

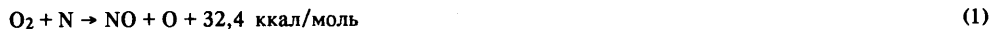
УДК 533.6.011.8

© 1992 г. В. Д. БЕРКУТ

ВЛИЯНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ КИСЛОРОДА
НА КИНЕТИКУ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ
И ВЕЛИЧИНУ ТЕПЛООВОГО ПОТОКА ПРИ ТОРМОЖЕНИИ
В ВЕРХНИХ СЛОЯХ АТМОСФЕРЫ

В ряде исследований, краткий обзор которых приведен в [1, 2], обнаружено, что при гетерогенной рекомбинации атомов возможно образование электронно-возбужденных молекул. В [2] показано, что наиболее долгоживущим в рассматриваемых условиях является метастабильное состояние кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$. В данной работе исследовано влияние образования возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ на величину теплового потока в характерных условиях входа затупленного тела в верхние слои атмосферы по планирующей траектории, соответствующих максимуму тепловой нагрузки.

Существенное влияние молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ на величину теплового потока к телу связано как с неполной аккомодацией энергии при рекомбинации на поверхности, так и с их влиянием на кинетику газофазных реакций. Особенности кинетики состоят в том [3, 4], что у поверхности твердого тела, на котором рекомбинация атомов кислорода происходит с большей скоростью, чем рекомбинация атомов азота, реализуется следующий механизм обменных реакций:



Суммарный эффект одного цикла реакций (1), (2) заключается в образовании молекулы азота и двух атомов кислорода и выделении энергии, что приводит к увеличению теплового потока к телу.

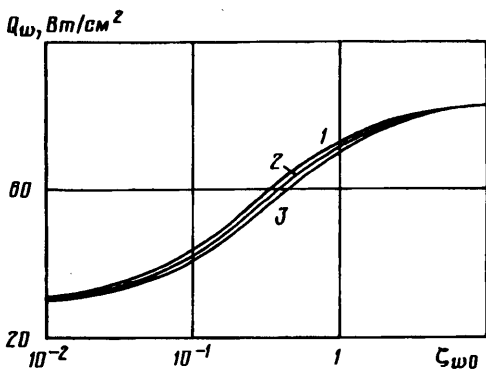
Влияние молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ на кинетику реакций заключается в том, что первая реакция обменного цикла с их участием протекает существенно медленнее, чем при взаимодействии с молекулами кислорода в основном электронном состоянии. Константа скорости реакции



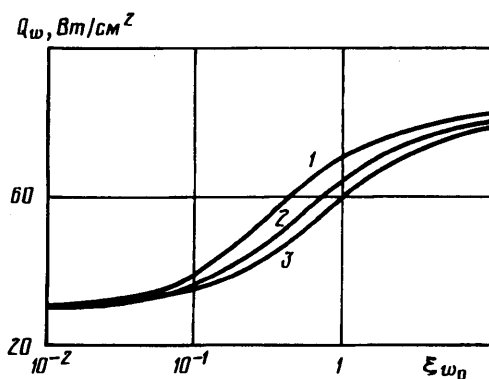
экстраполируется выражением $K_3 = A \exp(-E/RT)$, где $A \leq 2 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$, $E < 1,2 \text{ ккал/моль}$ [5]. Константы скорости процесса (1) $K_1 = 3,0 \cdot 10^{-16} T^{3/2} \exp(-3300/T) \text{ см}^3/\text{с}$ [5]. При температурах у нагретой поверхности $T = 1500-3000 \text{ К}$ скорость реакции (3) более чем на 2 порядка меньше скорости реакции (1).

Для определения величины теплового потока к телу численно решались уравнения тонкого вязкого ударного слоя [6] в критической точке сферы, обтекаемой сверхзвуковым потоком воздуха. Использовалась конечно-разностная схема 4-го порядка аппроксимации [7]. В ударном слое и вблизи поверхности шаг сетки уменьшался. В расчетах полагалось $Pr = 0,7$, $Sc = 0,5$. Кроме реакций (1), (2) учитывалось также протекание обратных им реакций, реакций диссоциации молекул кислорода, азота и окиси азота и реакций рекомбинации атомов кислорода и азота. Используемые константы скоростей реакций приведены в [6]. Для константы скорости реакции (3) брались максимальные значения, определяемые верхней границей неравенства. Результаты численных расчетов показали, что реакциями газофазной рекомбинации и реакциями с участием молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ в рассматриваемых условиях можно пренебречь.

Гетерогенные реакции рассматривались для двуокиси кремния, составляющей основу низкокалоритических материалов тепловой защиты возвращаемых космических аппаратов. Для значений



Фиг. 1



Фиг. 2

констант скоростей гетерогенной рекомбинации атомов кислорода K_{wO} и азота K_{wN} можно выделить две группы значений, которые соотносятся как $K_{wN} = K_{wO}$ и $K_{wN} = 0,3K_{wO}$ [2]. В ряде работ продемонстрировано, что при рекомбинации кислорода на поверхности двуокиси кремния возможно образование молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ с вероятностями $s > 0,4$. Поэтому расчеты проводились при различных значениях s . Константа скорости гетерогенного тушения возбужденных молекул кислорода составляет $K_{wT} = K_{wO}$ и $K_{wT} = 0,1K_{wO}$ для указанных выше двух групп значений констант [2].

