

ЗОНДОВЫЙ МЕТОД ОТБОРА ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ ТВЕРДОГО РАКЕТНОГО ТОПЛИВА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ, ТИПИЧНЫХ ДЛЯ КАМЕРЫ СГОРАНИЯ РАКЕТНОГО ДВИГАТЕЛЯ

А. Г. Терещенко, О. П. Коробейничев, П. А. Сковородко*,
А. А. Палецкий, Е. Н. Волков

Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск, korobein@ns.kinetics.nsc.ru

*Институт теплофизики СО РАН, 630090 Новосибирск

Описан новый зондовый метод определения количественного состава продуктов сгорания смешанного твердого ракетного топлива при температурах $2500 \div 3200$ К и давлениях $4 \div 8$ МПа в условиях, близких к условиям в ракетном двигателе. Описано двухступенчатое зондовое устройство, позволяющее замораживать пробу, минуя основные скачки уплотнения внутри пробоотборника. Для оценки корректности отбора проб проведено моделирование газодинамики течения и кинетики химических реакций. Показано, что в процессе отбора пробы из пламени относительное изменение концентраций большинства стабильных газовых компонентов не превосходит 3 %, а H_2 и O_2 — 12 %. Метод предусматривает возможность проводить с отобранной пробой дополнительные операции, в частности разделение CO и N_2 , с последующим анализом на времяпролетном масс-спектрометре. Определено содержание CO и CO_2 в продуктах горения модельного смешанного ракетного твердого топлива — динитрамида аммония (ADN) с поликапролактоном (pCLN) при давлении 4 МПа.

ВВЕДЕНИЕ

Процессы горения современных твердых ракетных топлив, протекающие в камере сгорания ракетных двигателей, характеризуются давлениями на уровне $4 \div 8$ МПа и температурами, близкими к 3000 К. Особенность изучения этих процессов состоит в том, что при таких температурах продукты горения находятся в частично диссоциированном состоянии и являются сложной многокомпонентной газовой смесью, которая без существенных изменений может быть только при температуре горения. Это обстоятельство предъявляет особые требования к используемым методам диагностики. Подобные процессы должны исследоваться либо бесконтактными методами диагностики, либо такими методами отбора газовой пробы, которые не приводили бы к существенному изменению состава пробы в процессе ее доставки из исследуемой области к анализатору. Скорость горения топлив в рассматриваемых условиях велика — $10 \div 40$ мм/с, поэтому используемые методы должны обладать достаточным

быстродействием. Авторам неизвестны методики, позволяющие без искажения определять состав продуктов горения в этих условиях. Известная КАРС-методика [1], будучи сложной, дорогостоящей и трудоемкой, не позволяет диагностировать такие важные продукты горения, как CO_2 и H_2O .

Наиболее трудным является определение содержания CO и CO_2 в составе продуктов горения. Концентрация CO определяет полноту сгорания топлива и вследствие своей токсичности влияет на экологические характеристики продуктов горения. Из литературных данных известно, что разные варианты зондовых отборов из пламен дают наибольший разброс в составе анализируемых газов именно по CO и CO_2 [2]. В работе [2] описаны два способа отбора продуктов горения из пламени, в которых достигалась разная степень замораживания газовой смеси, при этом были получены различные значения содержания CO и CO_2 . Чем лучше было замораживание, тем большее количество CO регистрировалось. Данные других авторов также показывают, что степень замораживания химических реакций при отборе пробы влияет на количество регистрируемой окиси углерода. Таким образом, точность опре-

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-2429).

деления содержания СО имеет весьма важное значение при измерении состава продуктов сгорания.

В настоящее время наиболее универсальными методами исследования структуры пламен являются зондовые масс-спектрометрические. Ранее авторами использовался способ молекулярно-пучкового отбора пробы из продуктов горения динитрамида аммония (ADN) при давлениях $0,3 \div 1,0$ МПа [3, 4], обеспечивающий хорошее замораживание пробы. При исследовании с помощью этого метода состава продуктов горения смесового твердого ракетного топлива (СТРТ) с использованием времяпролетного масс-спектрометра нет возможности, однако, различать СО и N_2 . Метод с использованием «звукового» зонда применялся авторами ранее в работе [5] и дал неплохие результаты при определении состава продуктов горения двухосновных порохов при давлении 2,0 МПа и температуре до 2670 К. Цель данной работы — совершенствование упомянутого метода и его применение для анализа состава продуктов горения СТРТ при давлениях $4 \div 8$ МПа и температуре ≈ 3000 К.

1. ОДНОСТУПЕНЧАТЫЙ МЕТОД ОТБОРА

Первоначально метод [5] с использованием «звукового» зонда, выполненного из нержавеющей стали в виде конического канала с отверстием при его вершине и внутренним углом раствора канала 40° , был применен для определения состава продуктов горения СТРТ ADN/pCLN при давлениях $4 \div 8$ МПа. На выходе из зонда давление в пробе понижалось до 0,1 МПа, после чего проба поступала на вход масс-спектрометра или отбиралась в баллон для последующего анализа на хроматографе. Был определен состав газовой фазы по N_2 , CO_2 , O_2 , СО, H_2 и NO в процентах от общего объема пробы, и измерена температура продуктов горения с помощью ($W+5\% Re - W + 20\% Re$)-термопары толщиной $12 \div 14$ мкм с учетом поправки на излучение [6]. В табл. 1 приведены результаты эксперимента, полученные с помощью одноступенчатого зонда и расчета термодинамически равновесных состава и температуры, а также расчета равновесного состава при измеренной в эксперименте температуре (2870 К). Расчеты выполнены с использованием программы Астра [7].

Измеренная температура продуктов сгорания оказалась на 90 К ниже рассчитанной для

условий термодинамического равновесия. Как видно из табл. 1, термодинамически равновесная концентрация СО при температуре 2960 К равна 3,6 %, что в $3 \div 4$ раза выше экспериментального значения, полученного при одноступенчатом отборе пробы. Данное несоответствие побудило искать пути увеличения точности определения концентрации СО.

Возможными причинами искажения состава пробы являются недостаточное замораживание химических реакций при расширении пробы в тракте зонда, инициирование реакций скачками уплотнения в потоке, а также процессы диффузии. Эффективное замораживание состава смеси реагирующих газов возможно при ее истечении через небольшое отверстие в тонкой стенке из области высокого давления в область низкого давления. При больших перепадах давления течение представляет собой сильно недорасширенную струю, характеризующуюся сложной ударно-волновой структурой [8]. На некотором расстоянии от отверстия формируется центральный скачок уплотнения — диск Маха. При движении пробы газа через диск Маха температура скачкообразно увеличивается, что может изменить состав пробы из-за инициирования химических реакций. В области струи, ограниченной висячим скачком уплотнения и диском Маха (ядро струи), течение не зависит от внешнего давления и соответствует условиям истечения в вакуум. Состав пробы в этой области может изменяться за счет химических реакций, протекающих в малой окрестности отверстия, где температура и давление смеси достаточно высоки, а также за счет процессов диффузии. Расчет течения в ядре струи принципиальных проблем не представляет, что делает возможным проведение оценок факторов, влияющих на состав пробы.

