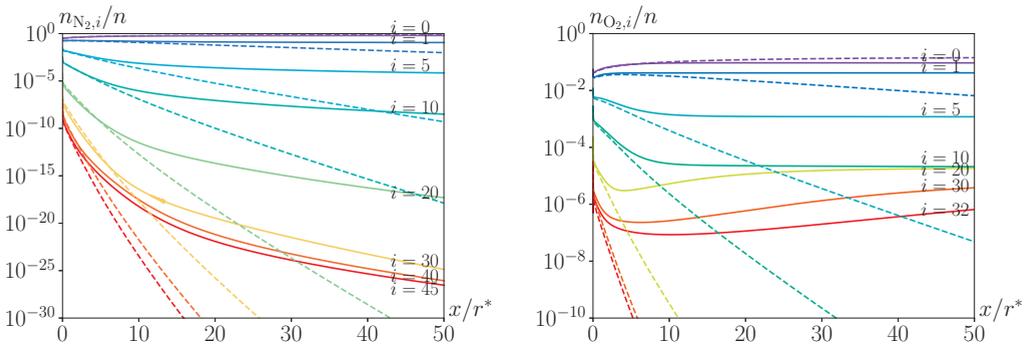


Рис. 3. Заселенности колебательных уровней $n_{N_2,i}/n$ (а) и $n_{O_2,i}/n$ (б) в зависимости от x/r^* в поуровневом (сплошные линии) и однотемпературном (пунктирные линии) приближениях, $T^* = 7000$ К, $p^* = 100$ атм.

В поуровневом приближении по мере удаления от критического сечения можно видеть формирование неравновесных небольшиемановских распределений, имеющих платообразный участок. Платообразное распределение образуется на средних уровнях вследствие доминирующей роли резонансных VV -обменов колебательными квантами между молекулами на соседних уровнях, в то время как диссипация колебательной энергии обусловлена VT -переходами и диссоциацией на средних и верхних уровнях. Возникновение плато ранее отмечалось в [16] при аналитическом решении уравнений баланса заселенностей в пространственно-однородном однокомпонентном газе. Распределения с платообразным участком на средних уровнях были позднее выведены из кинетических уравнений для функций распределения [12] с учетом разного характера колебательной релаксации на разных группах колебательных уровней. При численном моделировании течений воздуха в соплах в поуровневом приближении такое распределение получено в [7].

Отметим, что в рассматриваемых условиях платообразный участок распределений молекул кислорода оказывается значительно длиннее, чем у молекул азота, что отмечалось при сравнении колебательных распределений, найденных в бинарных смесях N_2/N и O_2/O [2]. Качественное различие распределений, полученных в настоящей работе и в [7], можно объяснить использованием разных моделей обменных реакций.

В [16] аналитически показано, что длина плато возрастает с увеличением отношения вероятностей VV - и VT -переходов между первым и нулевым уровнями. Для молекул O_2 это отношение больше, чем для N_2 в рассматриваемом диапазоне температур, что также подтверждает наличие более длинного платообразного участка распределений молекул O_2 . Формирование платообразного распределения молекул азота на более высоких уровнях, чем у молекул кислорода, также обусловлено соотношением между вероятностями переходов: вероятность VV -обмена между молекулами азота на соседних уровнях высока для более возбужденных молекул и на более узком диапазоне спектра, чем у молекул O_2 .

На рис. 3 показано изменение заселенностей колебательных уровней молекул азота и кислорода, найденных в поуровневом и однотемпературном приближениях, вдоль оси сопла. На рис. 2, 3 видно, что равновесные больцмановские распределения (пунктирные линии) дают значительно меньшие значения заселенностей, чем в поуровневом приближении, особенно на средних и верхних уровнях. Различия между заселенностями уровней, найденными в поуровневом и однотемпературном приближениях, увеличиваются с ростом номера уровня и с увеличением расстояния от критического сечения. В поуровневом приближении заселенности нижних уровней меняются слабее по сравнению с верхними. У молекул O_2 можно заметить немонотонное изменение заселенностей колебательных уровней при удалении от критического сечения: вблизи критического сечения заселенности уровней уменьшаются вследствие VT -деактивации, прямой реакции обмена и диссоциации, затем увеличиваются в результате VV -процессов и рекомбинации и с постепенным «замораживанием» потока стабилизируются. Расчеты показали, что в однотемпературном приближении в рассмотренных условиях получаются завышенные до 17% значения температуры газа. Этот факт отмечался ранее в [7] и объясняется тем, что в термически равновесном газе предполагается установившимся равновесное распределение по энергиям всех степеней свободы с общей температурой и уменьшение температуры характеризует уменьшение как поступательной, так и колебательной энергии. Также было показано, что в однотемпературном приближении диссоциация молекул

