

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

КУНОВА Ольга Владимировна

НЕРАВНОВЕСНАЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ
КИНЕТИКА В ВОЗДУХЕ ЗА УДАРНЫМИ
ВОЛНАМИ

01.02.05 – Механика жидкости, газа и плазмы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2013

Работа выполнена на кафедре гидроаэромеханики математико-механического факультета Санкт-Петербургского государственного университета

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Нагнибеда Екатерина Алексеевна

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Кузнецов Михаил Михайлович,
Московский государственный областной
университет, профессор кафедры
теоретической физики

доктор физико-математических наук,
профессор Хантулева Татьяна Александровна,
Санкт-Петербургский государственный
университет, профессор кафедры
физической механики

Ведущая организация: Балтийский государственный технический
университет «Военмех» им. Д.Ф. Устинова

Защита состоится «____» _____ 2013 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.232.30 при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр., 28, математико-механический факультет, аудитория 405.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета по адресу: 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9.

Автореферат разослан «____» _____ 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Е.В. Кустова

Общая характеристика работы

Актуальность темы. В диссертации исследуется неравновесная колебательная и химическая кинетика в высокотемпературном воздухе на основе поуровневого описания кинетических процессов. В настоящее время детальному поуровневому описанию неравновесного газа уделяется большое внимание. Такой подход важен при определении газодинамических параметров на траектории спускаемых космических аппаратов при их входе в атмосферу Земли, при моделировании расширяющихся потоков в соплах реактивных двигателей и в высокоэнтальпийных экспериментальных установках. Использование поуровневого приближения для решения задач физической газовой динамики позволяет исследовать влияние неравновесных колебательных распределений на газодинамические параметры течения и процессы переноса и повышает точность определения таких важных характеристик, как температура газа, его состав и перенос тепла. В течение последних двух десятилетий в этом направлении достигнуты большие успехи. Построена строгая кинетическая теория процессов релаксации и переноса в реагирующих смесях газов и рассмотрены ее применения для описания конкретных течений.

Однако в большинстве работ до недавнего времени модель поуровневой кинетики использовалась при описании разных течений лишь двухкомпонентных смесей (N_2, N) и (O_2, O): за ударными волнами (*Lordet et al.* (1995), *Adamovich et al.* (1995), *Кустова, Нагнибеда* (1997, 1999, 2000, 2004)), в пограничном слое (*Armenise, Capitelli et al.* (1995, 1996, 2000)), в расширяющихся течениях в соплах (*Kustova, Nagnibeda, Alexandrova et al.* (2002)).

Использование подхода, учитывающего поуровневую кинетику, при описании многокомпонентных смесей вызывает серьезные вычислительные трудности из-за необходимости решения большого числа уравнений для заселенностей колебательных уровней всех молекулярных компонентов смеси. При численном моделировании неравновесных течений эти уравнения должны решаться совместно с уравнениями газовой динамики. Применение такого подхода при решении газодинамических задач стало возможным в результате значительного увеличения вычислительных мощностей современных компьютеров. Дополнительные трудности связаны с недостатком надежных данных о коэффициентах скорости реакций, зависящих от температуры и номе-

ров колебательных уровней молекул, участвующих в реакциях. До настоящего времени небольшое число работ было посвящено исследованию поуровневой кинетики в потоках многокомпонентной воздушной смеси: в пограничном слое (*Capitelli et al. (1997)*), в соплах (*Capitelli et al. (1999)*, *Bazilevich, Sinitsyn, Nagnibeda (2009)*), в ударных трубах (*Park (2006)*).

Цель диссертационной работы состояла в следующем:

1. Разработка теоретической модели, описывающей высокотемпературные течения воздуха в условиях сильно неравновесной колебательной и химической кинетики.
2. Численное решение задачи о колебательной и химической релаксации в пространственно-однородной пятикомпонентной воздушной смеси $N_2(i)/O_2(i)/NO(i)/N/O$ на основе детального поуровневого описания.
3. Решение задачи о течении смеси $N_2(i)/O_2(i)/NO(i)/N/O$ за сильными ударными волнами на основе подхода, учитывающего детальную поуровневую колебательную и химическую кинетику.
4. Сравнение результатов, полученных при поуровневом и однотемпературном описании течений воздуха за ударными волнами. Оценка влияния колебательной неравновесности, химических реакций, выбора моделей энергообменов и реакций на колебательные распределения и газодинамические параметры за фронтом ударной волны.

Научная новизна.

1. В работе использовался новый подход, учитывающий поуровневую колебательную и химическую кинетику при численном моделировании течений многокомпонентных смесей за ударными волнами.
2. Новыми являются оценки влияния условий в невозмущенном потоке, разных кинетических процессов и моделей реакций на эволюцию колебательных распределений за фронтом волны в пятикомпонентном воздухе. Показано нарушение начальных бoльцмановских распределений в процессе колебательной и химической релаксации пространственно-однородной пятикомпонентной смеси и за ударной волной.

3. Показано не изученное ранее влияние выбора модели химических реакций на параметры потока и колебательные распределения в ударно нагретом воздухе.
4. Новым является сравнение колебательных распределений и макропараметров пятикомпонентной смеси, найденных на основе поуровневого и однотемпературного приближения за фронтом ударной волны.
5. Впервые исследовано влияние неравновесности воздуха в набегающем потоке на колебательные распределения и макропараметры за ударной волной.

Достоверность результатов обеспечивается применением наиболее строгого подхода, учитывающего детальную поуровневую колебательную и химическую кинетику в потоке газа и ее влияние на газодинамические параметры. Этот подход строго обоснован в кинетической теории газов. Также достоверность подтверждается использованием в расчетах моделей кинетических процессов при столкновениях частиц, основанных как на эмпирических соотношениях, так и на строгих траекторных расчетах и представленных в современных базах данных. Для проверки используемых микроскопических моделей проведено сравнение осредненных коэффициентов скорости реакций, найденных на основе микроскопических моделей и по формуле Аррениуса с параметрами, рекомендованными на основе экспериментальных данных. В расчетах колебательных спектров использовалась строгая модель ангармонического осциллятора. При численном решении задач точность вычислений проверялась на основе погрешности выполнения законов сохранения массы, импульса и полной энергии. Расчеты показали, что данная погрешность не превышала 0.01%.

