

Application of Heterogeneous Catalysis Models in Solving Problems of Jet Flow around Copper Models for Experimental Conditions on Induction HF Plasmatron

A. A. Kroupnov, M. Ju. Pogosbekian, V. I. Sakharov

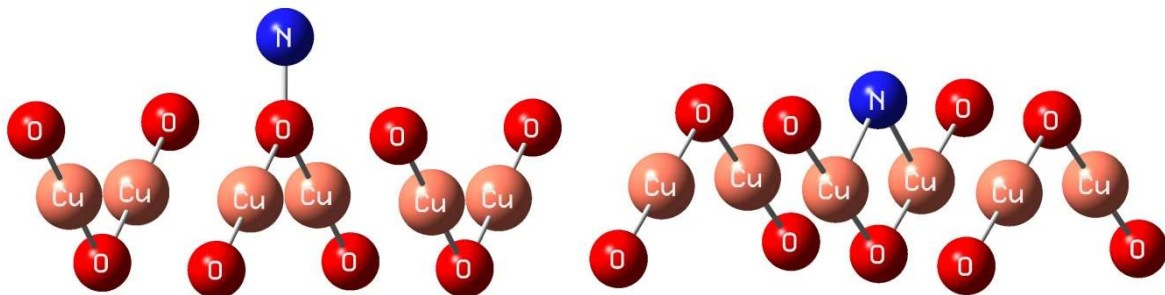
Institute of Mechanics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119192, Russia

kroupnov@imec.msu.ru, pogosbekian@imec.msu.ru, sakharov@imec.msu.ru

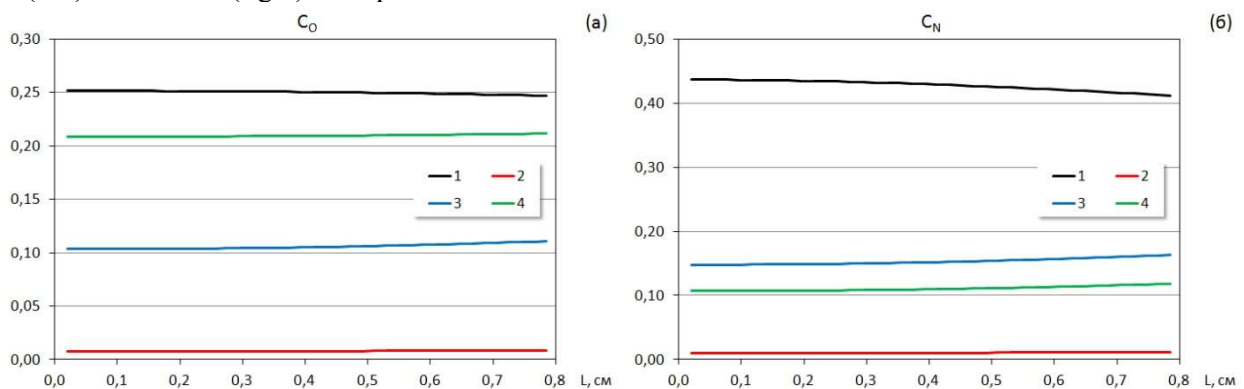
Abstract

A stepwise model of the heterogeneous kinetics of the interaction of dissociated air with a copper surface is proposed based on the methods of quantum mechanics and the theory of the transition state. Numerical simulation of multicomponent non-equilibrium dissociated air flow past a copper water-cooled cylindrical model with a spherical nose in underexpanded supersonic jets of high-enthalpy air is performed within the framework of the Navier–Stokes equations, taking into account chemical reactions in the flow and on a cold surface for the conditions of experiments on the VGU-4 induction RF plasma torch. (IPMech RAS) on heat transfer. Comparison of numerical solutions for the chemical composition of the gas and for heat fluxes on the surface of a hemispherical sensor for various boundary conditions on the surface, based on both the Goulard model and the model proposed in this paper, is carried out.

Keywords: dissociated air, heterogeneous catalysis, heat transfer, HF plasmatron.



Cluster Cu_6O_9 simulating the surface of copper oxide Cu_2O with adsorbed nitrogen atoms on the first (left) and second (right) adsorption centers



Distributions of gas-phase mass concentrations of mixture components along the surface of a spherical sensor for a 50 mm nozzle

УДК (539.196+541.127+ 533.6.011.8)

Применение моделей гетерогенного катализа при решении задач струйного обтекания моделей из меди для условий экспериментов на индукционном ВЧ-плазмотроне

А. А. Крупнов, М. Ю. Погосбекян, В. И. Сахаров

*Институт механики МГУ им. М.В. Ломоносова,
Россия, Москва, 119192, Мичуринский проспект, 1*

kroupnov@imec.msu.ru, pogosebekian@imec.msu.ru, sakharov@imec.msu.ru

Аннотация

Предложена постадийная модель гетерогенной кинетики взаимодействия диссоциированного воздуха с поверхностью меди на основе методов квантовой механики и теории переходного состояния. Выполнено численное моделирование обтекания медной водоохлаждаемой цилиндрической модели со сферической носовой частью в недорасширенных сверхзвуковых струях высокоэнталийного воздуха в рамках уравнений Навье – Стокса многокомпонентным неравновесно-диссоциированным воздухом с учетом химических реакций в потоке и на холодной поверхности для условий экспериментов на индукционном ВЧ-плазмотроне ВГУ-4 (ИПМех РАН) по теплообмену. Проведено сравнение численных решений по химическому составу газа и по тепловым потокам на поверхности полусферического датчика для различных граничных условий на поверхности, основанных как на модели Гуларда, так и на модели, предложенной в данной работе.

Ключевые слова: диссоциированный воздух, гетерогенный катализ, теплообмен, ВЧ-плазмотрон.

1. Введение

Индукционные ВЧ-плазмтроны используются для аэрофизических исследований, в том числе для испытаний образцов теплозащитных материалов с целью определения их термохимической стойкости или каталитических свойств их поверхности по отношению к гетерогенной рекомбинации атомов [1, 2]. Преимущества ВЧ-плазмтронов заключаются в том, что они позволяют в непрерывном режиме работы получать до- и сверхзвуковые потоки чистой низкотемпературной плазмы с высокой стабильностью и хорошей воспроизводимостью. Хотя в лабораторных высокоэнталийных установках невозможно полностью моделировать натурные условия аэродинамического нагрева поверхности тела при входе в атмосферу, однако возможно локальное моделирование условий теплопередачи от пограничного слоя к критической точке на поверхности. Для диагностики течений в экспериментах применяются металлические датчики [3, 4]. От степени каталитической активности материала датчиков существенно зависят химический состав потока в пристеночном слое и измеряемые величины тепловых потоков к поверхности.

На ВЧ-плазмтроне ВГУ-4 экспериментально исследовался теплообмен водоохлаждаемых моделей различной формы со сверхзвуковыми струями диссоциированного воздуха инициируемыми коническими соплами с диаметрами выходных сечений 40 и 50 мм. Тепловые потоки измерялись в окрестности критической точки на трех медных водоохлаждаемых

цилиндрических моделях диаметром 20 мм: с плоским торцом, со сферической носовой частью, со скругленной кромкой и плоским притуплением носовой части [4]. Для численного моделирования течения в плазмотроне около модели необходимо задавать граничные условия на обтекаемой поверхности, которые должны учитывать реальное взаимодействие диссоциированного воздуха с ее материалом, что также позволяет произвести калибровку измерительной аппаратуры.

