

УДК 533.6.011.5:532.526:541.2

© 1996 г. В.Л. КОВАЛЕВ, **О.Н. СУСЛОВ**

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЧНО ИОНИЗОВАННОГО ВОЗДУХА С КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МНОГОРАЗОВОЙ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ

Исследуется теплообмен с наветренной поверхностью аппаратов многоразового использования. Для описания каталитических свойств поверхности применяется теория идеально адсорбированного слоя Ленгмюра. Проведенное сравнение измеренных тепловых потоков во время второго, третьего и пятого полетов "Спейс Шаттл" с рассчитанными показало хорошее согласие полученных результатов вдоль всей длины аппарата для разных точек траектории входа. Величины эффективных коэффициентов каталитической активности хорошо согласуются с данными, полученными на основе натуральных испытаний и в лабораторных экспериментах. Они зависят от точки траектории и немонотонно меняются вдоль поверхности.

В ранних работах, посвященных исследованию теплообмена при входе тел в атмосферу, показано, что тепловые потоки к обтекаемой поверхности существенно зависят от ее каталитических свойств и скоростей протекания химических реакций в газовой фазе [1, 2]. На планирующей траектории входа тепловой поток к химически нейтральной поверхности может быть в 2,5 раза меньше, чем к идеально каталитической. Модели, в которых коэффициенты гетерогенной рекомбинации предполагаются постоянными или учитывается их зависимость только от температуры, не позволяют описать теплообмен по всей длине планирующего аппарата и на всей траектории входа [3]. В общем случае коэффициенты гетерогенной рекомбинации являются функциями температуры, давления и состава газа у поверхности.

В [4] с помощью теории идеально адсорбированного слоя Ленгмюра [5, 6] при исследовании возможности моделирования неравновесных тепловых потоков к каталитической поверхности дан пример неявной зависимости коэффициента гетерогенной рекомбинации от температуры и парциального давления атомов для бинарной смеси. В [7–10] указанная теория использовалась при изучении взаимодействия многокомпонентной диссоциированной и частично ионизованной смеси (азот и воздух) с каталитической поверхностью. Из полученных структурных формул для эффективных коэффициентов каталитической активности следует, что при наличии на поверхности быстрых гетерогенных каталитических реакций коэффициенты функции не только давления, температуры и химического состава, но и диффузионных потоков компонент [8, 9]. Для современного многоразового теплозащитного покрытия с помощью интерпретации экспериментальных данных по коэффициентам каталитической активности удалось исключить из структурных формул неизвестные константы скоростей элементарных стадий [7, 10]. Показано, что зависимость эффективных коэффициентов рекомбинации от парциальных давлений компонент существенна, а от температуры – носит немонотонный характер. Позднее в [11] указанный факт был обнаружен экспериментально.

В работах [12, 13] анализируется влияние различных физико-химических факторов на структуру коэффициентов гетерогенной рекомбинации. В [14–16] предложены аппроксимации некоторых констант скоростей элементарных стадий гетерогенной

рекомбинации на поверхности многофазных покрытий. Они получены в основном для бинарных смесей при рассмотрении более простых механизмов протекания гетерогенной каталитической реакции. Выписанные структурные формулы для коэффициентов рекомбинации являются следствиями структурных формул [7–10].

1. При исследовании теплообмена с каталитической поверхностью рассмотрим систему гетерогенных каталитических реакций вида

$$\sum_{j=1}^{N_1} l_{rj} (A_j - S) + \sum_{j=1}^N \gamma'_{rj} A_j \stackrel{k_r}{=} \sum_{j=1}^{N_1} l''_{rj} (A_j - S) + \sum_{j=1}^N \gamma''_{rj} A_j, \quad r = 1, \dots, N_r \quad (1.1)$$

Здесь $(A_j - S)$ – химические символы компонент в адсорбированном состоянии, A_j – символы веществ, реагирующих непосредственно в газообразном состоянии: l'_{rj} , l''_{rj} , γ'_{rj} , γ''_{rj} – стехиометрические коэффициенты; $k_r(T)$, $k_r^-(T)$ – константы скоростей прямых и обратных реакций, N_1 – число компонент в адсорбированном состоянии, N – число компонент в газообразном состоянии, N_r – число элементарных стадий.

Массовые скорости образования компонент R_{Aj} во всех гетерогенных каталитических реакциях согласно закону действующих поверхностей являются функциями молярных концентраций компонент x_i , степеней заполнения поверхности адсорбированными веществами θ_i , доли свободной поверхности θ^0 , давления в смеси и температуры. Запишем их в виде

$$R_{Aj} = \sum_{r=1}^{N_r} (\gamma''_{rj} - \gamma'_{rj}) m_{Aj} D \nu_r^{(s)}, \quad j = 1, \dots, N_1 \quad (1.2)$$

Здесь D_r – числа Дамкелера элементарных стадий, $\nu_r^{(s)}$ – величины, характеризующие отклонения их от равновесия, m_{Aj} – молекулярные веса компонент. В стационарном состоянии суммарная массовая скорость образования каждой компоненты в адсорбированном состоянии равна нулю. Следовательно, имеют место соотношения

$$R_{(Aj-S)} = \sum_{r=1}^{N_r} (l''_{rj} - l'_{rj}) m_{Aj} D \nu_r^{(s)} = 0, \quad j = 1, \dots, N_1 \quad (1.3)$$