Практическая ценность диссертации. Разработанная в диссертации теоретическая модель и результаты расчетов коэффициентов скорости кинетических процессов в высокотемпературном воздухе могут быть применены при численном моделировании течений воздуха не только за ударными волнами, но и в соплах и в других течениях.

Результаты диссертации могут быть использованы для повышения точности определения параметров воздуха в релаксационной зоне за ударными

волнами. Полученные значения заселенностей колебательных уровней и температуры смеси могут быть также использованы для расчетов зависящих от колебательных уровней молекул коэффициентов переноса в потоках вязкого газа и для вычисления осредненных по найденным колебательным распределениям коэффициентов скорости реакций в воздухе. Кроме того, результаты диссертации могут быть использованы при обработке данных, полученных на экспериментальных установках.

Положения, выносимые на защиту:

1. Полная схема энергообменов и реакций в высокотемпературной воздушной смеси $N_2(i)/O_2(i)/NO(i)/N/O$, рекомендации по выбору модели обменных химических реакций.
2. Результаты исследования пространственно-однородной релаксации в первоначально нагретом воздухе с учетом детальной поуровневой колебательной и химической кинетики.
3. Теоретическая модель поуровневого описания течения смеси $N_2(i)/O_2(i)/NO(i)/N/O$ за сильными ударными волнами. Результаты исследования колебательных распределений, состава смеси, скорости и температуры в релаксационной зоне.
4. Оценка влияния на колебательные распределения и газодинамические параметры за фронтом ударной волны следующих факторов: 1) условий в невозмущенном потоке, 2) степени колебательной неравновесности, 3) различных энергообменов и реакций, 4) выбора модели химических реакций.

Апробация работы. Результаты докладывались и обсуждались на 5 научных конференциях: Международная конференция по механике "Шестые Поляховские чтения" (Санкт-Петербург, 2012); IX Международная конференция по Неравновесным процессам в соплах и струях, NPNJ'2012 (Алушта, Украина, 2012); XXIII Всероссийский семинар с международным участием по струйным, отрывным и нестационарным течениям (Томск, 2012); XVIII Международная конференция по Вычислительной механике и современным прикладным программным системам, ВМСППС'13 (Алушта, Украина, 2013);

Всероссийская конференция с участием иностранных ученых "Современные проблемы динамики разреженных газов" (Новосибирск, 2013). Результаты также докладывались на научных семинарах кафедры гидроаэромеханики Санкт-Петербургского государственного университета и кафедры К6 БГТУ "Военмех" им. Д.Ф. Устинова.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 работ, в том числе статья в рецензируемом журнале, рекомендованном ВАК для представления основных результатов диссертации. Список работ приведен в конце автореферата.

В совместных публикациях автором получены системы уравнений неравновесной кинетики в воздухе, разработан численный алгоритм и расчетный код, выполнены расчеты для всех рассмотренных в работе задач, их сравнение с существующими данными. При выполнении работ по теме диссертации автор принимала активное участие в обсуждении результатов, подготовке печатных работ и докладов на конференциях. Нагнибеда Е.А. принадлежат основная идея исследований и постановка задач. Шарафутдинову И.З. принадлежат результаты расчетов параметров пространственно-однородной воздушной смеси и течения воздуха за ударной волной в одготемпературном приближении.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, приложения и списка литературы из 64 наименований. Общий объем диссертации составляет 113 страниц, включая 51 рисунок и 3 таблицы.

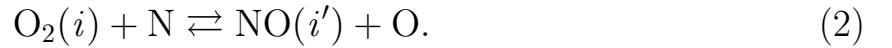
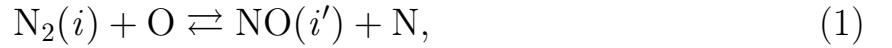
Основное содержание работы

В введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели работы, перечислены полученные новые результаты, их практическая ценность и положения, выносимые на защиту. Кратко описано современное состояние изучаемой проблемы.

Глава 1 посвящена поуровневому описанию течения химически реагирующей колебательно-неравновесной пятикомпонентной воздушной смеси $N_2(i)/O_2(i)/NO(i)/N/O$. Рассматриваются условия, когда характерные времена колебательной релаксации и химических реакций сравнимы со средним

временем изменения газодинамических параметров и значительно превосходят времена поступательной и вращательной релаксации. При этом в газодинамическом временном масштабе колебательная релаксация и химические реакции протекают в сильнонеравновесном режиме при сохранении равновесных или слабонеравновесных распределений по скоростям и вращательным энергиям. Рассмотрение ограничено диапазоном температур, в котором процессы ионизации, электронного возбуждения и излучения оказывают меньшее влияние на параметры течения, чем колебательная кинетика и химические реакции.

Учитывались следующие кинетические процессы, протекающие в высокотемпературном воздухе: $TV(VT)$ переходы поступательной энергии в колебательную, VV и VV' обмены колебательными энергиями при столкновениях молекул одного и того же сорта и разных сортов, диссоциация, рекомбинация и обменные реакции:



Здесь i и i' – колебательные уровни молекул до и после столкновения.

Теория релаксационных процессов в многокомпонентных реагирующих смесях с учетом детальной поуровневой кинетики разработана в [1] на основе метода Энскога-Чепмена, обобщенного для сильнонеравновесных газов. В диссертации рассматривалось нулевое приближение этого метода, которое соответствует рассмотрению невязкого нетеплопроводного газа.

Замкнутая система уравнений для заселенностей колебательных уровней молекул n_{N_2i} , n_{O_2i} , $n_{\text{NO}i}$, числовых плотностей атомов n_{N} , n_{O} , скорости \mathbf{v} и температуры T следует из кинетической теории и имеет вид:

$$\frac{dn_{ci}}{dt} + n_{ci} \nabla \cdot \mathbf{v} = R_{ci}^{vibr} + R_{ci}^{2 \leftrightarrow 2} + R_{ci}^{2 \leftrightarrow 3}, \quad i = 0, 1, \dots, l_c, \quad (3)$$

$$\frac{dn_{\text{N}}}{dt} + n_{\text{N}} \nabla \cdot \mathbf{v} = R_{\text{N}}^{2 \leftrightarrow 2} + R_{\text{N}}^{2 \leftrightarrow 3}, \quad (4)$$

$$\frac{dn_{\text{O}}}{dt} + n_{\text{O}} \nabla \cdot \mathbf{v} = R_{\text{O}}^{2 \leftrightarrow 2} + R_{\text{O}}^{2 \leftrightarrow 3}, \quad (5)$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \nabla p = 0, \quad (6)$$

$$\frac{dE}{dt} + (p + E) \nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (7)$$

где l_c – число возбужденных колебательных уровней молекул сорта $c = \text{N}_2, \text{O}_2, \text{NO}$, ρ – плотность смеси, p – давление, E – полная энергия единицы объема.