Атомы и молекулы газа, находящиеся около поверхности твердого тела, всегда тем или иным способом с ней взаимодействуют. Проходят процессы адсорбции и десорбции, поверхностной рекомбинации и диссоциации, возбуждения и релаксации внутренних степеней свободы в результате столкновений с поверхностными структурными элементами. Наиболее ярко и существенно влияние этих гетерогенных процессов проявляется при входе многозарядных космических аппаратов в атмосферу Земли, когда конвективные тепловые потоки к их поверхности в носовой части возрастают в несколько раз. Поэтому при численном моделировании течения многокомпонентного газа как в плазмотронах, так и около высокоскоростных аппаратов для условий больших и средних высот полета в атмосфере, необходимо ставить физически обоснованные граничные условия, учитывающие основные гетерогенные процессы, протекающие на поверхности теплозащитного покрытия. Если рассматривать задачу обтекания твердого тела в рамках модели сплошной среды, то граничным условием для уравнений диффузии на каталитической поверхности будет соотношение

$$J_i = w_i,$$

выражающее диффузионный поток J_i i -й компоненты на ее поверхности через ее скорость возникновения w_i в результате всех гетерогенных процессов, протекающих на каталитической поверхности (координатная ось направлена от тела в сторону потока). Проблема заключается в определении системы элементарных стадий гетерогенных процессов и знании констант их скоростей. Когда решаются уравнения Больцмана в области, ограниченной твердой поверхностью, необходимо задавать в качестве граничного условия для функции распределения ядро рассеивания, характеризующее истинное взаимодействие частиц газа с поверхностью. Обычно используется феноменологическое ядро зеркально диффузного отражения, так как информация о реальном ядре рассеивания практически не может быть получена в экспериментах. На современном этапе развития компьютерной техники и программных вычислительных комплексов есть возможность определять как ядра рассеивания, так и константы элементарных стадий гетерогенных процессов методами квантовой механики и молекулярной динамики. Алгоритм расчета состоит из трех этапов. Сначала формируется атомарная структура, моделирующая стехиометрию материала поверхности и валентное состояние поверхностного слоя. Далее проводится квантово-механический расчет взаимодействия атомов и молекул газовой фазы с полученной поверхностной структурой, и находятся соответствующие поверхности потенциальной энергии (ППЭ). На последнем этапе молекулярно-динамическими методами с использованием полученных ППЭ можно рассчитать ядра рассеивания и константы скоростей поверхностных реакций. Последние могут быть найдены и по теории переходных состояний, специально адаптированной для описания гетерогенного взаимодействия. Этот подход реализован в предлагаемой работе для исследования взаимодействия диссоциированного воздуха с поверхностью из меди.

2. Моделирование взаимодействия диссоциированного воздуха с поверхностью Cu_2O

При использовании медных датчиков в высокочастотном индукционном плазмотроне в диссоциированном воздухе на их поверхности образуется закись меди Cu_2O . Это кристаллическое вещество коричнево-красного цвета. Его кристаллическая структура может быть представлена как объемно-центрированная кубическая решетка с атомами кислорода в узлах,

в которую вдвинута со смещением на одну четверть вдоль телесной диагонали гранецентрированная решетка того же размера, но с медью в узлах. Координация меди равна двум, а кислорода – четырем. Размер элементарной ячейки $a_0 = 4.26 \text{ \AA}$ (рис. 1). Температура плавления 1236°C , температура разложения 1800°C (наибольшая среди всех оксидов меди).

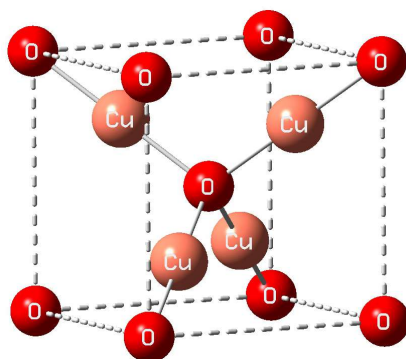


Рис. 1. Элементарная ячейка кристалла оксида меди Cu_2O

Кристаллическая структура поверхности оксида меди, детерминированная атомами кислорода, показана на рис. 2.

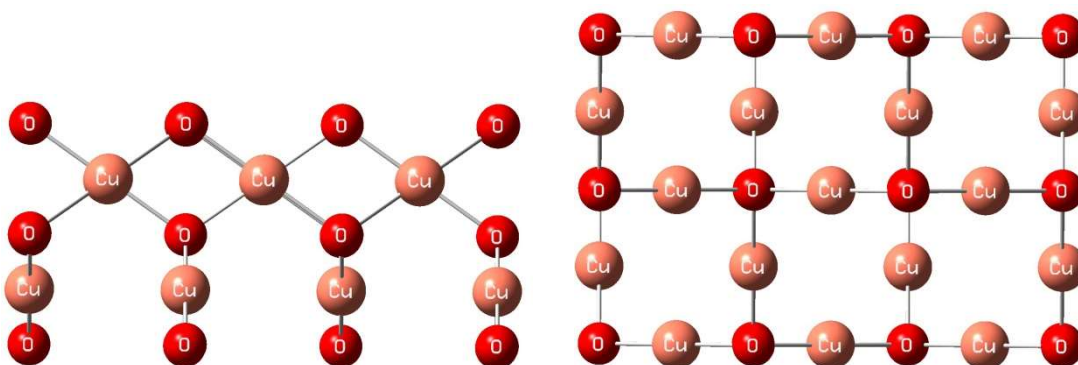


Рис. 2. Структура поверхности оксида меди Cu_2O , вид с боку (слева) и сверху (справа)

При исследовании реакций взаимодействия Cu_2O с атомарным азотом основное значение имеет процесс хемосорбции азота на поверхности Cu_2O . Хемосорбция – это процесс образования химических связей между адсорбатом (атомом, молекулой) и адсорбентом (например, поверхностью твёрдого тела) [5, 6]. Поскольку образование химических связей обусловлено короткодействующими силами, то для описания локальных взаимодействий при хемосорбции весьма эффективными оказываются кластерный подход. Кластер – сравнительно небольшой фрагмент решётки твёрдого тела, составленный из конечного числа атомов поверхностного слоя и атомов приповерхностных слоёв. В таком подходе открывается возможность прямого использования в расчётах методов квантовой механики, имеющих дело с ограниченными по размеру молекулярными системами.

В нашем случае поверхность кристалла Cu_2O моделировалась кластером Cu_6O_9 , определяющим два места адсорбции с различными свойствами (рис. 3) и передающим стехиометрию кристалла и валентное состояние лежащих на поверхности Cu_2O атомов Cu . Уравнение Шредингера решалось методом теории функционала электронной плотности с гибридным трехпараметрическим обменным функционалом Беке [7], дополненным электронной корреляцией Ли, Янга и Пера (B3LYP) [8], и использованием валентно расщепленного базиса Попла 6-31G* [9]. Расчёты проводились программным пакетом GAUSSIAN [10]. Определялись поверхность потенциальной энергии, геометрия и частоты колебаний кластера в переходном

состоянии и энергетические барьеры реакций. По этим данным рассчитывались коэффициенты скоростей элементарных гетерогенных реакций с помощью теории переходного состояния Эйринга – Поляни [11], адаптированной к поверхностным реакциям [6].