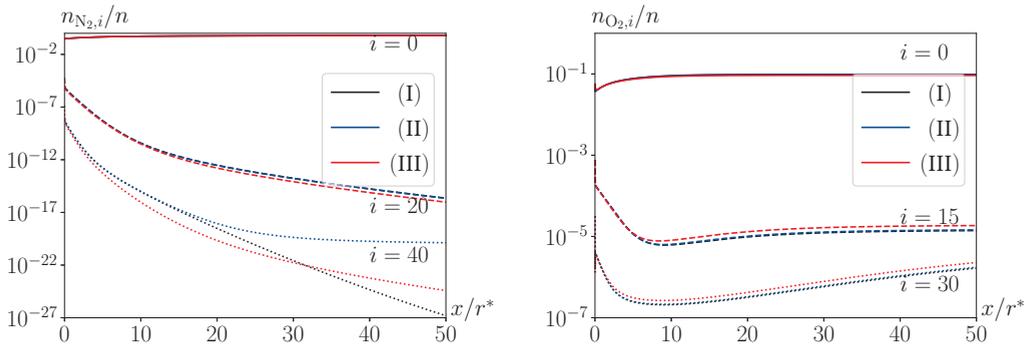


Рис. 4. Заселенности $n_{N_2,i}/n$ (а) и $n_{O_2,i}/n$ (б) для некоторых i для трех моделей обменных реакций (I), (II), (III), $T^* = 7000$ К, $p^* = 100$ атм.

N_2 и O_2 сразу за критическим сечением сопла протекает дольше и числовые плотности этих молекул «замораживаются» позднее. Релаксация в поуровневом приближении происходит быстрее, чем в одностепенном, из-за протекания не только химических реакций, но и переходов и обменов поступательной и колебательной энергии.

Сравнение результатов расчетов макропараметров с использованием трех моделей реакций обмена показало, что все три модели приводят к близким значениям температуры — различие не превосходит 12%.

Влияние моделей (I)–(III) на заселенности колебательных уровней для $i = 0, 20, 40$ молекул N_2 и $i = 0, 15, 30$ молекул O_2 вдоль оси сопла показано на рис. 4. Можно видеть близкие значения заселенностей нижних уровней. Различия проявляются с увеличением номера колебательного уровня и по мере удаления от критического сечения, а также более заметны для молекул азота, чем кислорода. Использование модели (III) при этом приводит к более сильной дезактивации высоких уровней молекул N_2 до $x/r^* \sim 30$. Более быстрое «замораживание» заселенностей уровней наблюдается при использовании модели (II).

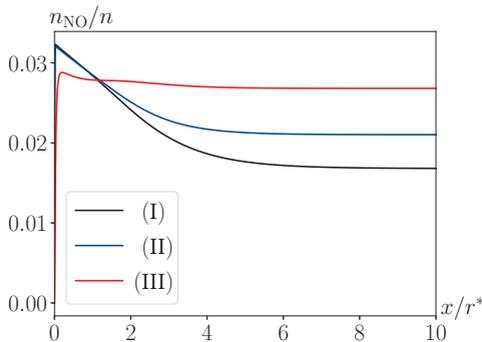


Рис. 5. Числовая плотность n_{NO}/n для трех моделей обменных реакций (I), (II), (III), $T^* = 7000$ К, $p^* = 100$ атм.

Молекулы NO составляют небольшую долю в воздушной смеси. Тем не менее расчеты показали, что модели (I), (II) приводят к переоценке максимального значения числовой плотности молекул NO , возрастающей сразу за критическим сечением (рис. 5), на 10% и 11% соответственно. Модель (III) приводит к быстрому «замораживанию» значений n_{NO}/n до $x/r^* = 1$, в то время как модели (I) и (II) приводят к убыванию числовой плотности вследствие обменных процессов и «замораживание» наступает позднее. Наиболее резкое уменьшение молекул NO было получено при использовании модели (I).