В силу линейной зависимости системы стехиометрических уравнений гомогенных химических реакций и гетерогенных каталитических реакций величины $\nu_i^{(s)}$ можно выразить через величины ν_i , характеризующие отклонения от равновесия независимых гомогенных химических реакций, и через величины $\nu_i^{(s)}$, соответствующие реакциям адсорбции-десорбции компонент. Величины же $\nu_i^{(s)}$, соответствующие реакциям адсорбции-десорбции, исключаются из (1.2) с помощью условий стационарности (1.3). Следовательно, массовые скорости образования компонент в результате гетерогенных каталитических реакций будут выражаться через величины ν_i , характеризующие отклонения от равновесия газофазных реакций. Тогда граничные условия на неразрушаемой каталитической поверхности запишутся в виде

$$J_{Aj} = R_{Aj} = \sum_{i=1}^{N-N_e} \tilde{C}_{ji} \nu_i, \quad j = 1, \dots, N - N_e \quad (1.4)$$

$$J_{Aj}^* = 0, \quad j = N - N_e + 1, \dots, N$$

где J_{Aj}^* – диффузионные потоки элементов, N_e – число элементов в смеси. Степени

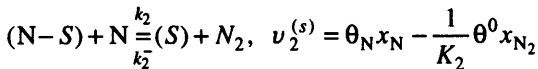
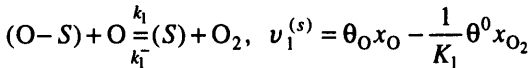
заполнения поверхности веществами и доля свободной поверхности исключаются из соотношений (1.4) с помощью условий (1.3) и соотношения

$$\theta^0 + \sum_{j=1}^{N_1} \theta_j = 1 \quad (1.5)$$

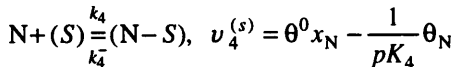
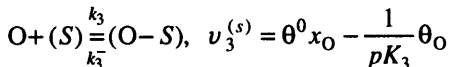
В общем случае система нелинейных алгебраических уравнений для определения долей заполнения поверхности и доли свободной поверхности (1.3), (1.5) не позволяет получить явные выражения для них через искомые функции и должна решаться совместно с решением всей задачи. Коэффициенты C_{ji} существенно зависят от констант скоростей элементарных стадий, многие из которых до настоящего времени либо неизвестны, либо известны с большой погрешностью. Однако использование указанного подхода позволяет выявить некоторые общие закономерности. Дополнительные факты о преобладании тех или иных процессов для различных материалов дают возможность получить структурные формулы для скоростей образования компонент на поверхности в результате гетерогенных каталитических реакций. В некоторых случаях с использованием экспериментальных данных могут быть получены и явные зависимости от параметров на поверхности.

2. В диссоциированном воздухе (O_2 , N_2 , NO , O , N) на каталитической поверхности рассмотрим механизм, состоящий из восьми элементарных стадий.

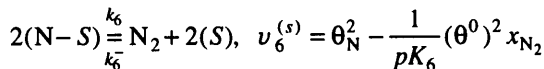
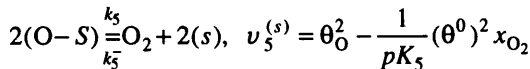
Реакции, основанные на ударном механизме Или – Райдила



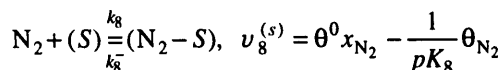
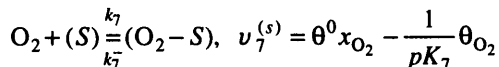
Реакции адсорбции-десорбции атомов на активных центрах



Реакции Ленгмюра – Хиншельвуда, основанные на рекомбинации двух адсорбированных атомов



Реакции адсорбции-десорбции молекул



Будем предполагать, что гетерогенные каталитические реакции с участием окиси азота NO медленные, в том числе и реакция адсорбции-десорбции. Случай быстрых реакций с участием NO будет рассмотрен в следующем разделе.

В газовой фазе учитываются реакции диссоциации-рекомбинации и обменные. Выпишем необходимые в дальнейшем отклонения от равновесия в реакциях диссоциации-рекомбинации $O_2 = 2O$ и $N_2 = 2N$

$$v_O = \left(x_O^2 - \frac{K_{p1}}{p} x_{O_2} \right), \quad v_N = \left(x_N^2 - \frac{K_{p2}}{p} x_{N_2} \right)$$

где K_{p1}, K_{p2} – константы равновесия этих реакций.

В соответствии с изложенным в разд. 1 для рассматриваемого механизма протекания гетерогенных каталитических реакций можно получить

$$R_O = -m_O p \frac{2(k_1 k_3 + k_3 k_5 K_3 \theta^0) \theta^0 + 2k_1 k_5 K_3 \theta_O \theta^0}{(k_3 + 2k_5 K_3 \theta_O) p K_3 + (k_1 + 2k_5 K_3 \theta^0) x_O} v_O$$

$$R_N = -m_N p \frac{2(k_2 k_4 + k_4 k_6 K_4 \theta^0) \theta^0 + 2k_2 k_6 K_4 \theta_N \theta^0}{(k_4 + 2k_6 K_4 \theta_N) p K_4 + (k_2 + 2k_6 K_4 \theta^0) x_N} v_N \quad (2.1)$$