В соответствии с изложенными представлениями была разработана новая конструкция пробоотборного устройства. В качестве зонда используется конический канал с небольшим отверстием при его вершине и максимально возможным внутренним углом раствора канала, а за зондом устанавливается скиммер, позволяющий отбирать пробу из области течения, не возмущенной скачками уплотнения, образующимися в струе. В отличие от молекулярно-пучковой системы отбора пробы [3], в которой молекулярный пучок вводится непосредственно в ионный источник, в опи-

Таблица 1
Состав продуктов сгорания стехиометрического топлива
ADN/pCLN при давлении 4 МПа

T, К	H ₂ O	N ₂	CO ₂	CO	H ₂	NO	O ₂
Расчет ^{а)}							
2960	0,437	0,348	0,105	0,036	0,02	0,009	0,018
Расчет ^{б)}							
2870	0,446	0,351	0,113	0,029	0,016	0,008	0,015
Эксперимент ^{в)}							
2870 ± 25	0,48 ^{г)}	0,358	0,109	0,008–0,013	0,011	0,006	0,002

Примечание. а) В условиях термодинамического равновесия;

б) термодинамически равновесный состав при экспериментальной температуре;

в) одноступенчатая система отбора пробы;

г) рассчитано на основе уравнения материального баланса.

сываемой конструкции сверхзвуковой поток за скиммером переходит в дозвуковой вследствие смешения с окружающим газом, после чего поступает в систему напуска масс-спектрометра. Такая конструкция позволяет проводить дополнительные операции с пробой, например, разделение CO и N₂ в ее составе. Разработанное устройство проще и дешевле молекулярно-пучковой системы отбора пробы [3].

2. ДВУХСТУПЕНЧАТОЕ ЗОНДОВОЕ ПРОБООТБОРНОЕ УСТРОЙСТВО

Пробоотборное устройство (рис. 1) состоит из двух камер. Камера 1 находится между зондом и скиммером, камера 2 — между скиммером и диафрагмой. Последняя (рис. 2) используется для напуска пробы во времяпрелетный масс-спектрометр (ВПМС). Камера 1 откачивается форвакуумным насосом со скоростью откачки 5 л/с, камера 2 — двумя фор-

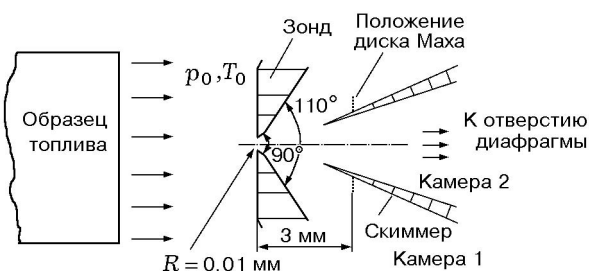


Рис. 1. Двухступенчатая пробоотборная система

вакуумными насосами. При давлении в камере сгорания 4 МПа в камере 1 устанавливается давление 20 ÷ 30 Торр, в камере 2 — 3 ÷ 7 Торр. Проба из области высокого давления через зонд с внутренним углом раствора конического канала 90° и отверстием при его вершине диаметром 0,12 мм поступает в камеру 1. Большой угол раствора канала зонда и вакуумная откачка камеры 1 обеспечивают свободное газодинамическое расширение пробы, сопровождающееся быстрым замораживанием состава смеси. По оси устройства на расстоянии 1,9 мм от отверстия зонда расположен скиммер с входным отверстием диаметром 1,2 мм, внутренним углом раствора 36°, внешним 43° и толщиной кромки при вершине конуса 15 мкм. Через скиммер проба поступает в камеру 2, откуда через диафрагму диаметром 40 мкм направляется в камеру анализатора масс-спектрометра

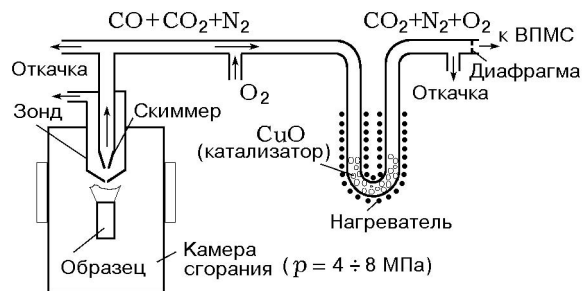


Рис. 2. Схема двухступенчатого отбора продуктов горения и их последующего анализа на наличие CO и CO₂

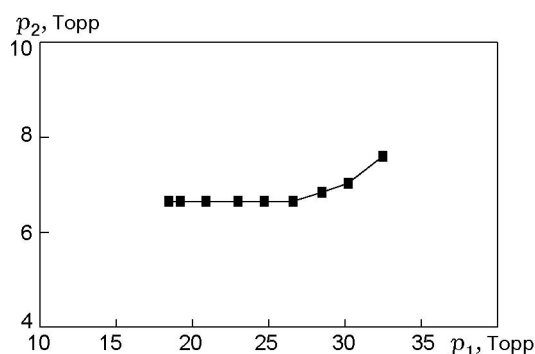


Рис. 3. Зависимость давления в камере 2 от давления в камере 1

(давление $2 \cdot 10^{-6}$ Торр).

По оценкам для типичных условий экспериментов диск Маха находится на расстоянии $\approx 3,1$ мм от отверстия зонда. Для проверки того, что выбранное положение скиммера соответствует невозмущенной области струи, была измерена зависимость давления за скиммером p_2 от давления p_1 в камере 1 (рис. 3). В качестве рабочего газа в этом эксперименте использовался аргон при давлении в камере торможения $p_0 = 4$ МПа и комнатной температуре торможения ($T_0 = 293$ К). Из рис. 3 следует, что давление за скиммером начинает «чувствовать» влияние внешнего давления только при его увеличении до ≈ 28 Торр. В экспериментах по определению концентрации СО в продуктах горения смесового состава $p_1 \approx 20$ Торр, при этом в соответствии с данными рис. 3 скиммер располагался в области струи, свободной от влияния внешнего давления p_1 .