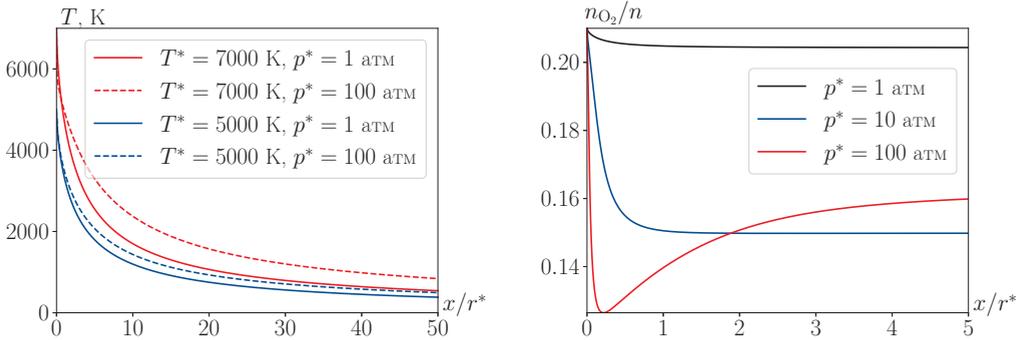


Рис. 6. Температура (а) и n_{O_2}/n ($T^* = 7000$ К) (б) в зависимости от x/r^* для разных условий в критическом сечении.

Изменение температуры и плотности n_{O_2}/n вдоль оси при разных условиях в критическом сечении конического сопла показано на рис. 6.

Увеличение давления в критическом сечении приводит к увеличению значений температуры (рис. 6, а). Наибольшая разница в значениях температуры в сопле достигается при $T^* = 7000$ К и составляет 29%. Числовая плотность молекул уменьшается вследствие их быстрой диссоциации в начале релаксационного процесса (рис. 6, б). При большем давлении диссоциация происходит наиболее активно, а изменение числовой плотности O_2 становится немонотонным. По мере накопления атомов числовые плотности успевают увеличиться вследствие обменных реакций и рекомбинации до «замораживания» потока.

Влияние формы сопла на температуру потока и колебательные распределения молекул кислорода в разных сечениях сопла показано на рис. 7, а-г.

Разница в поведении температур видна уже сразу за критическим сечением. В коническом сопле вследствие наиболее резкого расширения потока концентрация частиц и температура падают быстрее. Физико-химические процессы протекают менее активно из-за не столь интенсивного взаимодействия. Заселенности колебательных уровней молекул кислорода в коническом сопле (рис. 7, б) отличаются от заселенностей уровней, найденных в двух других соплах (рис. 7, в, г), до 4 порядков величин. В сопле F4 температура газа превосходит значения, найденные в других соплах, а платообразный участок колебательных распределений оказывается длиннее.

Сравнивая распределения молекул кислорода в коническом сопле, полученные при разных начальных давлениях и представленные на рис. 2, б и 7, б, можно заметить, что при меньшем давлении в критическом сечении ($p^* = 1$ атм) с увеличением x/r^* слабее искажаются колебательные распределения молекул O_2 . С увеличением начального давления увеличивается роль рекомбинации на верхние уровни и VV - и VT -обменов, что приводит к значительному изменению колебательных распределений.

5. Заключение. В работе численно исследованы течения воздуха в соплах разной формы на основе поуровневого описания колебательной и химической кинетики. Учитывались VV - и VT -переходы колебательной энергии, диссоциация, рекомбинация и реакции обмена атомами. Показана эволюция заселенностей колебательных уровней молекул N_2 , O_2 вдоль оси сопла с формированием платообразных участков