Степени заполнения поверхности атомами и молекулами кислорода и азота выражаются через долю свободной поверхности θ^0

$$\frac{\theta_O}{\theta^0} = \frac{2(\alpha_O + \varepsilon_O \beta_O \theta^0)}{b_O + \sqrt{b_O + 4\varepsilon_O \theta^0 (\alpha_O + \varepsilon_O \beta_O \theta^0)}}, \quad \frac{\theta_N}{\theta^0} = \frac{2(\alpha_N + \varepsilon_N \beta_N \theta^0)}{b_N + \sqrt{b_N + 4\varepsilon_N \theta^0 (\alpha_N + \varepsilon_N \beta_N \theta^0)}},$$

$$\frac{\theta_{O_2}}{\theta^0} = p K_7 x_{O_2}, \quad \frac{\theta_{N_2}}{\theta^0} = p K_8 x_{N_2} \quad (2.2)$$

$$\alpha_O = x_O + \frac{l_O x_{O_2}}{K_1}, \quad \varepsilon_O = \frac{2k_5}{p k_3}$$

$$b_O = l_O x_O + \frac{1}{p K_3}, \quad \beta_O = \frac{p K_3 x_{O_2}}{K_1}, \quad l_O = \frac{k_1}{k_3}$$

$$\alpha_N = x_N + \frac{l_N x_{N_2}}{K_2}, \quad \varepsilon_N = \frac{2k_6}{p k_4}$$

$$b_N = l_N x_N + \frac{1}{p K_4}, \quad \beta_N = \frac{p K_4 x_{N_2}}{K_2}, \quad l_N = \frac{k_2}{k_4}$$

Для доли свободной поверхности получим нелинейное уравнение

$$\frac{1}{\theta^0} = 1 + 2 \frac{\theta_O}{\theta^0} + 2 \frac{\theta_N}{\theta^0} + p K_7 x_{O_2} + p K_8 x_{N_2} \quad (2.3)$$

Формулы (2.1)–(2.3) дают зависимости для эффективных коэффициентов каталитической активности K_{wO}, K_{wN} ($J_O = -p K_{wO} c_O, J_N = -p K_{wN} c_N$) от температуры, давления и химического состава у поверхности. При известных константах скоростей элементарных стадий эти зависимости будут явными.

3. В интересном для практики диапазоне изменения температуры и давления у поверхности ($300K \leq T \leq 2000K, 10^{-3} \leq p \leq 1$ атм) воспользуемся имеющимися в литературе фактами о том, что в этих условиях реакции Ленгмюра – Хиншельвуда менее вероятны по сравнению с другими реакциями, а реакции адсорбции молекул медленные ($p K_i \ll 1, i = 7, 8, 9$) [17, 18]. Предположим также, что $K_1 \gg 1, K_2 \gg 1$, т. е. преобладает рекомбинация атомов кислорода и азота в соответствии с меха-

низмом Или – Райдила. В этом случае получим

$$R_O = -m_O p \frac{2k_1 \theta^0}{l_O x_O + (pK_3)^{-1}} \left(x_O^2 - \frac{K_{p1}}{p} x_{O_2} \right), \quad (3.1)$$

$$R_N = -m_N p \frac{2k_2 \theta^0}{l_N x_N + (pK_4)^{-1}} \left(x_N^2 - \frac{K_{p2}}{p} x_{N_2} \right)$$

$$\theta^0 = \left(1 + \frac{pk_3 x_O}{1 + pk_3 l_O x_O} + \frac{pk_4 x_N}{1 + pk_4 l_N x_N} \right)^{-1} \quad (3.2)$$

Для определения констант скоростей элементарных стадий в случае поверхности, покрытой реактивно обработанным материалом с высоким содержанием кремнезема, воспользуемся приведенными в [19] для такой поверхности результатами лабораторных экспериментов по определению эффективных коэффициентов рекомбинации атомов азота и кислорода $\gamma_i(T)$

$$\gamma_i(T) = K_{wi} / \sqrt{RT/2\pi m_i}, \quad i = O, N$$

Коэффициент γ_N получен на основе экспериментов в азоте, а γ_O – в воздухе. Результаты экспериментов позволили представить функции γ_i в виде

$$\gamma_i = a_i \exp(-E_i/RT), \quad i = O, N$$

$$a_O = 16, \quad a_N = 0,0734, \quad E_O/R = 10271 \text{ K}, \quad E_N/R = 2219 \text{ K}$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Так как при $T < 3000 \text{ K}$, $K_{p2}/p \ll 1$, то для бинарной смеси, состоящей из атомов и молекул азота, из (3.1) имеем

$$J_N = -\frac{2k_2 RT p}{l_N + 1} [1 - F_N(p, x, T)] c_N, \quad F_N = \frac{1}{1 + (l_N + 1) K_4 p x_N}$$

Константа равновесия адсорбции-десорбции атомов K_4 экспоненциально возрастает с уменьшением температуры [4], поэтому при фиксированной величине $p_N = p x_N$ найдется такая температура T_* , что при $T < T_*$ $F_N \ll 1$. Следовательно, становится возможным введение коэффициента рекомбинации атомов азота, зависящего только от температуры, и при $T < T_*$ имеем

$$\frac{2k_2 RT}{l_N + 1} = K_{wN} = \sqrt{\frac{RT}{2\pi m_N}} \gamma_N \quad (3.3)$$

Так, при $p_N = 0,1 \text{ атм}$ можно выбрать $T_* = 1350 \text{ K}$ и для поверхности тела, покрытой реактивно обработанным стекломатериалом с высоким содержанием кремнезема, из (3.3) определяется комбинация $k_2/(l_N + 1)$ через γ_N из [19].