Релаксационные члены $R_{ci}^{2\leftrightarrow 2}$, описывающие изменение заселенностей колебательных уровней молекул за счет *обменных химических реакций* (1) и (2), имеют следующий вид:

$$R_{\text{N}_2i}^{2\leftrightarrow 2} = \sum_{i'=0}^{l_{\text{NO}}} (n_{\text{NO}i'} n_{\text{N}} k_{\text{NO}i', \text{N}_2i}^{\text{N}, \text{O}} - n_{\text{N}_2i} n_{\text{O}} k_{\text{N}_2i, \text{NO}i'}^{\text{O}, \text{N}}), \quad (8)$$

$$R_{\text{O}_2i}^{2\leftrightarrow 2} = \sum_{i'=0}^{l_{\text{NO}}} (n_{\text{NO}i'} n_{\text{O}} k_{\text{NO}i', \text{O}_2i}^{\text{O}, \text{N}} - n_{\text{O}_2i} n_{\text{N}} k_{\text{O}_2i, \text{NO}i'}^{\text{N}, \text{O}}), \quad (9)$$

$$R_{\text{NO}i}^{2\leftrightarrow 2} = \sum_{i'=0}^{l_{\text{N}_2}} (n_{\text{N}_2i'} n_{\text{O}} k_{\text{N}_2i', \text{NO}i}^{\text{O}, \text{N}} - n_{\text{NO}i} n_{\text{N}} k_{\text{NO}i, \text{N}_2i'}^{\text{N}, \text{O}}) + \sum_{i'=0}^{l_{\text{O}_2}} (n_{\text{O}_2i'} n_{\text{N}} k_{\text{O}_2i', \text{NO}i}^{\text{N}, \text{O}} - n_{\text{NO}i} n_{\text{O}} k_{\text{NO}i, \text{O}_2i'}^{\text{O}, \text{N}}), \quad (10)$$

Члены $R_{ci}^{2\leftrightarrow 3}$, $R_{ci}^{\text{vibr}} = R_{ci}^{\text{VV}} + R_{ci}^{\text{VV}'} + R_{ci}^{\text{VT}}$ описывают процессы *диссоциации, рекомбинации и переходы колебательной энергии*:

$$R_{\text{N}_2i}^{2\leftrightarrow 3} = \sum_{\text{M}} n_{\text{M}} (n_{\text{N}}^2 k_{\text{rec}, \text{N}_2i}^{\text{M}} - n_{\text{N}_2i} k_{\text{N}_2i, \text{diss}}^{\text{M}}), \quad (11)$$

$$R_{\text{O}_2i}^{2\leftrightarrow 3} = \sum_{\text{M}} n_{\text{M}} (n_{\text{O}}^2 k_{\text{rec}, \text{O}_2i}^{\text{M}} - n_{\text{O}_2i} k_{\text{O}_2i, \text{diss}}^{\text{M}}), \quad (12)$$

$$R_{\text{NO}i}^{2\leftrightarrow 3} = \sum_{\text{M}} n_{\text{M}} (n_{\text{N}} n_{\text{O}} k_{\text{rec}, \text{NO}i}^{\text{M}} - n_{\text{NO}i} k_{\text{NO}i, \text{diss}}^{\text{M}}), \quad (13)$$

$$R_{ci}^{\text{VT}} = \sum_{\text{M}} \sum_{i'} n_{\text{M}} (n_{ci'} k_{c, i' \rightarrow i}^{\text{M}} - n_{ci} k_{c, i \rightarrow i'}^{\text{M}}), \quad \text{M} = \text{N}_2, \text{O}_2, \text{NO}, \text{N}, \text{O}, \quad (14)$$

$$R_{ci}^{\text{VV}} = \sum_{mi'm'} (n_{ci'} n_{cm'} k_{c, i' \rightarrow i}^{c, m' \rightarrow m} - n_{ci} n_{cm} k_{c, i \rightarrow i'}^{c, m \rightarrow m'}), \quad c = \text{N}_2, \text{O}_2, \text{NO}, \quad (15)$$

$$R_{ci}^{\text{VV}'} = \sum_d \sum_{mi'm'} (n_{ci'} n_{dm'} k_{c, i' \rightarrow i}^{d, m' \rightarrow m} - n_{ci} n_{dm} k_{c, i \rightarrow i'}^{d, m \rightarrow m'}), \quad d = \text{N}_2, \text{O}_2, \text{NO} (d \neq c). \quad (16)$$

Релаксационные члены $R_{\text{N}}^{2\leftrightarrow 2}$, $R_{\text{N}}^{2\leftrightarrow 3}$, $R_{\text{O}}^{2\leftrightarrow 2}$ и $R_{\text{O}}^{2\leftrightarrow 3}$ имеют вид:

$$R_{\text{N}}^{2\leftrightarrow 2} = - \sum_{i=0}^{l_{\text{N}_2}} R_{\text{N}_2i}^{2\leftrightarrow 2} + \sum_{i=0}^{l_{\text{O}_2}} R_{\text{O}_2i}^{2\leftrightarrow 2}, \quad R_{\text{N}}^{2\leftrightarrow 3} = -2 \sum_{i=0}^{l_{\text{N}_2}} R_{\text{N}_2i}^{2\leftrightarrow 3} - \sum_{i=0}^{l_{\text{NO}}} R_{\text{NO}i}^{2\leftrightarrow 3},$$

$$R_{\text{O}}^{2\leftrightarrow 2} = -\sum_{i=0}^{l_{\text{O}_2}} R_{\text{O}_2i}^{2\leftrightarrow 2} + \sum_{i=0}^{l_{\text{N}_2}} R_{\text{N}_2i}^{2\leftrightarrow 2}, \quad R_{\text{O}}^{2\leftrightarrow 3} = -2\sum_{i=0}^{l_{\text{O}_2}} R_{\text{O}_2i}^{2\leftrightarrow 3} - \sum_{i=0}^{l_{\text{NO}}} R_{\text{NO}i}^{2\leftrightarrow 3}.$$

Значения l_c обычно выбираются из сопоставления энергии последнего уровня и энергии диссоциации молекулы. При описании колебательных спектров молекул на основе строгой модели ангармонических осцилляторов система (3)-(7) содержит 125 уравнений для заселенностей колебательных уровней.