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОДИНАМИКИ ТЕЧЕНИЯ И КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

При движении пробы через тракт зонда ее состав может изменяться вследствие влияния химических реакций в потоке, а также процессов диффузии. Оценка этих изменений проведена расчетным путем. В качестве объекта исследований выбрана смесь газов, близкая к термодинамически равновесному составу продуктов сгорания СТРТ (стехиометрической смеси ADN/pCLN): 41,4 % H_2O + 9,22 % CO_2 + 33,9 % N_2 + 4,63 % CO + 3,67 % OH + 2,66 % H_2 + 1,89 % O_2 + 1,47 % NO . Данная смесь поступала на вход зонда при $T_0 = 3148$ К и $p_0 = 4$ МПа.

3.1. Течение в камере 1

С газодинамической точки зрения движение пробы в камере 1 зонда (см. рис. 1) представляет собой течение многокомпонентной химически реагирующей смеси газов в сужающемся-расширяющемся канале, на входе и выходе которого поддерживается большой перепад давления. Для оценок изменения состава смеси вследствие химических реакций сначала проводится расчет газодинамики течения, при этом реальная смесь газов моделируется однокомпонентным совершенным газом. Выполняются соответствующие расчеты для диапазона изменения показателя адиабаты κ , превышающего его возможные изменения в реальном потоке, и выбирается параметр течения, наиболее консервативный к изменению κ . Далее задается распределение этого параметра вдоль какой-либо линии тока и проводится одномерный расчет течения химически реагирующей смеси газов. Аналогичный подход широко применяется для оценок влияния химической неравновесности на тяговые характеристики ракетного двигателя [9].

Распределение газодинамических параметров установившегося течения в камере 1 находили путем численного решения полной системы нестационарных уравнений Навье — Стокса для осесимметричного течения совершенного газа с помощью оригинального алгоритма, основные особенности которого состоят в следующем.

- Применяется гибридная разностная сетка, когда давление, плотность, температура, а также коэффициенты переноса определяются в центре ячейки, а компоненты скорости — в середине соответствующих границ ячейки. Гибридная сетка была предложена в работе [10] и применяется, в основном, при моделировании течений несжимаемой жидкости.

- Разностные уравнения разрешаются неявно с помощью известного метода расщепления по физическим процессам и пространственным переменным [11].

- Уравнение неразрывности аппроксимируется по схеме, обеспечивающей консервативность при установлении (либо при явном разрешении уравнений).

- Симметричная аппроксимация дифференциальных операторов обеспечивает второй порядок точности по пространственным переменным на равномерной сетке.

- Алгоритм характеризуется низкой схем-

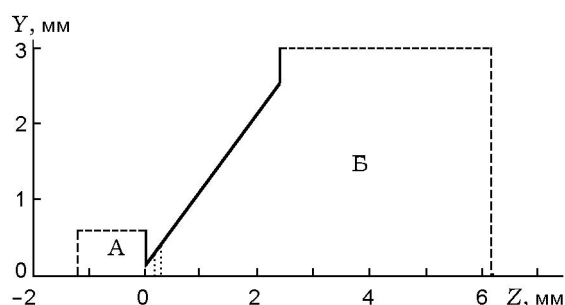


Рис. 4. Схема расчетных областей А и Б в поле течения:

сплошные линии — поверхность зонда, штриховые — пронизаемые участки границы

ной вязкостью, что существенно расширяет доступную для моделирования область чисел Рейнольдса.

Применяется равномерная прямоугольная разностная сетка с шагами dY и dZ в радиальном и осевом направлениях. В реализованной версии алгоритма граница расчетной области может включать в себя несколько отрезков прямых, параллельных либо перпендикулярных оси, и один отрезок с произвольным наклоном к оси. В окрестности этого отрезка ячейки имеют форму трапеции либо треугольника, что учитывается при разностной аппроксимации уравнений. Данный подход к описанию течения в граничных ячейках непрямоугольной формы аналогичен применявшемуся в работе [12].

Для численного решения исходную систему уравнений приводили к безразмерному виду. В качестве масштабов для давления, температуры и плотности использовали соответствующие величины на входе в зонд (p_0 , T_0 и ρ_0), для радиальной и осевой компонент скорости — скорость звука при температуре T_0 . Линейные размеры оказалось удобным выражать в миллиметрах.

Расчет течения проводили применительно к конкретной конструкции пробоотборного устройства (см. рис. 1), при этом наличие скиммера в потоке не учитывалось. Ввиду того, что характерные масштабы течения различны для областей потока в окрестности отверстия и на существенном удалении от него, проводить моделирование всего потока на единой сетке нецелесообразно. Поэтому в поле течения были введены две частично перекрывающиеся расчетные области А и Б, показанные на рис. 4. Область А охватывает диапазон расстояний по оси $-1,2 \leq Z \leq 0,3$ мм (начало координат

находится в центре отверстия), область Б — $0,18 \leq Z \leq 6,18$ мм. Контур расширяющейся части канала, показанный на рис. 4, отличается от реального (см. рис. 1) отсутствием излома образующей при $Z = 0,8$ мм, что слабо сказывается на структуре потока. Течение в области А моделировалось на сетке с $dY = dZ = 0,003$ мм, в области Б — с $dY = dZ = 0,01$ мм, при этом граничные условия на поверхности $Z = 0,18$ мм задавались на основании решения в области А. Контрольные расчеты показали, что выбранный размер зоны перекрытия областей А и Б обеспечивает плавное сопряжение решений в этих областях в окрестности поверхности «сшивки» ($Z = 0,18$ мм).

Граничные условия ставились следующим образом.

Условия на твердых поверхностях задавали по общему алгоритму, в котором помимо условий непротекания (нулевая нормальная компонента скорости) учитываются эффекты скольжения для тангенциальной компоненты скорости, а также температурный скачок при единичных значениях коэффициентов аккомодации [13]. Данные условия автоматически переходят в условия прилипания и отсутствия скачка температуры в областях течения, где эффекты разреженности малы. Необходимости задавать плотность или давление на твердых поверхностях не возникает.

На оси потока ставились обычные условия симметрии [14].

На пронизаемых границах расчетной области с известным распределением параметров (поверхности при $Z = -1,2$ мм для области А и $Z = 0,18$ мм для области Б) эти параметры и использовали в качестве граничных условий.

Условия на пронизаемых границах, где имеет место свободное втекание или вытекание газа, должны ставиться таким образом, чтобы соответствовать условиям в газе, покоящемся на бесконечности, что является непростой задачей для области конечных размеров. Универсального алгоритма постановки обсуждаемых условий нет [14], поэтому при решении конкретных задач необходима проверка слабой зависимости основных характеристик потока от этих условий, что можно сделать, например, путем изменения размеров расчетной области. В результате серии тестовых расчетов установлено, что приемлемые результаты получаются при использовании условий равенства ну-

лю первых производных компонент скорости, а также плотности и температуры по нормали к границе. Кроме того, на границах, параллельных оси, задаются значения давления, равные p_0 для области А и p_∞ для области Б, что эквивалентно наличию здесь источников либо стоков массы (здесь и далее индекс ∞ соответствует условиям в затопленном пространстве). Для втекающих потоков температура на границе задается из условия сохранения температуры торможения.