Для смеси атомов и молекул кислорода и азота из (3.1) при $T < 3000 \text{ K}$ получим

$$J_O = -\frac{2k_1 RT l_N p}{l_O + l_N + l_O l_N} [1 - F(p, x_O, x_N, T)] c_O$$

$$F_O = \frac{l_N (1 + (1 + l_N) K_4 p x_N) - l_O K_3 p x_O}{l_N g(p, x_O, x_N, T)}$$

$$g = (1 + l_N K_4 p x_N) (1 + (1 + l_O) K_3 p x_O) + K_4 p x_N (1 + l_O K_3 p x_O)$$

Аналогичные оценки показывают, что в условиях экспериментов $F_0 \ll 1$. Следовательно

$$\frac{2k_1RTl_N}{l_0 + l_N + l_0l_N} = K_{wO} = \sqrt{\frac{RT}{2\pi m_O}} \gamma_O \quad (3.4)$$

Это соотношение позволяет выразить комбинацию скоростей элементарных стадий $k_1l_N/(l_0 + l_N + l_0l_N)$ через γ_O .

В предельном случае, когда реакции адсорбции-десорбции протекают значительно быстрее реакций Или – Райдила

$$l_0 \ll 1, l_N \ll 1, l_0 \approx l_N, l_0 \ll 1/(K_3p), l_N \ll 1/(K_4p)$$

$$2k_2RT = K_{wN} = \sqrt{\frac{RT}{2\pi m_N}} \gamma_N \quad (3.5)$$

$$\frac{2k_1RTx_O}{x_O + x_N} = K_{wO} = \sqrt{\frac{RT}{2\pi m_O}} \gamma_O$$

В силу того что в условиях экспериментов [19] азот в воздухе диссоциирован существенно меньше, чем кислород ($x_N \ll x_O$), то последнее соотношение позволяет определить константу скорости k_1 реакции Или – Райдила с участием кислорода

$$2k_1RT = K_{wO} = \sqrt{\frac{RT}{2\pi m_O}} \gamma_O \quad (3.6)$$

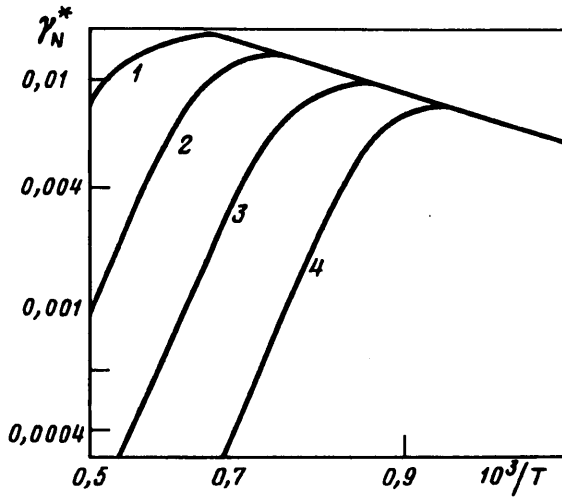
Эффективные коэффициенты гетерогенной рекомбинации с учетом определенных таким образом констант рекомбинации в реакциях Или – Райдила будут

$$\gamma_N^* = \gamma_N \left[1 - \frac{1}{1 + px_N K_4} \right], \quad \gamma_O^* = \gamma_O \left[1 - \frac{1}{1 + pK_3 x_O + pK_4 x_N} \right]$$

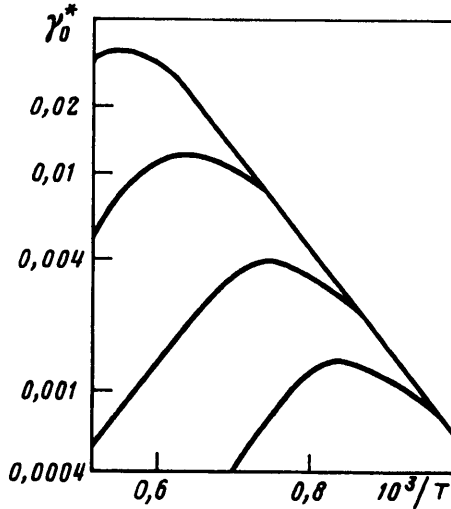
На фиг. 1, 2 представлены их зависимости от температуры. Прямые на графиках соответствуют экспериментальным значениям $\ln(\gamma_N)$ и $\ln(\gamma_O)$ из [19]. Считалось, что $K_3 = K_4$. Зависимость константы равновесия процесса адсорбции-десорбции от температуры взята из [4].

Кривые $\ln(\gamma_N^*)$ и $\ln(\gamma_O^*)$ существенно расходятся в зависимости от величин $p_N = px_N$ и $p^* = p(x_O + x_N)$. Эти зависимости немонотонны в интересном для практики диапазоне изменения температур поверхности. Они имеют ярко выраженный максимум, величина и положение которого зависит от величины парциального давления. Учет уменьшения коэффициентов рекомбинации при высоких температурах имеет важное значение для проектирования перспективных многофазовых аппаратов, входящих в атмосферу с большими скоростями, когда температура поверхности может достигать значений $T \approx 1500-1600$ К.