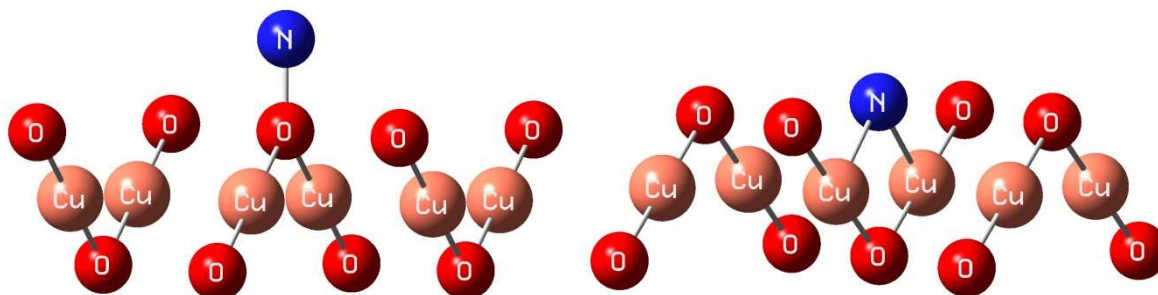


Рис. 3. Кластер Cu_6O_9 , моделирующий поверхность оксида меди Cu_2O , с адсорбированными атомами азота на первом (слева) и втором (справа) центрах адсорбции

Поскольку при исследовании течения около медных датчиков в плазматроне происходит интенсивное охлаждение поверхности, модель гетерогенного катализа, используемая в численном расчете, должна описывать взаимодействие диссоциированного газа с материалом поверхности в диапазоне низких температур $300 \div 400$ К. При таких температурах поверхности практически не происходит поверхностная диффузия адсорбированных атомов и, как следствие, рекомбинация по механизму Ленгмюра – Хиншельвуда (ассоциативная рекомбинация) не идет. Поэтому в модели взаимодействия кислорода и азота с поверхностью Cu_2O учитывались процессы адсорбции/десорбции и рекомбинации по механизму Или – Райдила (ударная рекомбинация). Полученные в представленной работе константы скоростей элементарных стадий для азота на двух рассмотренных центрах адсорбции приведены в табл. 1. Данные для кислорода брались из предыдущей статьи авторов [12].

Таблица 1

Константы скоростей элементарных стадий взаимодействия атомов азота с поверхностью материала Cu_2O

| $k = A \cdot T^n \cdot \exp(-E/RT)$ | A | n | E, эВ |
|---|---------|------|-------|
| $k_{ad,1} \frac{\text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}}$ | 4.53e13 | 0.13 | 0.06 |
| $k_{ad,2} \frac{\text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}}$ | 2.35e14 | 0.05 | 0.032 |
| $k_{des,1} \frac{1}{\text{с}}$ | 4.2e11 | 0.4 | 0.83 |
| $k_{des,2} \frac{1}{\text{с}}$ | 3.1e9 | 0.3 | 0.74 |
| $k_{ER,1} \frac{\text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}}$ | 1.86e11 | 0 | 1.09 |
| $k_{ER,2} \frac{\text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}}$ | 2.2e14 | 0.7 | 0.24 |

Рассчитанные по приведенному выше алгоритму зависимости скоростей элементарных стадий адсорбции и ударной рекомбинации атомов азота от температуры приведены на рис. 4–6.

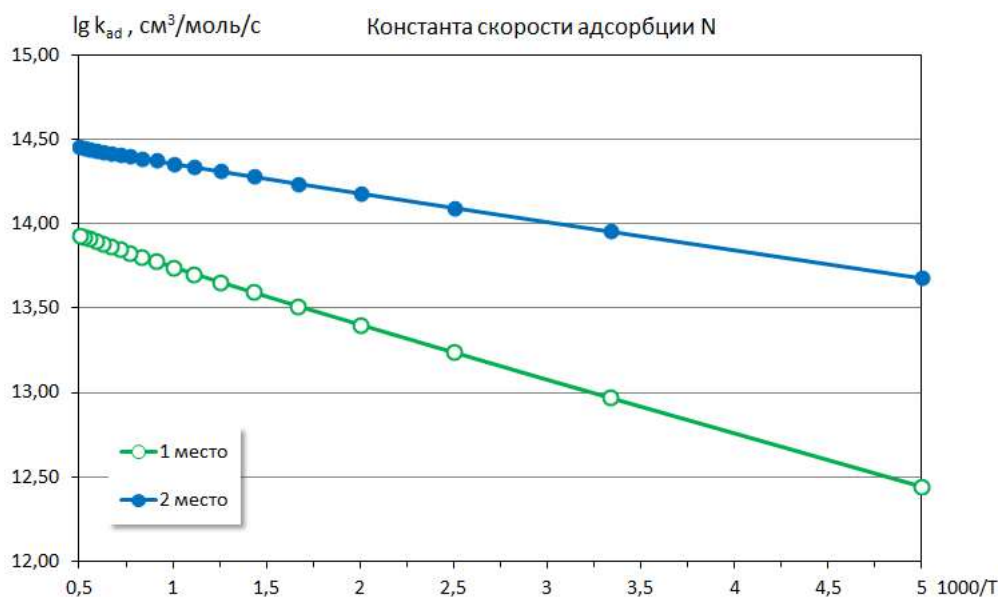


Рис. 4. Зависимость коэффициента скорости адсорбции k_{ad} атомов азота на поверхности Cu_2O от температуры поверхности для центров адсорбции 1 и 2

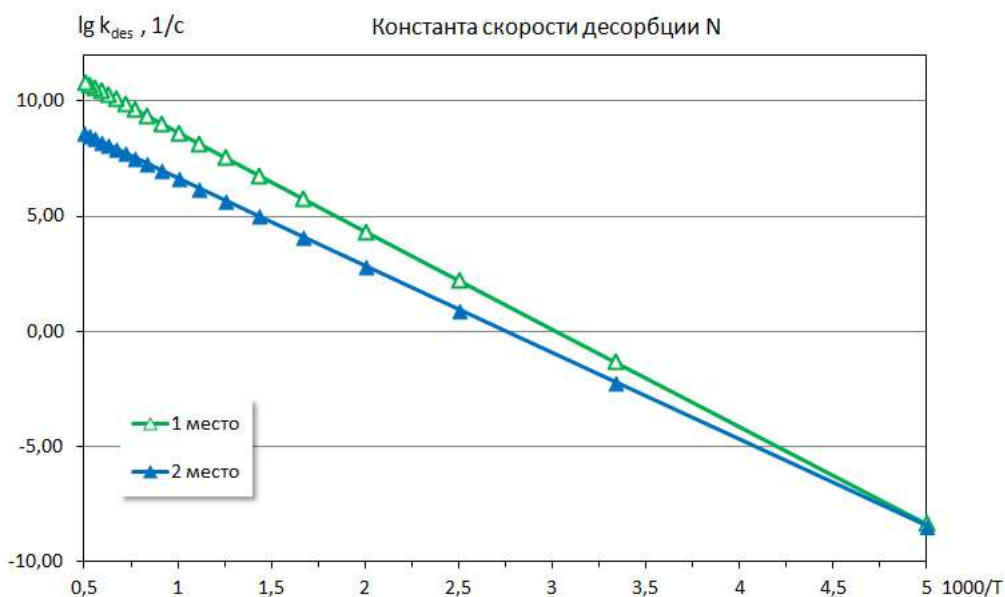


Рис. 5. Зависимость коэффициента скорости десорбции k_{des} атомов азота на поверхности Cu_2O от температуры поверхности для центров адсорбции 1 и 2

Проведенные расчеты показали достаточную близость (разница менее порядка их величины) значений коэффициентов скорости адсорбции на обоих центрах для температуры поверхности выше 250 К. Однако большее значение энергетического барьера адсорбции на первом центре определяет то, что процессы ударной рекомбинации происходят в основном на центрах адсорбции 2-го вида, так как энергия активации ударной рекомбинации на втором центре меньше, чем энергетический барьер адсорбции на первом центре. При приближении к занятому центру адсорбции 1-го вида газофазного атома азота с большей вероятностью произойдут следующие процессы: он займет ближайшее свободное место адсорбции 2-го вида, а если оно занято, то произойдет ударная рекомбинация между подлетающим газофазным атомом и адсорбированным атомом на этом ближайшем центре адсорбции 2-го вида. При этом энергия активации ударной рекомбинации на втором центре адсорбции в пять раз меньше соответствующей энергии для первого центра адсорбции.