Поскольку отыскивается установившееся решение, начальное распределение параметров в поле течения может быть задано в значительной степени произвольно, например, в виде разрыва при $Z = 0$, разделяющего покоящийся газ с параметрами p_0, T_0 при $Z < 0$ и p_∞, T_∞ при $Z > 0$. Для ускорения процесса установления целесообразнее, однако, начинать расчет с распределения, соответствующего решению при каком-либо наборе определяющих параметров.

Среднее значение молекулярной массы рассматриваемой смеси продуктов сгорания составляет 24,3 кг/кмоль. Верхнее значение показателя адиабаты κ совершенного газа, моделирующего смесь, которое соответствует невозбужденным либо замороженным колебательным степеням свободы, равно 1,369. В качестве нижнего значения κ выбрано 1,2, что характерно для состояния смеси продуктов сгорания на входе в сопло при $T \approx 3000$ К [9].

Коэффициенты вязкости индивидуальных компонентов были определены для потенциала взаимодействия Леннарда — Джонса (12–6) с параметрами потенциалов согласно данным [9], а коэффициенты теплопроводности — с использованием поправки Эйкена. Вязкость и теплопроводность смеси рассчитывали по приближенным формулам Уилке и Брокау, приведенным в [15]. Вязкость рассматриваемой смеси при $T = T_0$ оказалась равной $9,32 \cdot 10^{-5}$ Па·с. Число Прандтля для $\kappa = 1,369$ составило 0,680.

Температуру поверхности зонда (T_w) не измеряли, однако очевидно, что в условиях реального эксперимента ее значения не выходят за границы диапазона от комнатной до T_0 . Для области А полагали $T_w = T_0$, для области Б расчеты проводили для двух крайних значений: $T_w = T_0$ и $T_w = 300$ К. Температуру газа в затопленном пространстве (T_∞) задавали равной T_w для области Б. Следует отметить,

что вариация температур T_w и T_∞ в диапазоне порядка величины существенно не влияет на течение, структура которого в значительной степени носит невязкий характер.

Важной характеристикой течения в сужающемся-расширяющемся канале при сверхкритическом перепаде давления является коэффициент расхода g , представляющий собой отношение реального расхода G через канал к идеальному G_{id} . Для рассматриваемых условий не обнаружено существенной зависимости g от κ : $g = 0,903$ для $\kappa = 1,2$ и $g = 0,897$ для $\kappa = 1,369$. Соответствующие значения расхода газа $G = 0,0250$ г/с и $G = 0,0260$ г/с в большей степени зависят от κ вследствие зависимости $G_{id}(\kappa)$.

Рис. 5 иллюстрирует поле плотности в области Б, полученное для $\kappa = 1,369, P_\infty = 20$ Торр, $T_\infty = 300$ К, которое отражает сложный характер рассматриваемого течения. Помимо особенностей, характерных для сильно недорасширенной струи [8] (висячий и отраженный скачки уплотнения, диск Маха, слой смешения и т. д.), наблюдается существенное влияние конической образующей. Формирование висячего скачка начинается только после отрыва потока от образующей, которое имеет место при $Z \approx 1$ мм.

Неожиданным результатом, относящимся к свойствам потока, является формирование в окрестности оси за диском Маха области возвратно-циркуляционного течения с отрицательной осевой скоростью. Подробное исследование этого эффекта выходит, однако, за рамки данной работы.

Положение скиммера на рис. 5 соответствует области течения, не возмущенной влиянием внешнего давления.

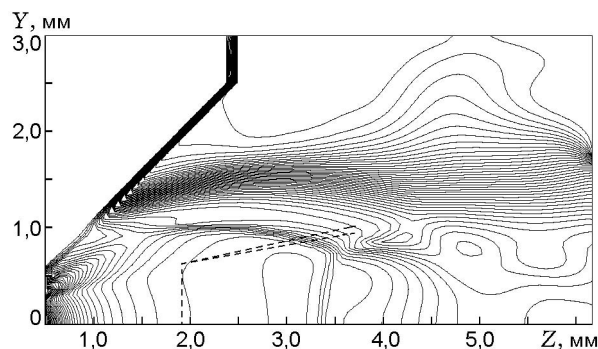


Рис. 5. Поле плотности газа в области Б: штриховой линией показано положение скиммера

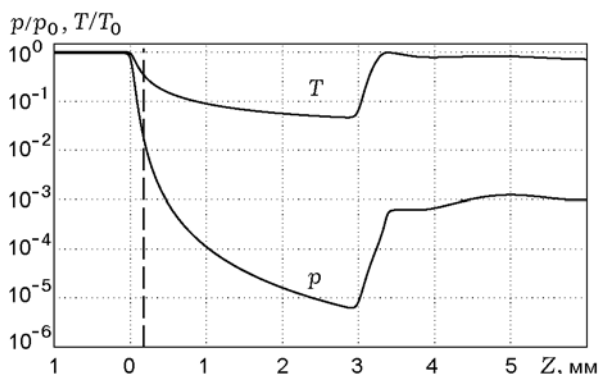


Рис. 6. Распределения давления и температуры по оси зонда:

штриховая линия — место «сшивки» решений в областях А и Б

Классификацию режимов течения в недорасширенной струе принято проводить по значению критерия $Re_L = Re_* / \sqrt{N}$, где $Re_* = \rho_* u_* d_* / \mu_*$ — число Рейнольдса по параметрам в критическом сечении сопла, $N = p_0 / p_\infty$ — степень расширения [8]. Для рассматриваемых условий $Re_L = 86,7$, что соответствует началу проявления эффектов разреженности [8] ($Re_L < 10^2$), хотя влияние вязкости на положение диска Маха еще не очень велико. Как видно из рис. 5, диск Маха расположен на расстоянии от отверстия $\approx 3,3$ мм, что хорошо согласуется с ранее проведенными оценками.

На рис. 6 приведены осевые распределения давления и температуры для области течения, начиная с расстояния $Z = -1$ мм, где параметры с высокой точностью соответствуют условиям торможения. В точке «сшивки» решений в областях А и Б ($Z = 0,18$ мм) наблюдается плавное сопряжение распределений без каких бы то ни было особенностей. Распределения типичны для течения в сильно недорасширенной струе [8]: температура в диске Маха возрастает на порядок, а давление — на два порядка.