4. При изучении обтекания тела ионизованным воздухом ($O_2, N_2, NO, NO^+, O_2^+, N_2^+, O, N, E$) в газовой фазе учитывались реакции диссоциации-рекомбинации, ассоциативной ионизации и обменные. Смесь считалась квазинейтральной. При описании каталитических свойств поверхности учитывалась 31 элементарная стадия вида (1.1). Помимо указанных в разд. 2 учитывались гетерогенные каталитические реакции с участием ионизованных компонент и с участием окиси азота. Полностью система гетерогенных каталитических реакций приведена в [9]. Там же получены структурные выражения (1.2) для скоростей образования компонент в результате гетерогенных каталитических реакций при различных предположениях о скоростях протекания тех или иных элементарных стадий. В частности, предположение о том,



Фиг. 1. Эффективный коэффициент гетерогенной рекомбинации атомов азота. Кривые 1-4 соответствуют значениям $p_N = \rho x_N = 1; 0,1; 0,01; 0,001$ атм



Фиг. 2. Эффективный коэффициент гетерогенной рекомбинации атомов кислорода. Кривые 1-4 соответствуют значениям $p^* = \rho(x_O + x_N) = 1; 0,1; 0,01; 0,001$ атм

что реакции адсорбции-десорбции ионизованных компонент протекают быстро, позволяет свести нелинейную систему алгебраических уравнений для определения степеней заполнения поверхности нейтральными компонентами к уравнению четвертой степени.

Предположим, что среди гетерогенных каталитических реакций с участием ионизованных компонент можно выделить подсистему из трех быстрых реакций помимо быстрых реакций адсорбции-десорбции с их участием. Тогда на поверхности для ионизованных компонент можно получить соотношения

$$v_{NO^+} = K_{p_4}^{-1} x_O x_N - x_{NO^+} x_E = 0, \quad v_{O_2^+} = K_{p_5}^{-1} x_O^2 - x_{O_2^+} x_E = 0 \quad (4.1)$$

$$v_{N_2^+} = K_{p_6}^{-1} x_N^2 - x_{N_2^+} x_E = 0$$

При $T < 3000$ К константы равновесия соответствующих газозафазных реакций ионизации $K_{pi} \gg 1$ ($i = 4, 5, 6$) и для заряженных частиц на поверхности имеем

$$x_{NO^+} = x_{O_2^+} = x_{N_2^+} = 0 \quad (4.2)$$

В случае быстрого протекания гетерогенных каталитических реакций с участием окиси азота получим

$$\nu_{NO} = x_{NO}^2 - pK_{NO}x_{N_2}x_{O}^2 = 0, \quad K_{NO} = K_{p2}K_{p3}^{-2} \quad (4.3)$$

Отклонения от равновесия ν_{NO} , ν_{NO^+} , $\nu_{O_2^+}$, $\nu_{N_2^+}$ могут быть исключены из граничных условий для атомов с помощью соотношений (1.4) для NO, NO⁺, O₂⁺, N₂⁺. Тогда при тех же предположениях о гетерогенных каталитических реакциях с участием атомов и молекул кислорода и азота, что и в разд. 2 граничные условия для атомов кислорода и азота будут

$$J_O = -m_O \left[\frac{J_{NO}}{m_{NO}} + \frac{J_{NO^+}}{m_{NO^+}} + 2 \frac{J_{O_2^+}}{m_{O_2^+}} + p \frac{2k_1\theta^0}{l_O x_O + (pK_3)^{-1}} \left(x_O^2 - \frac{K_{p1}}{p} x_{O_2} \right) \right] \quad (4.4)$$

$$J_N = -m_N \left[\frac{J_{NO^+}}{m_{NO^+}} + 2 \frac{J_{N_2^+}}{m_{N_2^+}} + p \frac{2k_2\theta^0}{l_N x_N + (pK_4)^{-1}} \left(x_N^2 - \frac{K_{p2}}{p} x_{N_2} \right) \right]$$

Если же реакции на поверхности с участием окиси азота заморожены, то получим

$$J_{NO} = 0$$

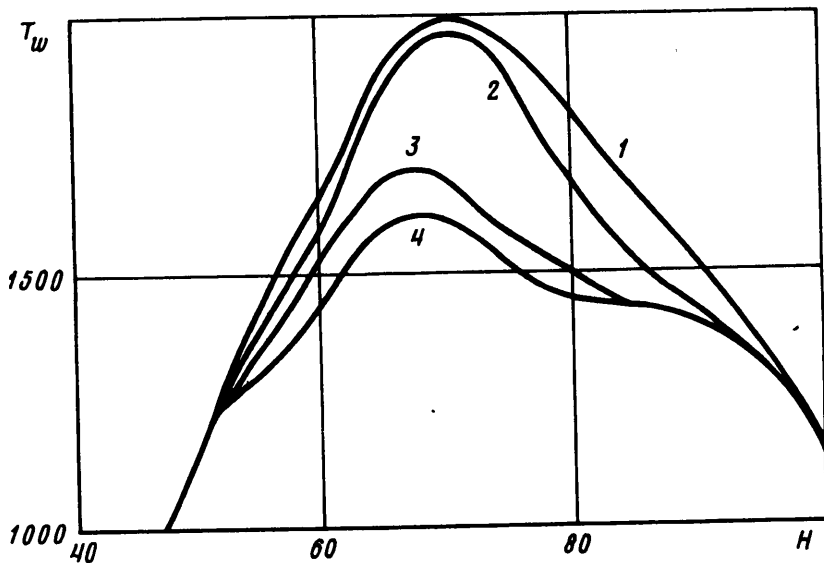
$$J_O = -m_O \left[\frac{J_{NO^+}}{m_{NO^+}} + 2 \frac{J_{O_2^+}}{m_{O_2^+}} + p \frac{2k_1\theta^0}{l_O x_O + (pK_3)^{-1}} \left(x_O^2 - \frac{K_{p1}}{p} x_{O_2} \right) \right] \quad (4.5)$$