В релаксационные члены в уравнениях кинетики входят коэффициенты скорости обменных химических реакций, диссоциации, рекомбинации и переходов колебательной энергии, зависящие от температуры и колебательных уровней сталкивающихся молекул. Знание этих коэффициентов необходимо для решения системы уравнений (3)-(7). В первой главе содержатся результаты проведенных в диссертации расчетов коэффициентов скорости всех рассматриваемых процессов в диапазоне температур 2000-14000 К.

Для вычисления коэффициентов скорости диссоциации использована обобщенная в [1] модель Тринора-Маррона [11]. Коэффициенты скорости энергообменов рассчитаны на основе аналитической модели Шварца, Славского, Герцфельда [12] и соотношений, предложенных Капители в [5, 9] при аппроксимации точных траекторных расчетов.

Кинетика бимолекулярных реакций (1) и (2) в высокотемпературном воздухе изучена значительно слабее, чем процессы диссоциации, рекомбинации и переходы колебательной энергии. В литературе существуют несколько уровневых моделей коэффициентов скорости обменных реакций, однако не рассматривалось их сравнение и влияние выбора модели на параметры конкретных течений. В диссертации рассмотрены четыре уровневые модели реакций (1) и (2). Модель (1) [4] учитывает эффективность вклада колебательной энергии в энергию активации, модель (2) [3] основана на аппроксимации траекторных расчетов, модель (3) [13] – на теории химически активных столкновений, модель (4) [7, 8] аппроксимирует результаты квазиклассического траекторного метода полиномом по степеням i . Однако для реакции (1) коэффициенты полинома заданы при трех значениях температуры $T = 7000, 10000, 14000$ К. В диссертации выполнена экстраполяция модели (4) на более широкий температурный диапазон.

Сравнение коэффициентов скорости обменных реакций, рассчитанных с

помощью четырех исследуемых моделей, в зависимости от температуры T представлено на рис. 1.

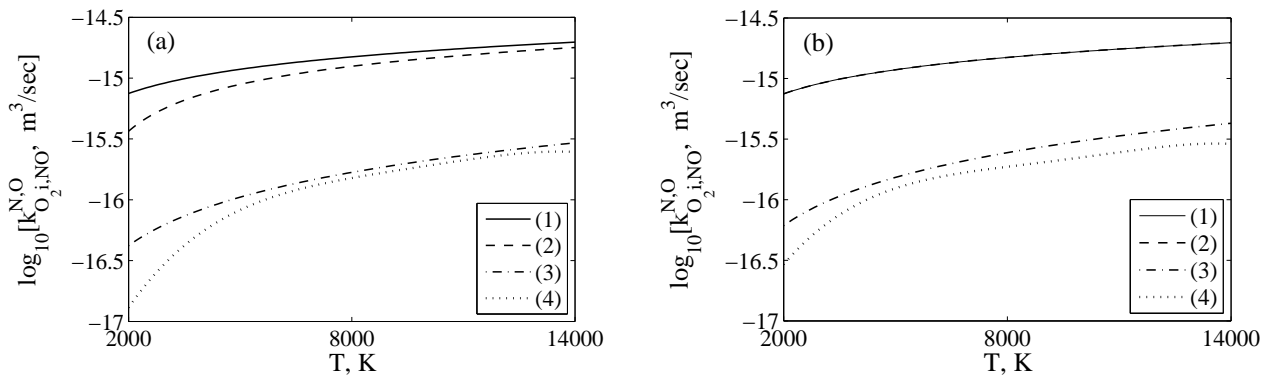


Рис. 1: Коэффициенты скорости прямой обменной реакции (2) в зависимости от температуры. а – $i = 10$, б – $i = 15$.

Расчеты показали, что с увеличением температуры газа растут коэффициенты скорости прямых и обратных обменных реакций, при увеличении номера колебательного уровня коэффициенты скорости прямых реакций (1) и (2) возрастают, а вероятность обратных реакций падает. Для связи коэффициентов прямых и обратных реакций использовались соотношения, следующие из принципа детального баланса. Для подтверждения справедливости рассмотренных уровневых моделей было проведено сравнение коэффициентов скорости прямых реакций (1) и (2), осредненных по больцмановскому распределению, с коэффициентами, рассчитанными по формуле Аррениуса с параметрами, рекомендованными на основе экспериментальных данных [10]. Сравнение представлено на рис. 2. Показано, что коэффициенты, наиболее

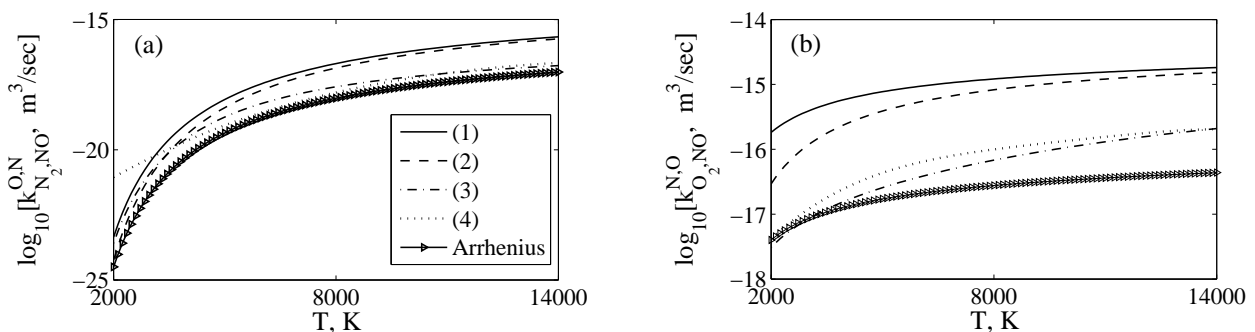


Рис. 2: Коэффициенты скорости прямых обменных реакций в зависимости от температуры: коэффициенты, осредненные по больцмановскому распределению, и коэффициенты, рассчитанные по формуле Аррениуса. а – реакция (1), б – реакция (2).