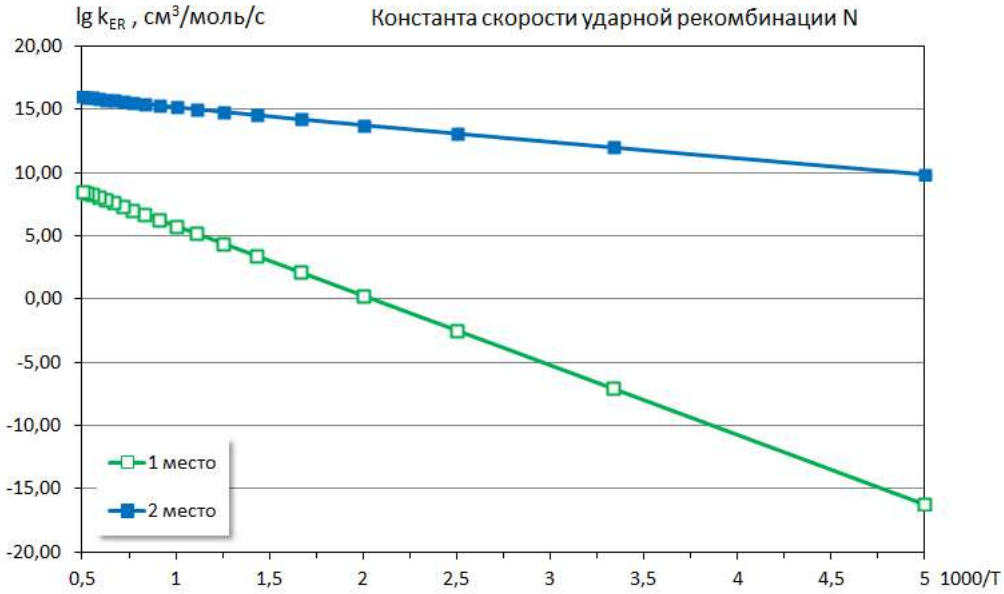


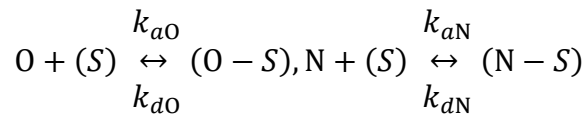
Рис. 6. Зависимость коэффициента скорости ударной рекомбинации k_{er} атомов азота на поверхности Cu_2O от температуры поверхности для центров адсорбции 1 и 2

Отметим, что время пребывания атома в адсорбированном состоянии, определяемое скоростью десорбции, в рассматриваемом диапазоне низких температур для обоих центров адсорбции очень близко. Можно сделать вывод, что взаимодействие азота с поверхностью окиси меди в основном определяется свойствами центров адсорбции второго вида. При расчете взаимодействия атомов кислорода с поверхностью Cu_2O в нашей предыдущей работе [12] получены аналогичные результаты, что позволяет сделать вывод об одинаковом характере механизмов гетерогенной рекомбинации и адсорбции/десорбции на поверхности оксида меди для атомов азота и кислорода. В последующих численных расчетах течения диссоциированного воздуха в плазматроне граничные условия на обтекаемой поверхности меди формировались на основе констант скоростей элементарных стадий для центров адсорбции второго вида.

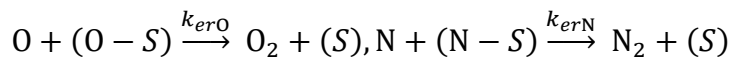
3. Граничные условия на каталитической поверхности для задачи обтекания тела

Рассмотрим следующие систему гетерогенных реакций:

1. Адсорбция/десорбция атомов



2. Реакции ударной рекомбинации (Или – Райдила)



Введем переменные:

y_{O_*}, y_{N_*}, y_S – число адсорбированных атомов кислорода, азота и свободных мест адсорбции $\left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{СМ}^2}\right)$; y_O, y_N – концентрация атомов кислорода и азота $\left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{СМ}^3}\right)$. Концентрации адсорбированных компонент удовлетворяют соотношению

$$y_{O_*} + y_{N_*} + y_S = S_0,$$

где S_0 – число центров адсорбции на единице площади поверхности $\left(\frac{\text{моль}}{\text{см}^2}\right)$.

Выражения для источниковых членов возникновения адсорбированных и газофазных компонент на поверхности, согласно теории действующих поверхностей, $w_i \left(\frac{\text{моль}}{\text{сек}\cdot\text{см}^2}\right)$ будут иметь вид

$$\begin{aligned}w_{O_*} &= k_{aO} \cdot y_O \cdot y_S - k_{dO} \cdot y_{O_*} - k_{erO} \cdot y_O \cdot y_{O_*}, \\w_{N_*} &= k_{aN} \cdot y_N \cdot y_S - k_{dN} \cdot y_{N_*} - k_{erN} \cdot y_N \cdot y_{N_*}, \\w_O &= -k_{aO} \cdot y_O \cdot y_S + k_{dO} \cdot y_{O_*} - k_{erO} \cdot y_O \cdot y_{O_*}, \\w_N &= -k_{aN} \cdot y_N \cdot y_S + k_{dN} \cdot y_{N_*} - k_{er} \cdot y_N \cdot y_{N_*}, \\w_{O_2} &= k_{erO} \cdot y_O \cdot y_{O_*}, \\w_{N_2} &= k_{erN} \cdot y_N \cdot y_{N_*}.\end{aligned}$$

Поскольку в данной постановке не учитывается образование на поверхности гетероядерных молекул (окись азота), то выполняются соотношения

$$w_O = -2w_{O_2}, \quad w_N = -2w_{N_2}$$

Предполагается стационарность процессов возникновения адсорбированных компонент на поверхности, т.е.

$$w_{O_*} = 0, \quad w_{N_*} = 0$$

Отсюда, при учете соотношения $y_S = S_0 - y_{O_*} - y_{N_*}$, можно выразить концентрации адсорбированных компонент через константы скоростей гетерогенных реакций и концентрации газофазных компонент. Далее, подставим их в источниковые члены на поверхности для газофазных компонент

$$\begin{aligned}w_{O_2} &= \frac{k_{erO} \cdot y_O}{1 + \frac{k_{dO} + k_{erO} \cdot y_O}{k_{aO} \cdot y_O} \cdot \left(1 + \frac{k_{aN} \cdot y_N}{k_{dN} + k_{er} \cdot y_N}\right)} \cdot S_0, \\w_{N_2} &= \frac{k_{er} \cdot y_N}{1 + \frac{k_{dN} + k_{er} \cdot y_N}{k_{aN} \cdot y_N} \cdot \left(1 + \frac{k_{aO} \cdot y_O}{k_{dO} + k_{erO} \cdot y_O}\right)} \cdot S_0\end{aligned}$$

Окончательно граничные условия на поверхности запишутся в виде

$$J_{wi} = w_i, \quad i = O, N, O_2, N_2$$

Для идеально ровной поверхности плотность центров адсорбции $S_0 = 5.51 \times 10^{14} \text{ 1/см}^2$. В реальных условиях эксперимента эффективная площадь поверхности существенно превосходит идеальный случай. Поэтому величину плотности центров адсорбции S_0 можно рассматривать как варьируемый параметр, позволяющий получить необходимое совпадение между экспериментальными результатами и численным моделированием.