3.2. Кинетика химических реакций

Расчеты течения в камере 1 показали, что в рассматриваемой конструкции зонда входное отверстие скиммера отбирает 13,3 % расхода струи. Это означает, что оценки влияния химических реакций на состав пробы следует проводить для приосевой области течения. В результате анализа осевых распределений давления, плотности и температуры для $\alpha = 1,369$ и 1,2 было установлено, что наибольшую консерва-

тивность к изменению показателя адиабаты α обнаруживают распределения давления. В соответствии с изложенным выше подходом расчет химически неравновесного течения смеси газов вдоль оси потока проводили в квазиодномерной постановке при заданном распределении давления $p(Z)$. Используемая при этом система уравнений газодинамики включала в себя уравнения движения и энергии, а также уравнение состояния и была стандартной [9, 16].

Для описания химически неравновесного состояния смеси продуктов сгорания рассматриваемого топлива с элементным составом $H_{20}C_3O_{16}N_{15}$ был выбран обычно используемый набор из 11 компонентов: H, H_2 , N, N_2 , O, O_2 , OH, H_2O , NO, CO и CO_2 [16]. На основании анализа литературных данных отобрано 17 элементарных химических реакций, учет которых, как представляется, обеспечивает достаточно полное описание кинетики. Список реакций приведен в табл. 2, там же указаны параметры A , b и E , входящие в выражение для константы скорости прямой реакции:

$$K_+ = AT^b \exp(-E/R_0T),$$

а также литературные источники. Величина A имеет размерность $см^3 / (моль \cdot с)$ для бимолекулярных реакций и $см^6 / (моль^2 \cdot с)$ — для тримолекулярных, размерность E — кал/моль, R_0 — универсальная газовая постоянная. Эффективность каталитической частицы в тримолекулярных реакциях № 1, 5, 7 и 14 составляет 12 для H_2O , 2,5 для H_2 и 1 для остальных частиц. В реакциях № 11, 15 и 16 эффективность всех частиц предполагается одинаковой. Константы скорости обратных реакций находили на основе принципа детального равновесия через константу равновесия. Температурные зависимости термодинамических свойств индивидуальных компонентов, необходимые для расчета констант равновесия, а также энтальпии смеси, аппроксимировали полиномами с использованием данных справочника [9].

Систему уравнений химической кинетики для описания эволюции состава смеси реагирующих газов в стационарном потоке записывали через мольно-массовые концентрации компонентов обычным образом [16]. На каждом шаге счета вдоль оси сначала находили газодинамические параметры потока, при этом состав смеси считался замороженным; затем проводили интегрирование системы уравнений кинетики с последующим уточнением газодина-

Таблица 2

Химические реакции и константы скорости

№ п/п	Реакции	A	b	E	Литература
1	$H_2 + M = H + H + M$	$4,57 \cdot 10^{19}$	-1,4	$1,04 \cdot 10^5$	[17]
2	$O + H_2O = OH + OH$	$2,97 \cdot 10^6$	2,02	$1,34 \cdot 10^4$	[17]
3	$O + H_2 = H + OH$	$5,06 \cdot 10^4$	2,67	$6,29 \cdot 10^3$	[17]
4	$H + O_2 = O + OH$	$1,94 \cdot 10^{14}$	0	$1,644 \cdot 10^4$	[17]
5	$H + O + M = OH + M$	$4,72 \cdot 10^{18}$	-1	0	[17]
6	$OH + H_2 = H_2O + H$	$2,16 \cdot 10^8$	1,51	$3,43 \cdot 10^3$	[17]
7	$OH + H + M = H_2O + M$	$2,21 \cdot 10^{22}$	-2	0	[17]
8	$N + O_2 = NO + O$	$6,4 \cdot 10^9$	1	$6,28 \cdot 10^3$	[17]
9	$N + OH = NO + H$	$3,8 \cdot 10^{13}$	0	0	[17]
10	$N + NO = N_2 + O$	$3,27 \cdot 10^{12}$	0,3	0	[17]
11	$CO + O + M = CO_2 + M$	$3,2 \cdot 10^{13}$	0	$-4,2 \cdot 10^3$	[18]
12	$CO + OH = CO_2 + H$	$1,51 \cdot 10^7$	1,3	$-7,58 \cdot 10^2$	[18]
13	$CO + O_2 = CO_2 + O$	$1,6 \cdot 10^{13}$	0	$4,1 \cdot 10^4$	[18]
14	$O + O + M = O_2 + M$	$6,17 \cdot 10^{15}$	-0,5	0	[17]
15	$N + N + M = N_2 + M$	$2,7 \cdot 10^{16}$	-0,5	0	[16]
16	$N + O + M = NO + M$	$3,3 \cdot 10^{15}$	0	0	[16]
17	$NO + NO = N_2 + O_2$	$3,07 \cdot 10^{11}$	0	$6,685 \cdot 10^4$	[19]

мики. Применялась неявная аппроксимация кинетических уравнений, при этом возникающая система трансцендентных уравнений разрешалась итеративно методом Ньютона [9]. Несмотря на неожиданно низкую сходимость итерационного процесса (для уменьшения «невязки» до приемлемого уровня число итераций достигало нескольких сотен), что может быть связано с некоторой потерей точности при обращении матриц размера 11×11 , получение решения для одномерного течения не составило вычислительных проблем. Расчет начинался при $Z = -0,2$ мм, где скорость потока составляет ≈ 20 м/с, а давление и температура практически не отличаются от условий торможения, и продолжался вниз по потоку до полного замораживания состава. Из-за быстрого падения температуры в окрестности отверстия зонда изменение состава смеси прекращалось при $Z < 0,3$ мм.

В табл. 3 приведен состав продуктов сгорания (в мольных долях) в области, не возмущенной зондом, и на расстоянии $Z = 0,3$ мм за отверстием зонда, где химические реакции

заморожены. Результаты получены для $\alpha = 1,2$, однако использование распределения давления $p(Z)$ для $\alpha = 1,369$ не приводит к сколько-нибудь существенному изменению состава. Сумма концентраций несколько меньше единицы, поскольку в таблице не приведены концентрации радикалов H, N, O и OH. Как видно, в процессе отбора пробы из пламени первой ступенью зонда химические реакции приводят к относительному изменению концентраций большинства стабильных газовых компонентов не более чем на 3 %, а концентраций H_2 и O_2 — на ≈ 12 %. Для течения с температурой $T_0 = 2870$ К эти изменения еще меньше. Столь хорошее замораживание состава пробы обусловлено, в основном, относительно небольшим размером отверстия зонда ($\varnothing 0,12$ мм), позволяющим достигать скоростей охлаждения в потоке смеси продуктов сгорания на уровне $2 \cdot 10^{10}$ К/с, что на несколько порядков превышает типичные значения скорости охлаждения потока в сопле ракетного двигателя [16].