близкие к аррениусовским, получены на основе моделей (3) и (4), за исклю-

чением значений модели (4) для реакции (1) при температурах ниже 5000 К. Оптимальным и более удобным при численном моделировании неравновесных процессов в воздухе представляется выбор модели (3) для коэффициентов скорости обменных реакций.

Также в работе отмечалось, что обратная реакция (1) протекает активнее, чем прямая, и, напротив, вероятность прямой реакции (2) выше, чем вероятность обратной реакции.

В Главе 2 рассматривается задача о колебательной и химической релаксации пространственно-однородной воздушной смеси $N_2(i)/O_2(i)/NO(i)/N/O$. Использовалась система уравнений (3)-(7) при некоторых упрощениях. Колебательные спектры описывались на основе модели гармонического осциллятора с одноквантовыми переходами, не учитывалось колебательное возбуждение молекул NO, составляющих малую примесь в смеси. Последнее предположение часто используется при моделировании неравновесных процессов в воздухе [9, 6]. После упрощений рассматривалась система, состоящая из 61 уравнения для зависящих от времени заселенностей колебательных уровней молекул N_2 и O_2 , трех уравнений для числовых плотностей n_{NO} , n_N , n_O и уравнение сохранения полной энергии. Система является жесткой и для ее численного решения использовался метод Гира. В начальный момент времени задавалась температура газа, считалось, что при $t = 0$ смесь состоит только из молекул азота и кислорода: $n_{N_2}(0) = 0.79n_0$, $n_{O_2}(0) = 0.21n_0$ ($n_0 = p_0/kT_0$, $p_0 = 10^5$ Па), начальные колебательные распределения предполагались равновесными с температурой газа T_0 .

В диссертации представлены результаты расчетов заселенностей колебательных уровней молекул азота и кислорода, состава смеси и температуры газа при разных значениях T_0 . Показано значительное влияние начальной температуры на макропараметры, колебательные распределения и скорость релаксации. Уменьшение начальной температуры приводит к увеличению времени релаксации и существенному замедлению химических реакций. Результаты показывают нарушение начальных распределений молекул N_2 и O_2 , особенно заметное в группе верхних уровней, вследствие реакций диссоциации, рекомбинации и обмена (рис. 3). Установлена роль разных реакций в релаксационном процессе. На начальной стадии основную роль играют реак-

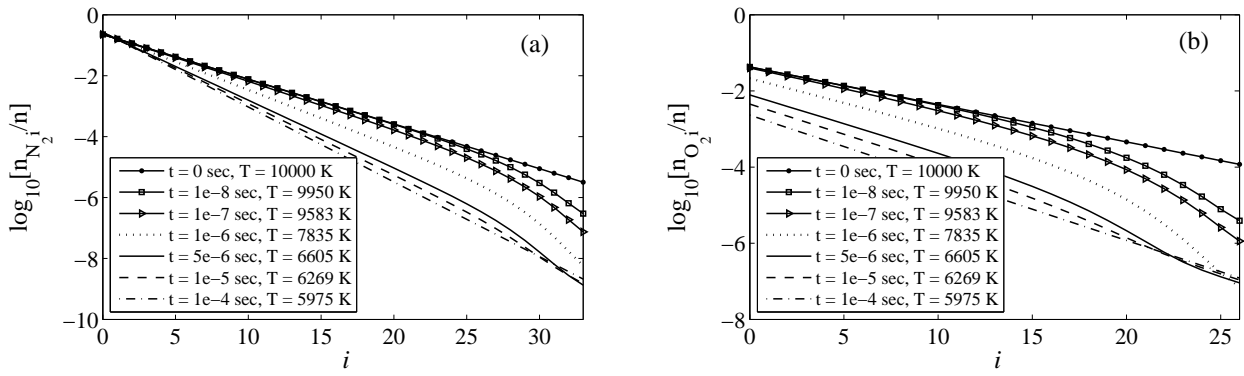


Рис. 3: Относительные заселенности колебательных уровней молекул: а – N_2 , б – O_2 в зависимости от номера уровня для различных моментов времени. $T_0 = 10000$ К.

ции диссоциации, приводящие к уменьшению n_{N_2} , n_{O_2} , появлению свободных атомов и началу прямых обменных реакций (1), (2) с образованием молекул NO. С ростом числа атомов и молекул окиси азота включаются обратные обменные реакции, поэтому изменение числовой плотности молекул NO происходит немонотонно (см. рис. 4(с)).

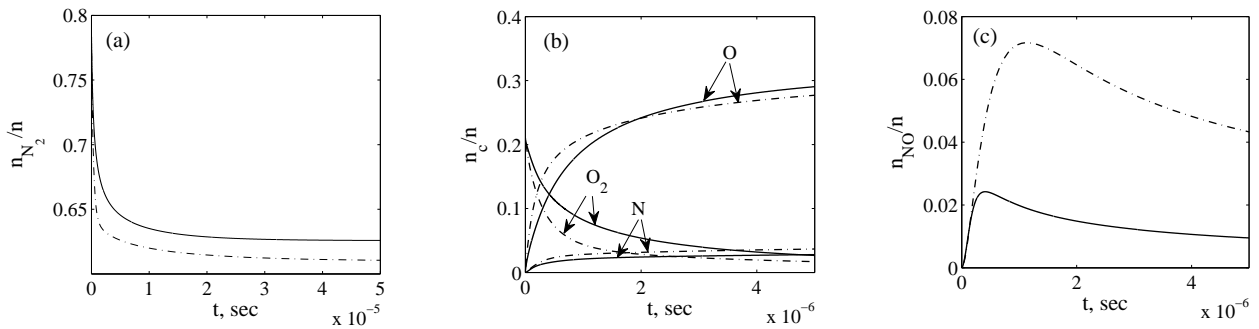


Рис. 4: Относительная плотность: а – N_2 ; б – O_2 , N, O; с – NO в зависимости от времени t . $T_0 = 10000$ К. Сплошные линии – поуровневое, пунктирные линии – однотемпературное приближения.