Замечание. Приведенные выше соотношения показывают, что источниковые члены пропорциональны атомарным газофазным концентрациям (в первой степени) только при условии отсутствия процессов десорбции атомов, т.е. когда $k_{aO} = k_{aN} = 0$, то

$$w_{O_2} = \frac{k_{er}}{1 + \frac{k_{er}}{k_{aO}} \cdot \left(1 + \frac{k_{aN}}{k_{erN}}\right)} \cdot y_O \cdot S_0,$$

$$w_{N_2} = \frac{k_{erN}}{1 + \frac{k_{erN}}{k_{aN}} \cdot \left(1 + \frac{k_{aO}}{k_{erO}}\right)} \cdot y_N \cdot S_0.$$

Введем в рассмотрение, следуя Гуларду [13], эффективные коэффициенты каталитической активности кислорода и азота k_{wO}, k_{wN} $\left(\frac{см}{сек}\right)$

$$k_{wO} = -\frac{w_O}{y_O}, k_{wN} = -\frac{w_N}{y_N}$$

При низких температурах поверхности, когда практически отсутствуют процессы десорбции и поверхностной диффузии адсорбированных атомов, эти коэффициенты действительно являются функцией только констант скоростей гетерогенных реакций и плотности центров адсорбции и не зависят от газофазных концентраций

$$k_{wO} = \frac{2 \cdot k_{erO}}{1 + \frac{k_{erO}}{k_{aO}} \cdot \left(1 + \frac{k_{aN}}{k_{erN}}\right)} \cdot S_0, k_{wN} = \frac{2 \cdot k_{erN}}{1 + \frac{k_{erN}}{k_{aN}} \cdot \left(1 + \frac{k_{aO}}{k_{erO}}\right)} \cdot S_0$$

В литературе [14] часто используется безразмерный аналог эффективного коэффициента каталитической активности γ_i , определяемый по двум различным соотношениям

$$k_{wi} = \gamma_i \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_i}}, k_{wi} = \frac{2\gamma_i}{2 - \gamma_i} \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_i}}, i = O, N,$$

где k – постоянная Больцмана, m_i – молекулярный вес компоненты.

Хотя этот параметр не имеет физического смысла "вероятности гетерогенной рекомбинации" [15], он очень удобен и эффективен при постановке граничных условий на поверхности при численном расчете теплообмена в задачах обтекания диссоциированным газом твердых тел.

4. Численное моделирование течения в ВЧ-плазмотроне

Для апробации нового подхода при постановки граничных условий на поверхности обтекаемых тел для условий экспериментов на ВЧ-плазмотроне ВГУ-4 в рамках уравнений Навье-Стокса численно решалась задача обтекания водоохлаждаемой цилиндрической медной модели диаметром 20 мм со сферической носовой частью недорасширенными сверхзвуковыми струями высокоэнтальпийного воздуха, истекающими из водоохлаждаемых конических сопел с диаметрами выходных сечений 40 и 50 мм при следующих параметрах: давлении в затопленном пространстве 8.5 гПа, расходе воздуха 3.6 г/с, мощности ВЧ-генератора плазмотрона по анодному питанию $N_{ap} = 64$ кВт, температуре поверхности модели $T_w = 313$ К [4].

В расчетах применялась технология, основанная на комплексе программ численного интегрирования методом конечного объема уравнений Навье – Стокса [16,17] и специальных программ-генераторов, взаимодействующих с базами данных по термодинамическим и переносным свойствам индивидуальных газовых веществ. При численном моделировании учитывались 11 нейтральных и ионизованных компонентов смеси воздушной плазмы: O, N, O₂, N₂, NO, O⁺, N⁺, NO⁺, O₂⁺, N₂⁺ и e⁻. Термодинамические и термохимические данные для рассматриваемых компонентов брались из [18]. Числовые значения констант химических реакций, протекающих в высокотемпературной воздушной смеси, заимствованы из [19–22]. Транспортная модель необходима для вычисления вязких потоков массы компонентов, импульса и энергии в многокомпонентном газе. Молярные диффузионные потоки определялись из соотношений Стефана – Максвелла для частично ионизованной смеси газа с использова-

нием условий квазинейтральности смеси [23]. Термодиффузией пренебрегалось. Для вычисления коэффициентов вязкости и теплопроводности газовой смеси использовались приближенные формулы Уилки – Васильевой [24].

Индуктор при расчетах переменного электрического поля в плазмотроне заменялся пятью бесконечно тонкими кольцевыми витками. Расчет высокочастотного вихревого электрического поля выполнялся на основе локально одномерного приближения, так как изменение электрического поля в осевом направлении пренебрежимо мало по сравнению с его изменением в радиальном направлении. При совместном расчете течения воздушной плазмы и электромагнитного поля в разрядном канале плазмотрона в качестве определяющего параметра задавалась также мощность N_{pl} , вкладываемая в разряд, а соответствующий ток в индукторе определялся в процессе решения. Значение N_{pl} , в свою очередь, определялось с помощью калориметрических измерений выносимой мощности из разрядного канала плазмотрона: $N_{pl} = N_{ap} * eff(N_{ap})$. Полная постановка электромагнитной части задачи приведена в [25].

5. Обсуждение результатов

В экспериментальных исследованиях на плазмотронах основной измеряемой величиной является осредненный по поверхности тепловой поток к датчикам на обтекаемой модели. Для моделирования тепловой нагрузки была проведена серия расчетов с различным параметром S_0 в диапазоне $5.51E14 \div 5.51E15$ $1/cm^2$, результаты которых для сопла диаметром 40 мм приведены в табл. 2, где q_w – средняя плотность теплового потока к поверхности сферического датчика, P_w – осредненное давление на поверхности датчика, γ_O, γ_N – параметры, определяемые по формуле

$$\gamma_i = \frac{2k_{wi}}{k_{wi} + 2\sqrt{\frac{kT}{2\pi m_i}}} \quad i = O, N$$

Таблица 2

Данные для сопла с выходным сечением $D_s = 40$ мм (эксперимент: $q_w = 587$ Вт/см²)

| S_0 | q_w , Вт/см ² | P_w , Па | γ_O | γ_N |
|---------------|----------------------------|--------------|---------------|--------------|
| 5.51e15 | 720.71 | 32.04 | 0.03276 | 0.5221 |
| 2.0 e15 | 641.77 | 32.05 | 0.01202 | 0.2273 |
| 1.5e15 | 612.65 | 32.047 | 0.00902 | 0.1754 |
| 1.2e15 | 587.54 | 32.05 | 0.0073 | 0.144 |
| 1.0e15 | 566.27 | 32.05 | 0.006026 | 0.1205 |
| 5.51e14 | 489.98 | 32.06 | 0.003325 | 0.0682 |

На рис. 7 и 8 показаны зависимости плотности теплового потока q_w и параметров γ_O, γ_N от плотности мест адсорбции S_0 . Как видно из рис. 7, рассчитанная плотность теплового потока монотонно возрастает на всем диапазоне изменений S_0 и наиболее близка к экспериментальному значению при $S_0 = 1.2e15$. Параметры γ_O, γ_N демонстрируют линейную зависимость от плотности мест адсорбции S_0 , при этом на всем диапазоне S_0 значение γ_N более чем на порядок превосходит соответствующее значение γ_O (рис. 8).