Таблица 3
Изменение состава продуктов сгорания в поле течения
пробы через зонд вследствие химических реакций

Компоненты	Мольный состав		Отклонение от исходного значения, %
	до зонда	в зонде	
H ₂ O	0,414	0,423	2,2
N ₂	0,339	0,340	0,29
CO ₂	0,0922	0,0936	1,5
CO	0,0463	0,0453	-2,2
H ₂	0,0266	0,0233	-12,4
NO	0,0147	0,0147	0
O ₂	0,0189	0,0211	11,6

3.3. Течение в камере 2

Для оценок возможного изменения состава пробы в камере 2 был проведен расчет течения в области за скиммером. В принципе, данное течение могло бы быть рассчитано по той же методике, что и течение в камере 1 в рамках полной системы нестационарных уравнений Навье — Стокса. Однако для предварительных оценок было признано целесообразным применение маршевого метода расчета стационарного течения в рамках параболизированных уравнений Навье — Стокса [20], записанных в системе координат, связанной с линиями тока [21]. Главная особенность течения за скиммером — торможение высокоэнталийного сверхзвукового потока при его смешении с окружающим газом. Поэтому соответствующая задача была поставлена как задача об истечении струи газа в затопленное пространство, а наличие твердых поверхностей в поле течения не учитывалось. Для применимости маршевой процедуры расчета течения в затопленной струе предполагалось, что в затопленном пространстве осевая скорость газа на бесконечности невелика ($M_\infty = 0,02$), а давление газа за пределами границы струи постоянно. Предполагалось, что на входе в скиммер поток однородный, конически расходящийся, с параметрами, соответствующими оси потока в камере 1 в точке расположения скиммера. Таким образом, небольшой неоднородностью параметров, наблюдающейся в реальном потоке, пренебрегали. Для рассматриваемых условий поток на начальной ортогональной поверхности характеризуется числом Маха $M_s = 9,41$ (ин-

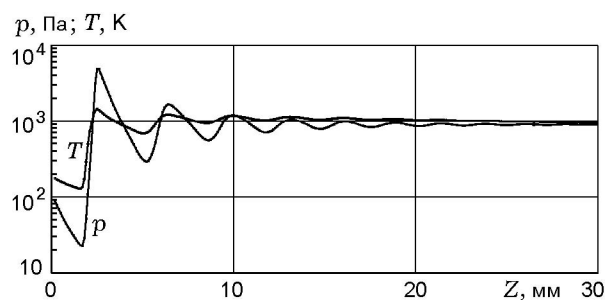


Рис. 7. Осевые распределения давления и температуры газа в камере 2

декс s соответствует поверхности у входа в скиммер; $p_s = 0,749$ Торр, $T_s = 181,4$ К для $T_0 = 3148$ К и $T_s = 165,4$ К для $T_0 = 2870$ К). Давление в затопленном пространстве задавалось в соответствии с условиями эксперимента ($p_\infty = 6,65$ Торр), температура полагалась комнатной ($T_\infty = 300$ К). Степень нерасчетности струи $n = p_s/p_\infty = 0,113$, т. е. струя перерасширенная [8].

На рис. 7 для режима с $T_0 = 3148$ К приведены осевые распределения давления и температуры газа, носящие осциллирующий характер, типичный для гиперзвуковой перерасширенной и слабо недорасширенной струи, характеризующейся «многобочечной» структурой и регулярным отражением ударных волн от оси [8]. На расстояниях $Z \geq 30$ мм наблюдается изобарическое течение с постепенным понижением температуры и скорости на оси струи; так, при $Z = 150$ мм имеем $T \approx 500$ К, $M = 0,61$. Радиус границы струи, которая является линией тока, увеличивается от 0,6 мм

при $Z = 0$ до $\approx 1,06$ мм при $Z = 150$ мм с небольшими осцилляциями при $Z < 20$ мм. Несмотря на относительно невысокие значения температуры в потоке (максимальная температура газа на оси составляет 1440 К, на периферии течения это значение еще ниже), исключить инициирование химических реакций, которые могли бы изменить состав пробы, нельзя ввиду низких скоростей потока, увеличивающих время пребывания газа при повышенных температурах.

Для оценок влияния химических реакций система уравнений химической кинетики была проинтегрирована по явной схеме для каждой трубки тока газа, прошедшего через отверстие скиммера. В отличие от аналогичного расчета для течения вдоль оси в камере 1, задача решалась в линейной постановке, т. е. на заданном газодинамическом поле, что не может существенно исказить решение при слабом влиянии химических реакций на состав смеси.

Расчеты выявили две характерные особенности химически неравновесного течения за скиммером. Первая состоит в том, что средняя молекулярная масса смеси остается постоянной с высокой степенью точности ($\approx 10^{-4}$), что свидетельствует о незначительном влиянии тримолекулярных реакций. Вторая относится к концентрациям азотсодержащих молекул N_2 и NO , которые также остаются постоянными, что свидетельствует о замороженном характере соответствующих химических реакций. Таким образом, из 17 рассматриваемых химических реакций изменение состава стабильных компонентов H_2 , O_2 , H_2O , CO и CO_2 определяется бимолекулярными реакциями 2, 3, 4, 6, 12 и 13 (см. табл. 2).

Расчеты химически неравновесного течения проводили для области струи $Z \leq 150$ мм. Несмотря на то, что полного замораживания состава смеси при $Z = 150$ мм не происходит, было признано целесообразным ограничиться этой областью струи ввиду значительных неопределенностей в константах скоростей химических реакций при $T < 500$ К. Для режима с $T_0 = 3148$ К относительные изменения концентраций компонентов H_2 , O_2 , H_2O , CO и CO_2 составили соответственно -15 ; 65 ; $3,1$; $-4,1$ и $2,1$ %. Для режима с $T_0 = 2870$ К соответствующие изменения составили -10 ; 40 ; $1,4$; $-3,4$ и $0,82$ %. Как видно из этих результатов, для всех компонентов, за исключением O_2 , относительное изменение концентраций в облас-

ти за скиммером достаточно мало по сравнению с самими концентрациями, что подтверждает перспективность разработанного метода диагностики.

Несмотря на то, что полученные оценки представляются достаточно адекватными, в дальнейшем предполагается их уточнение на основе моделирования течения за скиммером в рамках полной системы уравнений Навье — Стокса.