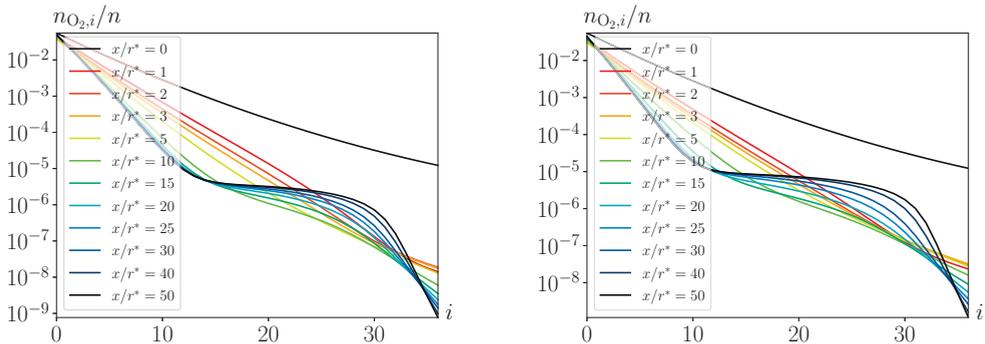
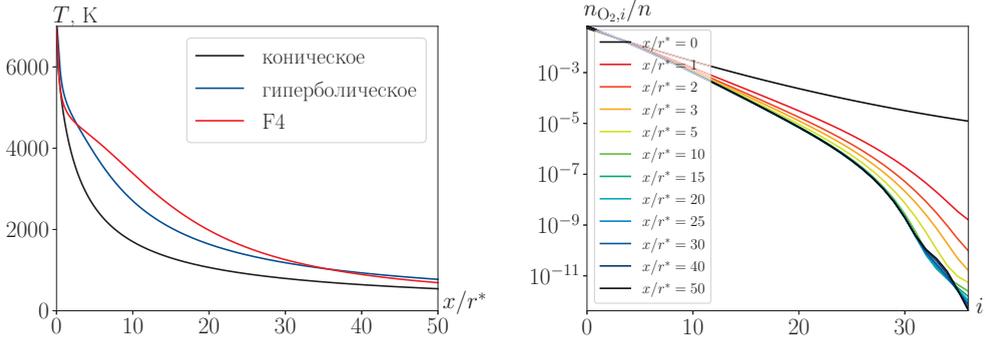


Рис. 7. Температура (а) и колебательные распределения $n_{O_2,i}/n$ в соплах разной формы: (б) — коническое, (в) — гиперболическое, (з) — F4, $p^* = 1$ атм, $T^* = 7000$ К.

на средних уровнях. Сравнение результатов, полученных в поуровневом и однотемпературном приближениях, показало, что использование однотемпературного термически равновесного приближения приводит к недооценке значений заселенностей колебательных уровней.

Расчеты проводились с учетом трех моделей, зависящих от колебательных уровней коэффициентов скорости обменных реакций. Показано слабое влияние выбора модели реакции на значения температуры. Более заметно выбор модели реакций обмена влияет на заселенности верхних уровней молекул азота.

Сравнение результатов, полученных в потоках воздуха в соплах трех профилей, показало, что наиболее сильное расширение потока в коническом сопле приводит к более резкому убыванию температуры, уменьшению концентрации частиц, менее интенсивным физико-химическим процессам и более быстрому «замораживанию» значений макропараметров.

Литература

1. Shizgal B. D., Lordet F. Vibrational nonequilibrium in a supersonic expansion with reactions Application to $O_2 - O$ // Chemical Physics. 1996. Vol. 104, N 10. P. 3579–3597.
2. Kustova E. V., Nagnibeda E. A., Alexandrova T. Yu. et al. On the non-equilibrium kinetics and heat transfer in nozzle flows // Chemical Physics. 2002. Vol. 276, N 2. P. 139–154.