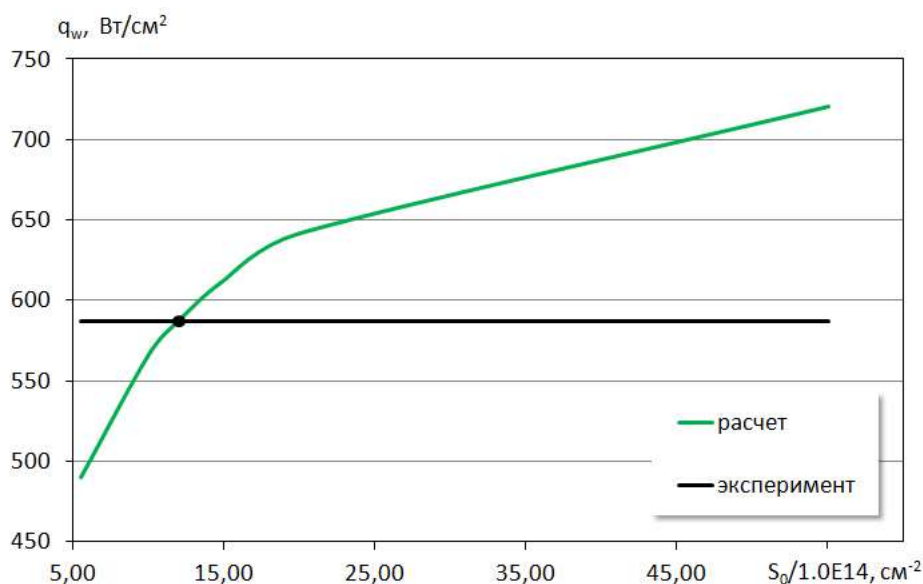


Рис. 7. Плотность теплового потока к поверхности сферы в зависимости от плотности центров адсорбции для сопла 40 мм

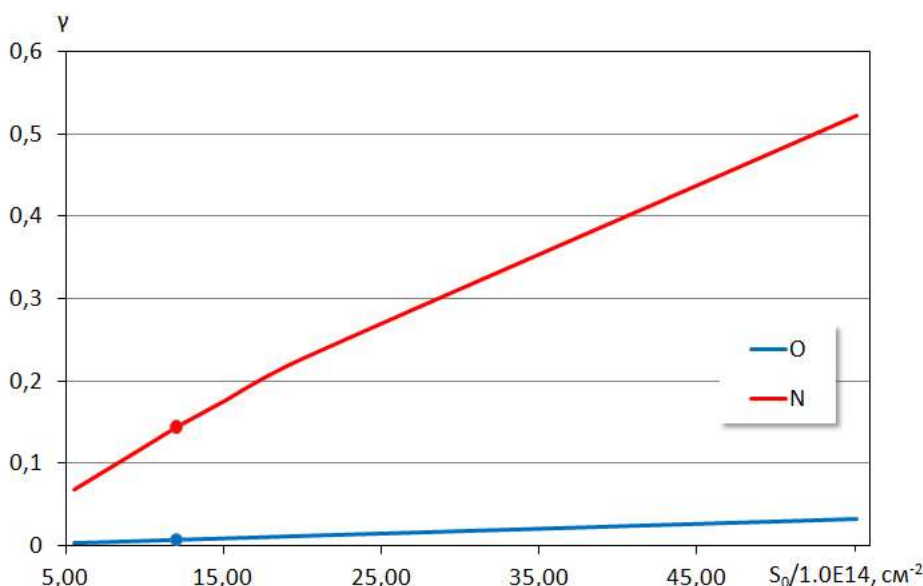


Рис. 8. Зависимость параметра γ для кислорода и азота от плотности центров адсорбции для сопла 40 мм

Аналогичные расчеты проведены для сопла 50 мм, которые показали, что наилучшее совпадение с экспериментальными данными по средней плотности теплового потока к медному датчику достигается в этом случае при $S_0 = 1.5e15$ (табл. 3 расчет № 4). Для найденного значения S_0 , величины параметров γ_O и γ_N соответственно равны 0.00913 и 0.177. В табл. 3 также представлены результаты расчетов для модели катализа с фиксированными γ_O, γ_N в которых эффективный коэффициент каталитической активности вычислялся по формуле

$$k_{wi} = \frac{2\gamma_i}{2 - \gamma_i} \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_i}}, i = O, N$$

Расчет 1 отвечает некаталитическим граничным условиям ($\gamma_O = \gamma_N = 0.0$); 2 – идеально каталитическим граничным условиям ($\gamma_O = \gamma_N = 1.0$); 3 – фиксированным параметрам $\gamma_O = \gamma_N = 0.1$ найденным в работе [4] при моделировании тепловой нагрузки на исследуемый

датчик; 4' – модель с фиксированными параметрами ($\gamma_{\text{O}} = 0.00913$, $\gamma_{\text{N}} = 0.177$), найденными при использовании предлагаемой постадийной модели гетерогенного катализа в расчете 4. Некаталитические граничные условия занижают более чем в два раза среднюю плотность теплового потока, измеренную в эксперименте, в то время как тепловой поток, полученный для идеально каталитических граничных условий, почти на 40 % превосходит это значение. Средняя плотность теплового потока в расчете 3 ожидаемо хорошо согласуется с экспериментальной величиной. Расчет 4' практически полностью совпадает с расчетом 4 поскольку для условий эксперимента ($T_w = 313$ К) эффективный коэффициент каталитической активности, получаемый в расчете 4, чрезвычайно слабо зависит от газофазных концентраций и граничные условия в расчетах 4 и 4' очень близки.

Таблица 3

Данные для сопла с выходным сечением $D_s = 50$ мм (эксперимент: $q_w = 495$ Вт/см²)

| № расчета | $\gamma_{\text{O}}, \gamma_{\text{N}}, S_0$ | q_w , Вт/см ² | P_w , Па |
|-----------|---|----------------------------|--------------|
| 1 | $\gamma_{\text{O}} = 0.0$ $\gamma_{\text{N}} = 0.0$ | 212.09 | 25.65 |
| 2 | $\gamma_{\text{O}} = 1.0$ $\gamma_{\text{N}} = 1.0$ | 683.56 | 25.65 |
| 3 | $\gamma_{\text{O}} = 0.1$ $\gamma_{\text{N}} = 0.1$ | 504.53 | 25.65 |
| 4 | $S_0 = 1.5 \text{ e}15$ $\gamma_{\text{O}} = 0.00913$ $\gamma_{\text{N}} = 0.177$ | 498.78 | 25.65 |
| 4' | $\gamma_{\text{O}} = 0.00913$ $\gamma_{\text{N}} = 0.177$ | 499.54 | 25.65 |

Распределения газофазных массовых концентраций компонентов смеси вдоль поверхности сферического датчика для сопла $D_s = 50$ мм для разных моделей гетерогенного катализа приведены на рис. 9 (а–д). Номера кривых на рисунках соответствуют номерам расчетов из табл. 3. Поскольку результаты расчета 4' совпадают с большой точностью с результатами расчета 4, они не приведены на графиках. Идеально каталитические и некаталитические граничные условия задают диапазон изменений газофазных концентраций (кривые 1 и 2) при этих условиях. Слабая зависимость концентраций по обводу датчика обусловлена низкой температурой поверхности, поддерживаемой в эксперименте. Несмотря на то, что в расчете 3 получено хорошее согласие по средней плотности теплового потока с экспериментальным значением, величины концентраций газофазных компонент в этой модели существенно отличаются от результатов расчетов 4, 4'. Максимальное расхождение между расчетами 3 и 4 наблюдается для концентраций O и O₂, что обусловлено сильным расхождением в величинах параметров γ_{O} в этих расчетах. Еще раз отметим, что параметры γ_{O} и γ_{N} в расчете 4 являются не определяющими параметрами, а результатами численного расчета с использованием граничных условий, полученных на основе модели постадийного гетерогенного катализа.