$$J_N = -m_N \left[\frac{J_{NO^+}}{m_{NO^+}} + 2 \frac{J_{N_2^+}}{m_{N_2^+}} + p \frac{2k_2\theta^0}{l_N x_N + (pK_4)^{-1}} \left(x_N^2 - \frac{K_{p2}}{p} x_{N_2} \right) \right]$$

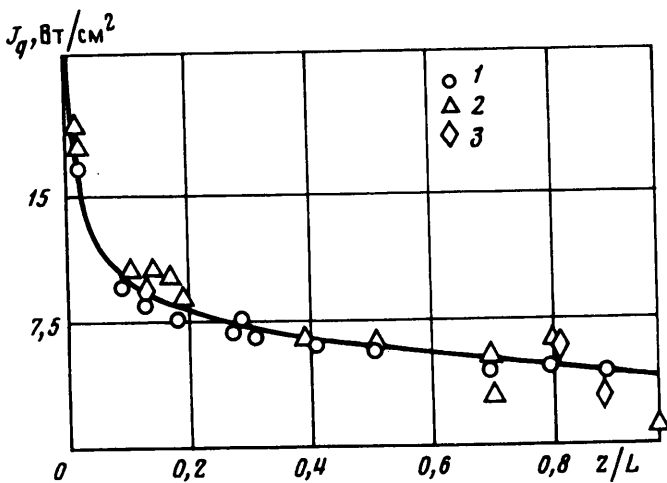
Доля свободной поверхности θ^0 определяется из соотношения (3.2). Граничные условия (4.4) и (4.5) показывают, что эффективные коэффициенты каталитической активности K_{wO} , K_{wN} в общем случае являются функциями не только температуры, давления, химического состава, но и диффузионных потоков компонент. Этот факт ранее обсуждался в [8], где изучалось обтекание каталитической поверхности частично ионизованным азотом в условиях, когда зависимость K_{wN} от диффузионных потоков существенна при исследовании теплообмена.

В условиях экспериментов [19] величинами диффузионных потоков заряженных компонент и окиси азота можно пренебречь. Поэтому для определения констант скоростей элементарных стадий можно пользоваться соотношениями (3.3), (3.4) или (3.5), (3.6). Некоторые результаты расчетов тепловых потоков для различных значений l_O и l_N приведены в [7, 10]. В данной работе при проведении расчетов считалось, что процессы адсорбции-десорбции атомов протекают значительно быстрее реакций Или – Райдила ($l_O \ll 1$, $l_N \ll 1$). Предполагалось также, что $K_3 = K_4$, а зависимость константы равновесия процесса адсорбции-десорбции от температуры взята из [4].

На фиг. 3 приведено изменение равновесной температуры поверхности (степень черноты $\epsilon = 0,8$) в окрестности критической точки при полете тела с радиусом затупления $R_0 = 1$ м по планирующей траектории входа [20] для различных моделей

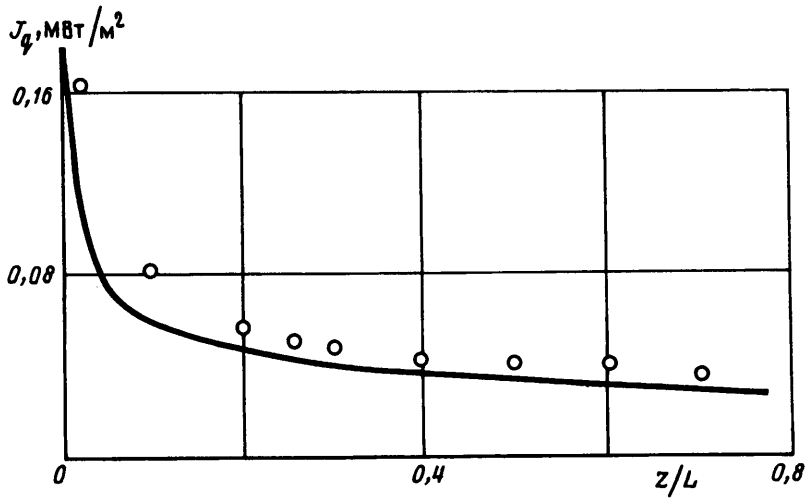


Фиг. 3. Равновесная температура поверхности для различных моделей описания каталитических свойств поверхности