3.4. Влияние диффузии

Остановимся, наконец, на оценках возможного изменения состава смеси в потоке вследствие процессов диффузии. Как видно из приведенных выше результатов (см. рис. 5, 6), течение в камере 1 характеризуется значительными осевыми и радиальными градиентами давления и температуры, что может повлиять на соотношение между концентрациями компонентов в доле общего расхода струи, отбираемого скиммером, из-за процессов баро- и термодиффузии. Ограничимся оценками для CO и CO_2 — компонентов, соотношение между концентрациями которых определяет полноту сгорания топлива.

Оценки проведены с помощью упомянутого выше маршевого метода [20], в котором предусмотрена возможность моделирования течения бинарной смеси газов. Учитывая, что в составе исходной смеси наибольшую концентрацию составляют пары воды, в качестве бинарных смесей, моделирующих исходную с точки зрения влияния диффузии на содержание CO и CO_2 , выбраны смеси с составом $96\% H_2O + 4\% CO$ и $90\% H_2O + 10\% CO_2$ соответственно. Расчеты проводили для области течения в коническом канале камеры 1 от среза отверстия до расстояния 1,9 мм от него, соответствующего положению скиммера. На срезе отверстия задавались параметры плоскопараллельного однородного звукового потока с реальными условиями торможения, влияние внешнего давления p_1 не учитывалось, что не имеет существенного значения для приосевой области течения.

Отношение коэффициента бародиффузии к коэффициенту диффузии зависит только от молекулярных масс и концентраций компонентов, поэтому с его определением проблем не возникает. С коэффициентом термодиффузии ситуация иная. Поскольку нет данных ни о значении постоянной термодиффузии α_T для моде-

Таблица 4
Массовые пики и соответствующие им газы

m/e	Газы	
	эксперименты 1 (без катализатора)	эксперименты 2 (с катализатором)
14	N ₂	N ₂
28	N ₂ , CO, CO ₂	N ₂ , CO ₂
44	CO ₂	CO ₂ , CO ₂ из CO

лирующих смесей, ни даже о ее знаке, расчеты выполнены для диапазона $-0,5 \leq \alpha_T \leq 0,5$, заведомо превышающего реальный [22]. Так как в скиммер поступает 13,3 % общего расхода струи, оценки изменения состава смеси проводили именно для этой доли расхода.

Концентрация CO в потоке за скиммером составила 3,982; 3,987 и 3,993 % для $\alpha_T = -0,5$, 0 и 0,5 соответственно. Для CO₂ аналогичные данные составили 9,969, 9,975 и 9,982 %. Как видно из этих результатов, соотношение между концентрациями CO и CO₂ в потоке за скиммером с погрешностью, не превышающей 0,1 %, сохраняется тем же, что и в исходной смеси. При всей приближенности проведенных оценок не вызывает сомнений, что изменением концентраций, вызванным процессами диффузии в реальном потоке, для рассматриваемых условий можно пренебречь.

4. МЕТОДИКА АНАЛИЗА CO И CO₂

Эксперименты по определению концентрации CO и CO₂ в продуктах горения стехиометрического топлива ADN/pCLN проводили на установке, схема которой показана на рис. 2. Образцы диаметром 6 мм и длиной 10 мм располагались в камере постоянного объема в среде аргона при давлении 4 МПа вдоль оси пробоотбора зонда на расстоянии ≈ 3 мм от отверстия в зонде. Результат эксперимента представлял собой проходящие через максимум интенсивности пиков масс $m/e = 14, 20, 28$ и 44 в зависимости от времени. Время измерения этих пиков составляло ≈ 1 с и соответствовало времени горения образца. Концентрацию CO определяли на основе данных анализа максимальных значений интенсивностей пиков масс из экспериментов двух типов. В экспериментах первого типа продукты горения напрямую поступали в масс-анализатор времяпролетного масс-спектрометра. В экспериментах второго

типа в продукты горения добавляли кислород и результирующую смесь пропускали через реактор с катализатором CuO, нагретым до температуры ≈ 870 К, при этом окись углерода на катализаторе окислялась до CO₂. В обоих экспериментах измерялись интенсивности пиков масс с $m/e = 14, 28$ и 44. Молекулы, вносящие вклад в интенсивности пиков этих масс, представлены в табл. 4. Пик с $m/e = 20$ (дважды ионизованный атом аргона) использовался для определения моментов начала и окончания горения.

Соотношение между концентрациями CO и CO₂ в продуктах горения было определено из анализа масс-спектрометрических данных в упомянутых экспериментах.

В экспериментах первого типа I_{28} (1) (здесь и ниже цифра в скобках означает тип эксперимента, а через I_i^j обозначена интенсивность пика массы i в масс-спектре молекулы j) интенсивность пика $m/e = 28$ включает вклад $I_{28}^{N_2}$ (1) от азота, I_{28}^{CO} (1) от окиси углерода и вклад осколочного пика $I_{28}^{CO_2}$ (1) от двуокиси углерода: $I_{28}(1) = I_{28}^{N_2}$ (1) + I_{28}^{CO} (1) + $I_{28}^{CO_2}$ (1). В пик $m/e = 44$ вносит вклад только CO₂: $I_{44}(1) = I_{44}^{CO_2}$ (1).

В экспериментах второго типа в пик $m/e = 44$ вносят вклад CO₂ и продукты окисления CO до CO₂ на катализаторе: $I_{44}(2) = I_{44}^{CO_2}$ (2) + $I_{44}^{*CO_2}$ (2). В этих экспериментах в пик $m/e = 28$ вносят вклад азот и осколочный пик от двуокиси углерода, которая включает продукт горения CO₂ и продукт окисления CO до CO₂ на катализаторе: $I_{28}(2) = I_{28}^{N_2}$ (2) + $I_{28}^{CO_2}$ (2).

Расчет проводили по следующей схеме. По масс-спектру CO₂, полученному в калибровочных экспериментах, было определено отношение $I_{28}/I_{44} = \beta$. С использованием этого отношения и данных эксперимента второго типа вклад осколочного иона CO₂ вычитался из $I_{28}(2)$: $I_{28}(2) - \beta I_{44}^{CO_2}(2) = I_{28}^{N_2}(2)$. Используя полученное значение $I_{28}^{N_2}(2)$, определяли отношение пиков $I_{28}^{N_2}(2)$ и $I_{14}^{N_2}(2)$ в масс-спектре N₂: $I_{14}^{N_2}(2)/I_{28}^{N_2}(2) = \gamma(2)$. Заметим, что особенность данного анализа состоит в том, что калибровочный масс-спектр N₂ находили из анализа масс-спектров продуктов горения. Это обстоятельство представляется важным, поскольку γ является величиной малой ($\approx 0,025$) и от точности ее опреде-