5. Заключение

В работе предложена постадийная модель гетерогенной кинетики взаимодействия диссоциированного воздуха с поверхностью меди на основе методов квантовой механики и тео-

рии переходного состояния. Для расчета констант скоростей гетерогенных реакций (адсорбция/десорбция, ударная рекомбинация) использовался кластерный подход. Рассмотрено два места адсорбции. Показано, что высокая степень каталитичности меди определяется свойствами центра адсорбции второго вида.

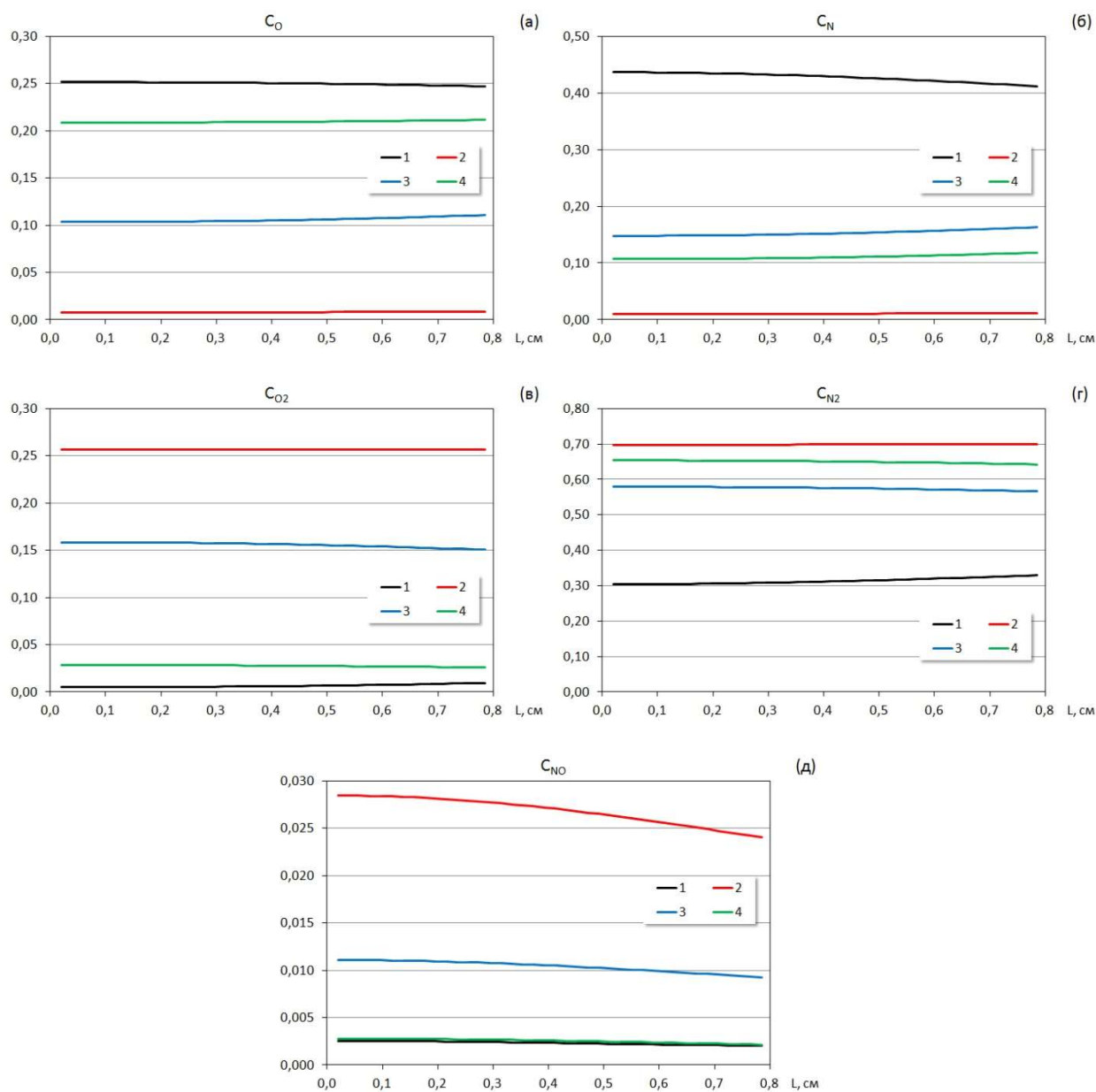


Рис. 9. Распределения газофазных массовых концентраций компонентов смеси вдоль поверхности сферического датчика для сопла 50 мм, номера кривых на рисунках соответствуют номерам расчетов из табл. 3

Для условий экспериментов на индукционном ВЧ-плазмотроне ВГУ-4 (ИПМех РАН) по теплообмену медной водоохлаждаемой цилиндрической модели со сферической носовой частью в недорасширенных сверхзвуковых струях высокоэнтальпийного воздуха выполнено численное моделирование ее обтекания в рамках уравнений Навье – Стокса многокомпонентным неравновесно-диссоциированным воздухом с учетом химических реакций в потоке и на холодной поверхности. Проведено сравнение численных решений по химическому составу газа и по тепловым потокам на поверхности полусферического датчика для различных граничных условий на поверхности.

Предложенная в работе модель катализа при низких температурах поверхности, отвечающих условиям эксперимента в плазматроне ($T_w = 313$ К) приводит к граничным условиям, совпадающим с большой степенью точности с моделью Гуларда, в которой эффективный коэффициент каталитической активности зависит только от температуры поверхности и не зависит от газофазных концентраций. Это обстоятельство позволяет использовать модель Гуларда с параметрами γ_O, γ_N , найденными в расчетах с использованием постадийной кинетики, для описания как теплового потока, так и химического состава ударного слоя.

Показано, что варьированием физически ясного и обоснованного параметра S_0 можно добиться хорошего согласия расчетных значений по тепловому потоку с экспериментальными данными.