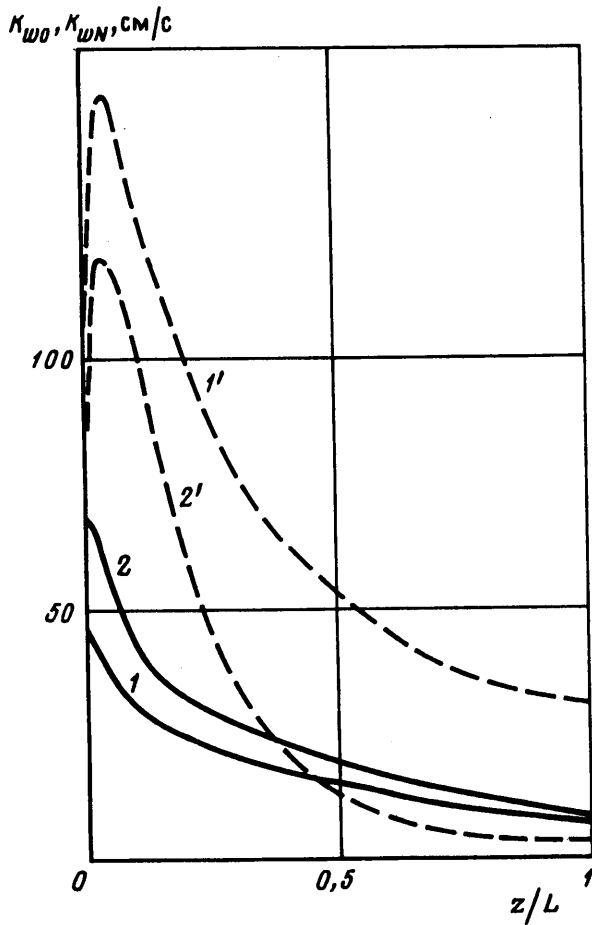


Фиг. 4. Сравнение конвективных тепловых потоков при $V_\infty = 6,57$ км/с, $H = 70,2$ км

описания каталитических свойств поверхности. Расчеты проводились в рамках системы уравнений и граничных условий химически неравновесного многокомпонентного вязкого ударного слоя с использованием численного метода [21]. Максимальное значение теплового потока к поверхности J_q и ее равновесной температуры T_w на данной траектории достигается в диапазоне высот 65–75 км. Аппроксимации коэффициентов рекомбинации от температуры, предложенные в работе [19], не дают существенного снижения равновесной температуры поверхности T_w вдоль данной траектории (см. кривую 2) по сравнению с идеально каталитической поверхностью (кривая 1), так как они не учитывают зависимость этих коэффициентов от реальных условий полета (давления и состава у поверхности). Результаты расчетов, использующих предложенную модель взаимодействия с каталитической поверхностью (кривая 3), в которой предполагаются быстрыми процессы адсорбции-десорбции атомов, дали



Фиг. 5. Сравнение конвективных тепловых потоков при $V_\infty = 4,56 \text{ км/с}$, $H = 58 \text{ км}$



Фиг. 6. Эффективные коэффициенты каталитической активности в различных точках траектории входа

результаты, близкие к некаталитической поверхности (кривая 4). Максимальная равновесная температура поверхности T_w более чем на 300 К ниже по сравнению с максимальным значением T_w для идеально каталитической поверхности и на 100 К выше, чем для некаталитической поверхности. Максимальное значение теплового потока в этом случае оказывается почти в 2 раза меньше максимального значения теплового потока к идеально каталитической поверхности.

На фиг. 4 представлено сравнение результатов расчетов тепловых потоков с экспериментальными данными, полученными во втором, третьем и пятом испытательных полетах КЛАМИ "Спейс Шаттл" на теплонапряженном участке траектории и приведенными в [20]. Точками 1, 2, 3 обозначены измерения во втором, третьем и пятом полетах соответственно. Наблюдается хорошее согласие численных и экспериментальных результатов. Пространственное течение в окрестности линии растекания для каждой точки траектории моделировалось течением у гиперболоида с соответствующим углом полураствора и эффективным радиусом затупления [22]. Тепловые потоки, приведенные на фиг. 4, соответствуют $V_\infty = 6,57$ км/с, $H = 70,2$ км (V_∞ , H – скорость и высота полета). На фиг. 5 приведено сравнение рассчитанных и измеренных во время второго полета тепловых потоков к боковой поверхности при $V_\infty = 4,56$ км/с, $H = 58$ км, которое также демонстрирует хорошее согласие результатов. Приведенное на фиг. 6 изменение эффективных коэффициентов каталитической активности K_{wO} , K_{wN} показывает, что их величины существенно меняются вдоль поверхности, а также от условий в набегающем потоке. Сплошные линии на рисунке относятся к K_{wO} , а пунктирные – к K_{wN} . Кривые 1 относятся к условиям полета $V_\infty = 7,16$ км/с и $H = 74,7$ км, а кривые 2 – к тем же, что и на фиг. 4. Приведенные на этом рисунке величины эффективных коэффициентов каталитической активности хорошо согласуются с данными, полученными в лабораторных экспериментах [23], и рекомендованными на основе натуральных испытаний [24].