На рис. 4(а,б,с) показано сравнение числовых плотностей компонентов воздуха, полученных в поуровневом приближении, с найденными в [2] на основе однотемпературной модели. Наибольшее различие наблюдалось в значениях числовой плотности молекул кислорода (45%) и окиси азота (70%). Различие результатов объясняется тем, что однотемпературная модель описывает неравновесную химическую кинетику при сохранении равновесных колебательных распределений, а при поуровневом описании учитывается нарушение этих распределений за счет химических реакций, колебательного возбуждения и дезактивации.

В Главе 3 рассматривается задача о течении воздушной смеси $N_2(i)/O_2(i)/NO/N/O$ в релаксационной зоне за фронтом ударной волны с учетом поуровневого описания колебательной и химической кинетики.

В разделах 3.1, 3.2 дана постановка задачи, на основе системы уравнений (3)-(7) разработана теоретическая модель, описан метод решения и численный алгоритм. В разделе 3.3 приведены результаты численного моделирования течений воздуха за ударными волнами на основе разработанной модели и их анализ. В пункте 3.3.1 обсуждается влияние начальных условий и ангармоничности молекулярных колебаний на параметры потока, в п. 3.3.2 представлено сравнение результатов, полученных при использовании разных моделей реакций, а также на основе поуровневого и однотемпературного описания течения. В п. 3.3.3 показано влияние неравновесных колебательных распределений в набегающем потоке на параметры воздуха в релаксационной зоне за ударной волной. Течение за фронтом ударной волны считалось одномерным и квазистационарным.

Система уравнений неравновесного потока состоит из 91 уравнения кинетики и двух уравнений сохранения импульса и полной энергии. В невозмущенном потоке задавались число Маха $M_0 = 7, 10, 15$, температура $T_0 = 293$ К и давление $p_0 = 100$ Па. Считалось, что смесь состоит из 79% молекул азота и 21% молекул кислорода. Колебательные распределения в набегающем потоке в пунктах 3.3.1 и 3.3.2 считались равновесными с температурой газа T_0 , а в п. 3.3.3 учитывалась колебательная неравновесность. Газодинамические параметры непосредственно за фронтом ударной волны находились при условии замороженных заселенностей колебательных уровней и состава смеси внутри фронта волны. Эти данные использовались при численном интегрировании рассматриваемой системы уравнений с помощью метода Гира.

В работе исследовано влияние скорости набегающего потока на параметры течения за ударной волной. Показано, что увеличение числа Маха в набегающем потоке приводит к бóльшим значениям температуры (рис. 5) сразу за ударной волной и более быстрой колебательной и химической релаксации. Расчеты показали слабое изменение состава смеси в релаксационной зоне при $M_0 = 7$, что объясняется крайне медленной химической релаксацией.

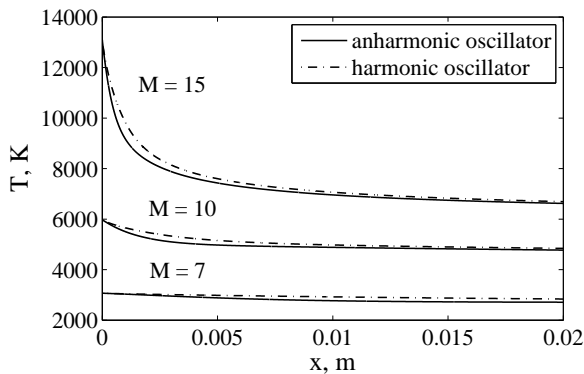


Рис. 5: Изменение температуры в зависимости от расстояния x для разных начальных чисел Маха M_0 .

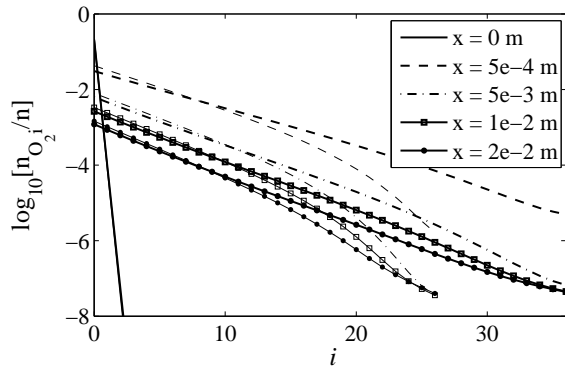


Рис. 6: Относительные заселенности колебательных уровней молекул O_2 в зависимости от i . Жирные линии – ангармонический осциллятор, тонкие линии – гармонический осциллятор. $M_0 = 15$.

Колебательные распределения гармонических и ангармонических осцилляторов близки на низких уровнях, но с ростом i различие между ними увеличивается (рис. 6), при этом учет ангармоничности приводит к более высоким значениям (до двух порядков величины) заселенностей верхних колебательных уровней молекул азота и кислорода. Различия значений макропараметров, найденных с учетом и без учета ангармоничности, в рассматриваемых условиях не превышало 12%.

В работе исследовано влияние выбора модели коэффициентов скорости переходов колебательной энергии и обменных реакций, приведенных в Главе 1. В расчетах использовались две модели переходов колебательной энергии и четыре модели обменных реакций.

Установлено, что макропараметры течения и их изменение с удалением от ударного фронта мало зависят от выбранной модели коэффициентов скорости переходов (максимальное различие составило 3%). Выбор модели энергообменов оказывает наибольшее влияние на колебательные распределения в начале релаксационной зоны ударной волны, с удалением от фронта ударной волны это влияние становится незначительным.

Важную роль при описании неравновесной кинетики в ударно нагретом воздухе играет выбор модели химических обменных реакций, который заметно влияет как на колебательные распределения (рис. 8), так и на макропараметры потока (рис. 7). Результаты, полученные при использовании моделей

(1) и (2) [4, 3] приводят к близким результатам, которые также не сильно отличаются от значений, полученных на основе модели (3) [13]. Применение модели (4) [7, 8] приводит к значениям параметров потока, заметно отличающимся от полученных на основе трех других моделей.