ления зависит точность получаемых конечных результатов. Далее с использованием соотношений

$$I_{28}^{N_2} (1) = I_{14}^{N_2} (1)/\gamma,$$

$$I_{44}^{CO_2} (2) = I_{28}^{N_2} (2) \frac{I_{44}^{CO_2} (1)}{I_{28}^{N_2} (1)},$$

$$I_{44}^{*CO_2} (2) = I_{44} (2) - I_{44}^{CO_2} (2),$$

определяли величины $I_{44}^{CO_2} (2)$ и $I_{44}^{*CO_2} (2)$. Очевидно, что отношение $I_{44}^{*CO_2} (2)/I_{44}^{CO_2} (2)$ равно отношению $\alpha_{CO}/\alpha_{CO_2}$ мольных долей CO и CO₂. Из уравнения материального баланса в условиях термодинамического равновесия следует, что сумма мольных долей CO и CO₂ равна $\approx 14\%$. Это условие было принято для определения концентраций CO и CO₂, средние значения которых по данным шести экспериментов оказались следующими: $\alpha_{CO} = 3,1 \pm 0,6\%$, $\alpha_{CO_2} = 10,9 \pm 0,6\%$. Концентрация CO, полученная с применением двухступенчатого пробоотборного устройства (3,1%), значительно выше измеренной при одноступенчатом зондовом пробоотборе ($\approx 1\%$) и хорошо согласуется с ее термодинамически равновесным значением (2,9%) при измеренной температуре горения 2870 К (см. табл. 1). Полученные данные свидетельствуют о корректности использования двухступенчатого пробоотборного устройства при анализе состава продуктов сгорания твердого ракетного топлива в условиях, типичных для камеры сгорания ракетного двигателя.

ВЫВОДЫ

- Создано новое двухступенчатое зондовое устройство отбора продуктов горения в условиях высоких давлений и температур, позволяющее вводить пробу в анализатор, минуя основные скачки уплотнения внутри пробоотборника.

- Оценки влияния химических реакций и процессов диффузии в пробе в поле ее течения через двухступенчатое пробоотборное устройство из области с давлением 4 МПа в среду с пониженным давлением показывают, что состав пробы существенно не меняется.

- Полученные концентрации CO и CO₂ соответствуют термодинамически равновесным

при измеренной температуре горения, что подтверждает справедливость оценок влияния химических реакций и процессов диффузии и свидетельствует о корректности разработанного метода диагностики.

- Разработанное устройство может найти применение при диагностике рабочего процесса в камерах сгорания ракетных и авиационных двигателей, а также двигателей внутреннего сгорания.

Авторы благодарят Т. А. Большову за полезные оценки, сделанные в ходе обсуждения кинетических данных, а также В. К. Баева за полезные дискуссии относительно характера течения смеси реагирующих газов в области за скиммером.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Stufflebeam J. H. and Eckbreth A. C.** CARS diagnostics of solid propellant combustion at elevated pressure // *Combust. Sci. Technol.* 1989. V. 66. P. 163–179.
2. **Ермолаев В. М., Крюков В. Г., Михайлов В. П.** Экспериментально-теоретическое исследование отбора высокотемпературного реагирующего газа // *Тр. КАИ (Казанский авиационный институт)*. Казань, 1974. Вып. 167. С. 126–134.
3. **Korobeinichev O. P., Kuibida L. V., Paletsky A. A., Shmakov A. G.** Molecular-beam mass-spectrometry to ammonium dinitramide combustion chemistry studies // *J. Propulsion and Power*. 1998. V. 14, N 6. P. 991–1000.
4. **Палецкий А. А., Куйбида Л. В., Большова Т. А. и др.** Исследование структуры пламени H₂-O₂-Ar при давлении 10 атм методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии // *Физика горения и взрыва*. 1996. Т. 32, № 3. С. 3–10.
5. **Korobeinichev O. P., Paletsky A. A., Makhov G. A. et al.** Methods of probing mass-spectrometry and laser spectroscopy and their application for study of gaseous and condensed system flame structure // *Joint Meeting of the Soviet and Italian Sections of the Combustion Institute*, 1990, Pisa, Italy. P. 8.2.
6. **Фристром Р. М., Вестенберг А. А.** Структура пламени: Пер. с англ. М.: Металлургия, 1969. С. 139.
7. **Трусов Б.** Многоцелевой программный комплекс ASTRA моделирования химических и фазовых равновесий при высоких температурах. МГТУ им. Н. Э. Баумана. Версия 2/24. 1990.
8. **Дулов В. Г., Лукьянов Г. А.** Газодинамика процессов истечения. Новосибирск: Наука, 1984.

9. Алемасов В. Е., Дрегалин А. Ф., Тишин А. П., Худяков В. А. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Т. 1. Методы расчета. М.: ВИНТИ, 1971.
10. Harlow F. H., Welsh J. E. Numerical calculation of time-dependent viscous incompressible flow of fluid with free surface // Phys. Fluids. 1965. V. 8, N 12. P. 2182–2189.
11. Ковеня В. М., Яненко Н. Н. Метод расщепления в задачах газовой динамики. Новосибирск: Наука, 1981.
12. Белоцерковский О. М., Давыдов Ю. М. Метод крупных частиц в газовой динамике. М.: Наука, 1982.
13. Галкин В. С. Об эффектах скольжения при обтекании тел гиперзвуковым слаборазреженным потоком // Инж. журн. 1963. Т. 3, вып. 1. С. 27–36.
14. Лапин Ю. В., Стрелец М. Х. Внутренние течения газовых смесей. М.: Наука, 1989.
15. Гинзбург И. П. Трение и теплопередача при движении смеси газов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1975.
16. Хайлов В. М. Химическая релаксация в соплах реактивных двигателей. М.: Машиностроение, 1975.
17. Yetter R. and Dryer F. Gas phase reaction mechanism for propellant combustion, Version 1.0 // Distributed by Yetter at Princeton Univ., Princeton, N-J, Oct. 1992.
18. Kee R. et al. Fortran program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames // Sandia National Laboratories Report No. SAND85-8240. 1994.
19. Кривоносова О. Э., Лосев С. А., Наливайко В. П. и др. Рекомендуемые данные о константах скорости химических реакций между молекулами, состоящими из атомов N и O // Химия плазмы. М.: Энергоатомиздат, 1987. Вып. 14. С. 3–31.
20. Skovorodko P. A. Nonequilibrium flow of gas mixture in supersonic nozzle and in free jet behind it. Rarefied gas dynamics // Proc. 20th Intern. Symp. / Ed. by Ching Shen. Peking University Press, Beijing, China, 1997. P. 579–584.
21. Boynton F. P., Thomson A. Numerical computation of steady, two-dimensional gas flow in natural coordinates // J. Comput. Phys. 1969. V. 3. P. 379–398.
22. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.

Поступила в редакцию 12/III 2001 г.