3. *Guy A., Bourdon A., Perrin M. Y.* Consistent multi-internal-temperatures models for nonequilibrium nozzle flows // *Chemical Physics*. 2013. Vol. 420. P. 15–24.
4. *Colonna G., Tuffafesta M., Capitelli M., Giordano D.* NO formation in one dimensional nozzle air flow with state-to-state non-equilibrium vibrational kinetics // *AIAA paper*. 1998. P. 1998–2951.
5. *Capitelli M., Colonna G., Kustova E., Nagnibeda E.* State-to-state kinetics and transport properties in supersonic air nozzle flows // *Fourth Symposium on Aerothermodynamics for Space Vehicles*. 2002. Vol. 487. P. 137–143.
6. *Park C.* Thermochemical relaxation in shock tunnels // *Journal of thermophysics and heat transfer*. 2006. Vol. 20, N 4. P. 689–698.
7. *Bazilevich S. S., Sinitsyn K. A., Nagnibeda E. A.* Non-equilibrium Flows of Reacting Air Components in Nozzles // *AIP Conference Proceedings*. 2009. Vol. 1084, N 1. P. 843–848.
8. *Capitelli M., Celiberto R., Colonna G., Esposito F., Gorse C., Hassouni K., Longo S.* Fundamental aspects of plasma chemical physics: Kinetics. Springer Science & Business Media, 2016. Vol. 85. 318 p.
9. *Park C., Lee S. H.* Validation of multitemperature nozzle flow code // *Journal of thermophysics and heat transfer*. 1995. Vol. 9, N 1. P. 9–16.
10. *Чёрный Г. Г., Лосев С. А.* Физико-химические процессы в газовой динамике. Справочник. Изд. МГУ, 1995. Т. 1. С. 312–313.
11. *Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И.* Релаксационные процессы в ударных волнах. М.: Наука, 1965. 484 с.
12. *Нагнибеда Е. А., Кустова Е. В.* Кинетическая теория процессов переноса и релаксации в потоках неравновесных реагирующих газов. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2003. 270 с.
13. *Kunova O., Nagnibeda E.* On the influence of state-to-state distributions on exchange reaction rates in shock heated air flows // *Chemical Physics Letters*. 2015. Vol. 625. P. 121–127.
14. *Kunova O. V., Nagnibeda E. A.* State-to-state description of reacting air flows behind shock waves // *Chemical Physics*. 2014. Vol. 441. P. 66–76.
15. *Kunova O., Nagnibeda E.* On the influence of state-resolved rates of Zeldovich reactions on shock heated air flow parameters // *Journal of Physics: Conference Series*. 2017. Vol. 815, N 1. P. 012009.
16. *Гордеев Б. Ф., Осипов А. И., Шелетин Л. А.* Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980. 512 с.
17. *Marrone P., Treanor C.* Chemical relaxation with preferential dissociation from excited vibrational levels // *Physics of Fluids*. 1963. Vol. 6, N 9. P. 1215–1221.
18. *Rouzaud O., Zlukhtov S., Egorov I. et al.* Numerical, analytical and experimental investigation of convective and radiative heating of a martian descent module // *Proceedings of the International Workshop on Radiation of High Temperature Gases in Atmospheric Entry*. Part II. 30 September – 1 October 2004. Porquerolles, France. May 2005. P. 93–98.
19. *Мудров А. Е.* Численные методы для ПЭВМ на языках Бейсик, Фортран и Паскаль. Томск: МПРАСКО, 1991. 272 с.

Статья поступила в редакцию 15 июля 2017 г.; рекомендована в печать 21 сентября 2017 г.

Контактная информация:

Нагнибеда Екатерина Алексеевна — д-р физ.-мат. наук, проф.; e_nagnibeda@mail.ru
Папина Ксения Васильевна — аспирант; papinakov@gmail.com

Non-equilibrium vibrational and chemical kinetics in air flows in nozzles

E. A. Nagnibeda, K. V. Papina

St. Petersburg State University, Universitetskaya nab., 7–9,
 St. Petersburg, 199034, Russian Federation

For citation: Nagnibeda E. A., Papina K. V. Non-equilibrium vibrational and chemical kinetics in air flows in nozzles. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy*, 2018, vol. 5 (63), issue 2, pp. 287–299. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2018.209>

Quasi-one-dimensional non-equilibrium nozzle flows of reacting air mixture $N_2/O_2/NO/N/O$ are studied on the basis of state-to-state description for vibrational and chemical kinetics. Zeldovich exchange reactions of NO formation, dissociation, recombination and various vibrational energy transitions are taken into account. The equations for vibrational level populations of N_2 and O_2 molecules are coupled to the conservation equations of impulse and total energy and solved numerically for different conditions in a nozzle throat. The vibrational spectra of molecules are simulated on the basis of anharmonic Morse oscillator.

Three nozzle profiles are considered. The variation of vibrational distributions of nitrogen and oxygen molecules, number densities of species and the gas temperature along a nozzle axis are studied.

Formation of non-equilibrium non-Boltzmann distributions of N_2 and O_2 molecules with a plateau part at intermediate vibrational levels is shown for different conditions in a throat. Level populations of N_2 and O_2 molecules obtained in the most accurate state-to-state approximation are compared with ones found using one-temperature thermal equilibrium approach. The underestimated vibrational level populations are obtained in the frame of the one-temperature simplified kinetic model for considered conditions.