Заключение. На основе теории идеального адсорбированного слоя Ленгмюра получены граничные условия на каталитической поверхности, обтекаемой диссоциированным и частично ионизованным воздухом. Показано, что эффективные коэффициенты каталитической активности являются немонотонными функциями температуры, существенно зависят от парциальных давлений компонент и могут зависеть от диффузионных потоков. В отличие от используемых в литературе постоянных значений для эффективных коэффициентов каталитической активности или их аппроксимаций от температуры предложенная модель описания каталитических свойств поверхности позволяет удовлетворительно описать теплообмен вдоль всей боковой поверхности и на всей траектории.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goulard R. On catalytic recombination rates in hypersonic stagnation heat transfer // Jet Propulsion. 1958. V. 28. № 11. P. 737–745.
2. Агафонов В.П., Вертушкин В.К., Гладков А.А., Полянский О.Ю. Неравновесные физико-химические процессы в аэродинамике: М.: Машиностроение, 1972. 344 с.
3. Полянский О.Ю., Кузнецов М.М., Меньшикова В.Л. и др. Влияние свойств реального газа на аэродинамические и тепловые характеристики гиперзвуковых летательных аппаратов // ЦАГИ. ОНТИ. Обзоры. 1987. № 676. 199 с.
4. Агафонов В.П., Кузнецов М.М. Моделирование неравновесных тепловых потоков к каталитической поверхности // Уч. зап. ЦАГИ. 1979. Т. 10. № 4. С. 66–78.
5. Langmuir I. Monolayers on Solids. // J. Chemical Society. 1940. V. 4. P. 511.
6. Темкин М.И. Кинетика стационарных сложных реакций // Механизм и кинетика сложных каталитических реакций. М.: Наука, 1970. С. 57–72.
7. Ковалев В.Л., Суслов О.Н., Суходольский С.Л. Конвективные тепловые потоки к каталитическим поверхностям с учетом неравновесных реакций и многокомпонентной диффузии // Отчет Ин-та механики МГУ. 1982. № 2729. 56 с.

8. Ковалев В.Л., Суслов О.Н. Многокомпонентный неравновесный вязкий ударный слой на каталитической поверхности // Гиперзвуковые течения при обтекании тел и в следах. М.: Изд-во МГУ, 1983. С. 44–62.
9. Ковалев В.Л., Суслов О.Н., Суходольский С.Л. Исследование диссоциированного и слабоионизованного вязкого ударного слоя на каталитической поверхности // Отчет Ин-та механики МГУ. 1983. № 2870. 98 с.
10. Ковалев В.Л., Суслов О.Н. Модель взаимодействия частично ионизованного воздуха с каталитической поверхностью // Исследования по гиперзвуковой аэродинамике и теплообмену с учетом неравновесных химических реакций. М.: Изд-во МГУ, 1987. С. 58–69.
11. Stewart D.A., Leiser D.B. Catalytic surface effect on ceramic coating for an aeroassisted orbital transfer vehicle // Ceramic Engng and Science Proc. 1984. V. 5. № 7/8. P. 491–505.
12. Кузнецов В.М., Кузнецов М.М., Колесников А.Ф., Якушин М.И. Теоретические и экспериментальные задачи гетерогенного катализа на поверхностях, обтекаемых диссоциированным газом // Моделирование в механике. Новосибирск: ВЦ СО АН СССР, 1987. Т. 1(18). № 3. С. 83–104.
13. Кузнецов В.М., Кузнецов М.М., Товбин Ю.К. О влиянии физико-химических свойств поверхности и состава газа на структуру коэффициента гетерогенной рекомбинации // Тр. ЦАГИ. 1990. Вып. 2424. С. 269–282.
14. Seward W.A. Model for oxygen atom recombination on a silicon dioxide surface // Ph. D. Dissertation. Air Force Inst. Technology. AFIT/DS/AA/85-1. Wright-Patterson. AFB. ON. 1985.
15. Willey R.J. Comparison of kinetic models for atom recombination on high-temperature reusable surface insulation // J. Thermophys. and Heat Transfer. 1993. V. 7. № 1. P. 55–62.
16. Deutschmann O., Riedel U., Warnatz J. Modeling of nitrogen and oxygen recombination on partial catalytic surfaces // Universitat Stuttgart, Institut für Technische Verbrennung, Preprint № 23, Juni 1994.
17. Томпкинс Ф. Гетерогенный катализ. Реакции простых молекул на поверхности металла // Новое в исследовании поверхности твердого тела. М.: Мир, 1977. Вып. 1. С. 235–284.
18. Wise H., Wood B.J. Reactive collisions between gas and surface atoms // Adv. in Atomic and Mol. Phys. N.Y., 1967. V. 3. P. 291–353.
19. Scott C.D. Catalytic recombination of nitrogen and oxygen on high-temperature reusable surface insulation // AIAA Paper 1980. № 80–1477. 9 p.
20. Scott C.D. Effect of nonequilibrium and wall catalysis on shuttle heat transfer // J. Spacecraft and Rockets. 1985. V. 22. № 5. P. 489–499.
21. Ковалев В.Л., Суслов О.Н. Разностный метод с повышенной точностью аппроксимации для интегрирования уравнений химически неравновесного многокомпонентного вязкого ударного слоя // Гиперзвуковые пространственные течения при наличии физико-химических превращений. М.: Изд-во МГУ, 1981. С. 113–137.
22. Zoby E.V. Analysis of STS-2 experimental heating rates and transition data // AIAA Paper. 1982. № 0822. 10 p.
23. Баронец П.Н., Гордеев А.Н., Колесников А.Ф. и др. Отработка теплозащитных материалов орбитального корабля "Буран" на индукционных плазматронах // Гагаринские научные чтения по авиации и космонавтике, 1990, 1991. М.: Наука, 1991. С. 41–52.
24. Zoby E.V., Gupta R.N., Simmonds A.L. Temperature-dependent reaction-rate expression for oxygen recombination at shuttle entry conditions // AIAA Paper. 1984. № 224. 8 p.

Москва

Поступила в редакцию
1.VI.1995