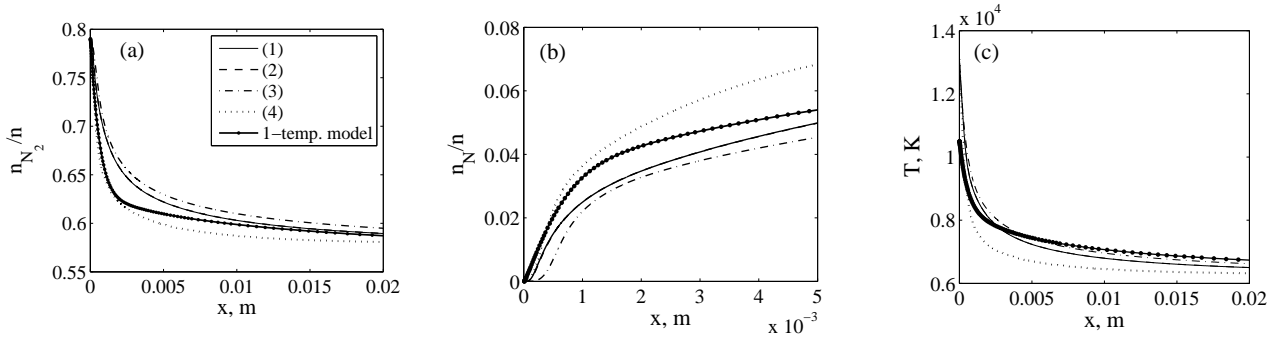


Рис. 7: Относительная плотность: а – N_2 , б – N ; температура (с) в зависимости от x . $M_0 = 15$.

Сравнение полученных в поуровневом приближении значений макропараметров смеси с результатами расчетов тех же макропараметров в однотемпературном приближении показало существенное отличие начальных значений температуры и скорости непосредственно за ударной волной и в области, близкой к ударному фронту, вследствие разных условий на фронте ударной волны. Однотемпературное приближение приводит к заниженным значениям температуры за фронтом ударной волны (рис. 7(с)), т.к. не учитывает процесс возбуждения колебательных степеней свободы молекул в релаксационной зоне. Установлено, что числовые плотности молекул и атомов азота и кислорода, полученные в рассматриваемых подходах, имеют близкие значения, максимальное различие – 5%.

Вследствие того, что однотемпературное приближение не учитывает процесс колебательного возбуждения в самом начале релаксационной зоны за ударной волной, заселенности колебательных уровней в этом приближении завышены по сравнению с поуровневой моделью. Также это является причиной отсутствия задержки химических реакций в однотемпературном приближении, что видно на графиках числовых плотностей атомов в начале зоны релаксации (рис. 7(б)).

В п. 3.3.3 рассмотрен случай, когда заселенности колебательных уровней молекул азота и кислорода в набегающем потоке описываются неравновесными бальцмановскими распределениями с колебательными температурами

$T_{v0}^{N_2} = 8000$ К, $T_{v0}^{O_2} = 4000$ К, отличными от $T_0 = 293$ К. Такие условия могут возникать при накачке энергии в колебательные степени свободы молекул набегающего потока, например, если ударная волна возникает в газе, вышедшем из расширяющегося сопла.

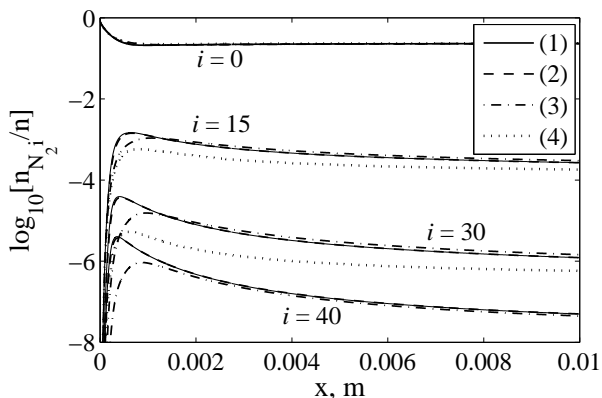


Рис. 8: Относительные заселенности молекул N_2 в зависимости от расстояния x для разных моделей коэффициентов скорости обменных реакций. $M_0 = 15$.

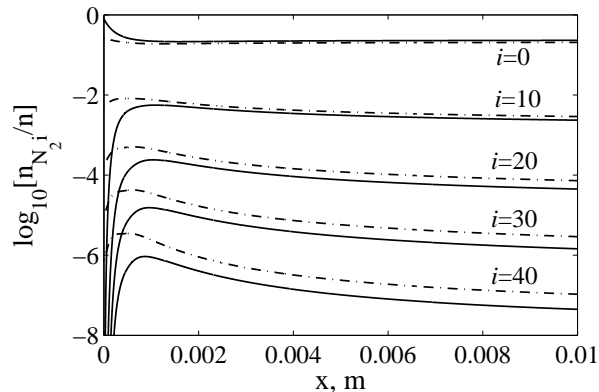


Рис. 9: Относительные заселенности молекул N_2 в зависимости от расстояния x . Сплошные линии – $T_{v0}^{N_2} = T_{v0}^{O_2} = T_0 = 293$ К, штрих-пунктирные линии – $T_{v0}^{N_2} = 8000$ К, $T_{v0}^{O_2} = 4000$ К, $T_0 = 293$. $M_0 = 15$.

Показано, что возбуждение колебательных степеней свободы молекул в набегающем потоке приводит к более высоким значениям заселенностей колебательных уровней (кроме нулевого уровня), чем при равновесном набегающем потоке (рис. 9), и более быстрым кинетическим процессам в начале релаксационной зоны ударной волны. Также это приводит к заметным отличиям предельных значений макропараметров в процессе релаксации по сравнению с равновесным набегающим потоком вследствие бóльшей величины начальной колебательной энергии (рис. 10).