Three kinetic models are used for Zeldovich exchange reactions of NO formation. The influence of exchange reaction models, throat conditions and a nozzle profile on the gas temperature and vibrational distributions are also studied in the paper.

Keywords: nozzle flows, non-equilibrium kinetics, state-to-state approach, exchange reactions.

References

1. Shizgal B.D., Lordet F., "Vibrational nonequilibrium in a supersonic expansion with reaction: Application to O_2-O^* ", *Chemical Physics* **104**(10), 3579–3597 (1996).
2. Kustova E.V., Nagnibeda E.A., Alexandrova T.Yu. et al., "On the non-equilibrium kinetics and heat transfer in nozzle flows", *Chemical Physics* **276**(2), 139–154 (2002).
3. Guy A., Bourdon A., Perrin M.Y., "Consistent multi-internal-temperatures models for nonequilibrium nozzle flows", *Chemical Physics* **420**, 15–24 (2013).
4. Colonna G., Tuttafesta M., Capitelli M., Giordano D., "NO formation in one dimensional nozzle air flow with state-to-state non-equilibrium vibrational kinetics", *AIAA paper*, 1998–2951 (1998).
5. Capitelli M., Colonna G., Kustova E., Nagnibeda E., "State-to-state kinetics and transport properties in supersonic air nozzle flows", *Fourth Symposium on Aerothermodynamics for Space Vehicles* **467**, 137–143 (2002).
6. Park C., "Thermochemical relaxation in shock tunnels", *Journal of thermophysics and heat transfer* **20**(4), 689–698 (2006).
7. Bazilevich S.S., Sinityn K.A., Nagnibeda E.A., "Non-equilibrium Flows of Reacting Air Components in Nozzles", *AIP Conference Proceedings* **1084**, 843–848 (2009).
8. Capitelli M., Celiberto R., Colonna G., Esposito F., Gorse C., Hassouni K. Longo S., *Fundamental aspects of plasma chemical physics: Kinetics* **85** (Springer Science & Business Media, 2016, 318 p.).
9. Park C., Lee S.H., "Validation of multitemperature nozzle flow code", *Journal of thermophysics and heat transfer* **9**(1), 9–16 (1995).
10. Chernyi G.G., Losev S.A., Macheret S.O., Potapkin B.V., *Physical and chemical process in gas dynamics. Cross sections and rate constants for physical and chemical processes. I* (Progress in astronautics and aeronautics, 2002).
11. Stupochenko E.V., Losev S.A., Osipov A.I., *Relaxation processes in shock waves* (Springer, Heidelberg, 1967).
12. Nagnibeda E., Kustova E., *Nonequilibrium Reacting Gas Flows. Kinetic Theory of Transport and Relaxation Processes* (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2009).
13. Kunova O., Nagnibeda E., "On the influence of state-to-state distributions on exchange reaction rates in shock heated air flows", *Chemical Physics Letters* **625**, 121–127 (2015).
14. Kunova O.V., Nagnibeda E.A., "State-to-state description of reacting air flows behind shock waves", *Chemical Physics* **441**, 66–67 (2014).
15. Kunova O., Nagnibeda E., "On the influence of state-resolved rates of Zeldovich reactions on shock heated air flow parameters", *Journal of Physics: Conference Series* **815**(1), 012009 (2017).

16. Gordiets B. F., Osipov A. I., Shelepin L. A., *Kinetic Processes in Gases and Molecular Lasers* (Gordon and Breach Science Publ., Amsterdam, 1980).
17. Marrone P., Treanor C., "Chemical relaxation with preferential dissociation from excited vibrational levels", *Physics of Fluids* **6**(9), 1215–1221 (1963).
18. Rouzaud O., Zlukhtov S., Egorov I. et al., "Numerical, analytical and experimental investigation of convective and radiative heating of a martian descent module", *Proceedings of the International Workshop on Radiation of High Temperature Gases in Atmospheric Entry. Part II. 30 September – 1 October 2004. Porquerolles, France*, 93–98 (May 2005).
19. Mudrov A. E., *Numerical Methods for PC in BASIC, FORTRAN and Pascal* (Tomsk, Rasko, 1991, 270 p.).

Author's information:

Ekaterina A. Nagnibeda — e_nagnibeda@mail.ru

Ksenia V. Papina — papinakv@gmail.com