На фиг. 1, 2 представлены результаты расчетов величины теплового потока в максимуме тепловой нагрузки возвращаемого космического аппарата в зависимости от каталитических свойств поверхности. Расчеты проведены для скорости набегающего потока 6,7 км/с, плотности $0,8 \cdot 10^{-4}$ кг/м³, радиуса носка тела 0,75 м и температуры поверхности 1900 К.

Результаты, представленные на фиг. 1, получены для соотношений между константами скоростей гетерогенных реакций $K_{wN} = K_{wO}$ и $K_{wT} = K_{wO}$, на фиг. 2 — $K_{wN} = 0,3K_{wO}$ и $K_{wT} = 0,1K_{wO}$. Кривые 1 на обеих фигурах получены в предположении, что возбужденные молекулы кислорода не образуются ($s = 0$), кривые 2 и 3 — для значений $s = 0,5$ и 1,0 соответственно. По оси абсцисс отложено число Дамкелера ζ_{wO} для гетерогенной рекомбинации кислорода, представляющее собой отношение характерного времени реакции на поверхности к характерному времени диффузии ($\zeta_{wO} \sim K_{wO}$).

Из результатов расчетов, приведенных на фиг. 1, следует, что в случае $K_{wN} = K_{wO}$ влияние образования молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ на величину теплового потока незначительно. Снижение теплового потока для условий, соответствующих условиям расчета для кривой 3, не превышает 6%. Это снижение обусловлено в основном уносом энергии возбужденным состоянием $a^1\Delta_g$, энергия которого составляет примерно 20% энергии диссоциации молекул кислорода.

Для соотношения между константами скоростей гетерогенной рекомбинации $K_{wN} = 0,3K_{wO}$ (фиг. 2) влияние образования на поверхности возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ на величину теплового потока существенно возрастает. Снижение теплового потока для условий, соответствующих кривой 2, составляет до 12%, кривой 3 — до 20%. Возрастание роли молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ связано с уменьшением скорости протекания обменного цикла реакции вследствие уменьшения концентрации молекул кислорода в основном электронном состоянии. Следует отметить, что максимальное снижение величины теплового потока находится в диапазоне значений числа $\zeta_{wO} = 0,2—0,5$. Экспериментально измеренная величина K_{wO} для поверхности двуокиси кремния при температуре поверхности 1900 К составляет 10 м/с [2], что соответствует $\zeta_{wO} = 0,3$.

Таким образом, в случае образования при гетерогенной рекомбинации электронно-возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ учет зависимости констант скоростей химических реакций от квантового состояния реагентов приводит к существенному, до 20%, снижению тепловых потоков при торможении в верхних слоях атмосферы. Этот эффект необходимо принимать во внимание при расчетах тепловых потоков на возвращаемые космические аппараты и при определении констант скоростей каталитической рекомбинации атомов в газодинамических экспериментах с обтеканием исследуемой поверхности диссоциированным воздухом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Halpern B., Rosner D. E. Chemical energy accomodation at catalyst surfaces//J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1. 1978. V. 74. P. 1883—1912.
2. Беркут В. Д., Кудрявцев Н. Н., Новиков С. С. Влияние реакций электронно-возбужденных молекул кислорода в погранслое на теплоперенос к поверхности, обтекаемой сверхзвуковым потоком диссоциированного воздуха//Хим. физика. 1988. Т. 7. № 7. С. 979—985.
3. Воронкин В. Г., Залогин Г. Н. О механизме рекомбинации атомарного азота вблизи каталитической поверхности, обтекаемой диссоциированным воздухом//Изв. АН СССР. МЖГ. 1980. № 3. С. 156—158.
4. Агафонов В. П., Никольский В. С. Взаимодействие газофазных и поверхностных реакций при течении сильно диссоциированного воздуха в пограничном слое//Уч. зап. ЦАГИ. 1980. Т. 11. № 2. С. 46—53.
5. Clark I. D., Wayne R. P. Kinetics of the reaction between atomic nitrogen and molecular-oxygen in the ground and first excited states//Proc. Roy. Soc. London. A. 1970. V. 316. № 1527. P. 539—550.
6. Гладков А. А., Полянский О. Ю., Агафонов В. П., Вертушкин В. К. Неравновесные физико-химические процессы в аэродинамике. М.: Машиностроение, 1972. 344 с.
7. Петухов И. В. Численный расчет двумерных течений в пограничном слое//Численные методы решения дифференциальных и интегральных уравнений и квадратурные формулы. М.: Наука, 1964.

Днепропетровск

Поступила в редакцию
25.III.1991