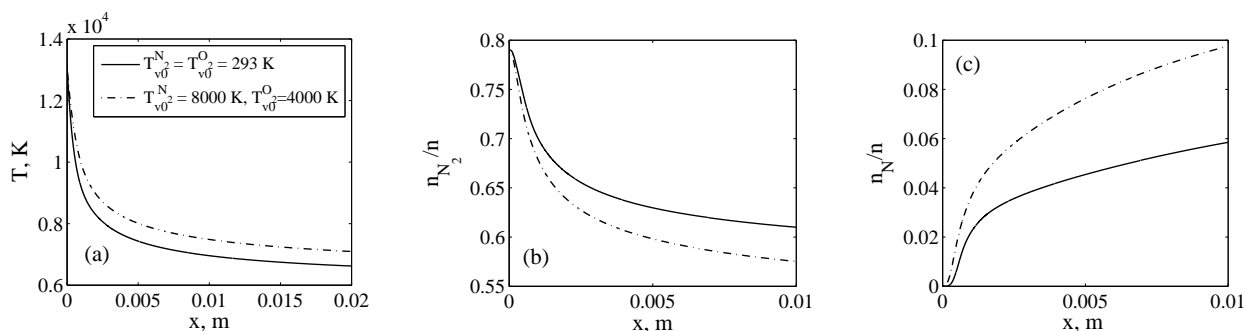


Рис. 10: Изменение температуры (a) и относительной плотности молекул (b) и атомов (c) азота в зависимости от x . $M_0 = 15$.

В заключении кратко сформулированы основные результаты диссертационной работы, которые сводятся к следующему:

1. В диссертации на основании кинетической теории неравновесных процессов в реагирующих смесях газов разработана теоретическая модель, дающая замкнутое описание высокотемпературных течений пятикомпонентной воздушной смеси $N_2(i)/O_2(i)/NO(i)/N/O$ с учетом детальной поуровневой колебательной и химической кинетики.
2. Представлены результаты расчетов коэффициентов скорости кинетических процессов в диапазоне температур 2000-14000 К. Даны рекомендации по выбору модели обменных химических реакций.
3. На основе предложенной модели решены задачи о поуровневой колебательной и химической релаксации в пространственно-однородной воздушной смеси и о течении воздуха за сильными ударными волнами.
4. Показана важность учета поуровневой неравновесной кинетики при определении газодинамических параметров течения за ударной волной при числах Маха в набегающем потоке $M_0 > 7$. Показано возрастание неравновесных эффектов с увеличением M_0 . Исследовано влияние выбора модели химических реакций на параметры потока и колебательные распределения.
5. Показано, что поуровневое приближение является наиболее точным. Использование однотемпературного приближения приводит к существенным отличиям значений макропараметров в начале релаксационной зоны за ударной волной.
6. Показано влияние колебательного возбуждения молекул воздуха в набегающем потоке на колебательную и химическую кинетику в релаксационной зоне за ударной волной.
7. Найдена количественная оценка влияния ангармоничности молекулярных колебаний на колебательные распределения молекул и макропараметры смеси за фронтом ударной волны.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, грант № 11-01-00408, грант № 12-08-00826 и СПбГУ, НИР 6.38.73.2012.

Список работ по теме диссертации

1. *Кунова О.В., Нагнибеда Е.А.* Поуровневое описание колебательной и химической релаксации в воздухе // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 1: математика, механика, астрономия, 2013. № 3. С. 103-113. **(Из перечня ВАК)**
2. *Кунова О.В., Нагнибеда Е.А.* Поуровневая колебательная и химическая кинетика в воздухе при высоких температурах // Материалы IX Международной конференции по неравновесным процессам в соплах и струях (NPNJ'2012), г. Алушта, 2012. С. 84-85.
3. *Кунова О.В., Нагнибеда Е.А., Шарафутдинов И.З.* Неравновесная колебательная и химическая кинетика в потоках воздуха за сильными ударными волнами // Всероссийская конференция с участием иностранных ученых "Современные проблемы динамики разреженных газов". Новосибирск, 2013. С. 127-129.
4. *Кунова О.В.* Поуровневая колебательная и химическая кинетика в потоках воздуха за сильными ударными волнами // Материалы XVIII Международной конференции по вычислительной механике и современным прикладным программным системам (ВМСППС'13), г. Алушта, 2013. С. 606-608.
5. *Кунова О.В.* Описание колебательной и химической релаксации в воздухе в поуровневом приближении // XXIII семинар по струйным, отрывным и нестационарным течениям: сборник трудов / под ред. Г.В. Кузнецова и др.; Томский политехнический университет - г. Томск, 2012. С. 430.
6. *Кунова О.В.* Поуровневое описание неравновесной колебательной и химической кинетики в воздухе // Шестые Поляховские чтения: Тезисы докладов Международной научной конференции по механике, г. Санкт-Петербург, 2012. С. 304.

Список литературы

1. *Нагнибеда Е.А., Кустова Е.В.* Кинетическая теория процессов переноса и релаксации в потоках неравновесных реагирующих газов / СПб.: Изд-во СПбГУ, 2003, 270 с.
2. *Нагнибеда Е.А., Шарафутдинов И.З.* // Шестые Поляховские чтения. Избранные труды / СПб.: Издатель И. В. Балабанов, 2012. с. 224-231.
3. *Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А.* Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984. 280 с.
4. *Русанов В.Д., Фридман А.А., Легасов В.А.* Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984. 414 с.
5. *Armenise I., Capitelli M., Gorse C.* // J. Thermophys. Heat Transfer. 1996. Vol. 10. № 3. P. 397-405.
6. *Bazilevich S.S., Sinitsyn K.A. and Nagnibeda E. A.* // AIP Conference Proceedings, 2009. Vol. 1084, № 1. P. 843-848.
7. *Bose D., Candler G.V.* // J. Chem. Phys. 1996. Vol. 104. P. 2825-2833.
8. *Bose D., Candler G.V.* // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 107. P. 6136-6145.
9. *Capitelli M., Armenise I., Gorse C.* // J. Thermophys. Heat Transfer. 1997. Vol. 11. № 4. P. 570-578.
10. International Workshop on Radiation of High Temperature Gases in Atmospheric Entry. Part II // 30 Sep. - 10 Oct. 2004. Porquerolles, France.
11. *Marrone P.V., Treanor C.E.* // Phys. Fluids. 1963. Vol. 6. № 9. P. 1215-1221.
12. *Schwartz R.N., Slawsky Z.I., Herzfeld K.F.* // J. Chem. Phys. 1952. Vol. 20. P. 1591-1599.
13. *Warnatz J., Riedel U., Schmidt R.* In: Advanced in Hypersonic Flows, Vol.2: Modeling Hypersonic Flows. Birkhäuser, Boston, 1992. P. 67-103.