Литература

1. Gordeev A.N., Kolesnikov A.F., Yakushin M.I. An Induction Plasma Application to “Buran’s” Heat Protection Tiles Ground Tests // *SAMPE J.* 1992. Vol. 28, № 3. Pp. 29–33.
2. Гордеев А.Н., Колесников А.Ф., Сахаров В.И. Течение и теплообмен в недорасширенных струях индукционного плазматрона // *Известия РАН Механика жидкости и газа РАН. МЖГ.* 2011. № 4. Pp. 130–142.
3. Колесников А.Ф., Гордеев А.Н., Сахаров В.И. Теплообмен в недорасширенных неравновесных струях углекислого газа: эксперимент на индукционном плазматроне и экстраполяция на условия входа в атмосферу Марса // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике.* 2014. Vol. 15, № 4. <http://chemphys.edu.ru/issues/2014-15-4/articles/238/>
4. Галкин С.С., Колесников А.Ф., Сахаров В.И., Чаплыгин А.В. Исследование влияния формы модели на конвективные тепловые потоки к холодной каталитической поверхности в сверхзвуковых струях диссоциированного воздуха в ВЧ-плазматроне // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике.* 2021. Т.22, вып. 3. <http://chemphys.edu.ru/issues/2021-22-3/articles/941/>
5. Уманский С.Я. Теория элементарного акта химического превращения в газе. Москва: Изд-во МГУ, 2000. 287 p.
6. Chorkendorff I., Niemantsverdriet J.W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, 3rd Edition. Third. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany, 2017. 524 p.
7. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // *Phys. Rev. A.* 1988. Vol. 38, № 6. Pp. 3098–3100.
8. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B.* 1988. Vol. 37, № 2. Pp. 785–789.
9. Hariharan P.C., Pople J.A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies // *Theor. Chim. Acta.* 1973. Vol. 28, № 3. Pp. 213–222.
10. Frisch M.J. et al. *Gaussian 09* // Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2009.
11. Glasstone S., Laidler K.J., Eyring H. *The theory of rate processes* // McGraw-Hill. New York, 1941. 611 p.
12. Kovalev V.L., Kroupnov A.A., Vetchinkin A.S. Quantum mechanics calculation of catalytic properties of a copper sensor for prediction of flow characteristics in plasmatron // *Acta Astronaut.* 2015. Vol. 117. Pp. 408–413.
13. Goulard R. On Catalytic Recombination Rates in Hypersonic Stagnation Heat Transfer // *J. Jet Propuls.* 1958. Vol. 28, № 11. Pp. 737–745.
14. Ковалев В.Л. Гетерогенные каталитические процессы в аэротермодинамике. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2002. 224 p.
15. Kroupnov A.A., Pogosbekian M.J. Interaction of dissociated air with the surface of β -cristobalite material // *Acta Astronaut.* 2023. Vol. 203. Pp. 454–468.
16. Afonina N.E., Gromov V.G., Sakharov V.I. HIGHTEMP technique of high temperature gas flows numerical simulations // *Proc. 5th Europ. Symp. on Aerothermodyn. Spase Vehicles.* Cologne, 2004.

Рр. 323–328.

17. Сахаров В.И. Численное моделирование термически и химически неравновесных течений и теплообмена в недорасширенных струях индукционного плазмоторона // Известия РАН Механика жидкости и газа РАН МЖГ. 2007. № 6. Рр. 157–168.
18. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. 3rd ed. Москва: Наука, 1978.
19. Ибрагимова Л.Б., Смехов Г.Д., Шаталов О.П. Константы скорости диссоциации двух-атомных молекул в термически равновесных условиях // Известия РАН Механика жидкости и газа РАН МЖГ. 1999. № 1. Рр. 181–186.
20. Losev S.A., Makarov V.N., Pogosbekyan M.Y. Model of the physico-chemical kinetics behind the front of a very intense shock wave in air // Fluid Dyn. 1995. Vol. 30, № 2. P. 299–309.
21. Park C. et al. Review of chemical-kinetic problems of future NASA missions. II - Mars entries // J. Thermophys. Heat Transf. 1994. Vol. 8, № 1. Рр. 9–23.
22. Losev S., Makarov V., Nikolsky V. Thermochemical nonequilibrium kinetic models in strong shock waves on air // 6th Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference. Reston, Virigina: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1994.
23. Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B. The Molecular Theory of Gases and Liquids. New York: John Willey and Sons, 1954. 1219 p.
24. Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. The Properties of Gases and Liquids. New York: McGraw-Hil, 1977. 688 p.
25. Васильевский С.А. Колесников А.Ф. Численное моделирование течений равновесной индукционной плазмы в цилиндрическом канале плазмоторона // Известия РАН Механика жидкости и газа РАН. Механика жидкости и газа. 2000. № 5. Рр. 164–173.

References

1. Gordeev A.N., Kolesnikov A.F., Yakushin M.I., An Induction Plasma Application to “Buran’s” Heat Protection Tiles Ground Tests, *SAMPE J.*, 1992, vol. 28, no. 3, pp. 29–33.
2. Gordeev A.N., Kolesnikov A.F., Sakharov V.I., Flow and heat transfer in underexpanded nonequilibrium jets of an induction plasmatron, *Fluid Dynamics*, 2011, vol. 46, pp. 623–633. <https://doi.org/10.1134/S0015462811040120>
3. Kolesnikov A.F., Gordeev A.N., Sakharov V.I., Heat transfer in under-expanded nonequilibrium carbon dioxide jets: experiment on rf-plasmatron and extrapolation to Mars entry conditions, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2014, vol. 15, no. 4. [in Russian]. <http://chemphys.edu.ru/issues/2014-15-4/articles/238/>
4. Galkin S.S., Kolesnikov A.F., Sakharov V.I., Chaplygin A.V., Investigation of Influence of Model Geometry on Convective Heat Transfer to Cold Catalytic Surface in Supersonic Dissociated Air Flows in HF-Plasmatron, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2021, vol. 22, no. 3. <http://chemphys.edu.ru/issues/2021-22-3/articles/941/>. [in Russian]. <http://doi.org/10.33257/PhChGD.22.3.941>
5. Umansky S.Ya., *Theory of the elementary act of chemical transformation in a gas*, Moscow: Moscow State University Publishing House, 2000. 287 p. [in Russian].
6. Chorkendorff I., Niemantsverdriet J.W., *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, 3rd Edition, Third. WILEY-VCH VerlagGmbH&Co.KGaA, Boschstr. 12, 69469Weinheim, Germany, 2017. 524 p.
7. Becke A.D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A.*, 1988, vol. 38, no. 6, pp. 3098–3100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
8. Lee C., Yang W., Parr R.G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B.*, 1988, vol. 37, no. 2, pp. 785–789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>

9. Hariharan P.C., Pople J.A., The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies, *Theor. Chim. Acta*, 1973, vol. 28, no 3, pp. 213–222. DOI:10.1007/BF00533485
10. Frisch M.J., et al., *Gaussian 09*, Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2009.
11. Glasstone S., Laidler K.J., Eyring H., *The theory of rate processes*, McGraw-Hill. New York, 1941. 611 p.
12. Kovalev V.L., Kroupnov A.A., Vetchinkin A.S., Quantum mechanics calculation of catalytic properties of a copper sensor for prediction of flow characteristics in plasmatron, *Acta Astronaut*, 2015, vol. 117. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2015.09.010>
13. Goulard R., On Catalytic Recombination Rates in Hypersonic Stagnation Heat Transfer, *J. Jet Propuls.*, 1958, vol. 28, no. 11, pp. 737–745. <https://doi.org/10.2514/8.7444>
14. Kovalev V.L., *Heterogeneous catalytic processes in aerothermodynamics*, Moscow: FIZMATLIT, 2002, 224 p. [in Russian].
15. Kroupnov A.A., Pogosbekian M.J., Interaction of dissociated air with the surface of β -cristobalite material, *Acta Astronaut.*, 2023, vol. 203, pp. 454–468. DOI: 10.1016/j.actaastro.2022.12.027
16. Afonina N.E., Gromov V.G., Sakharov V.I., HIGHTEMP technique of high temperature gas flows numerical simulations, Proc. 5th Europ. Symp. on Aerothermodyn. Spase Vehicles. Cologne, 2004, pp. 323–328.
17. Sakharov V.I., Numerical simulation of thermally and chemically nonequilibrium flows and heat transfer in underexpanded induction plasmatron jets, *Fluid Dynamics*, vol. 42, pp. 1007–1016. <https://doi.org/10.1134/S0015462807060166>
18. Gurvich L.V., Veits I.V., Medvedev V.A., *Thermodynamic properties of individual substances*. 3rd ed., Moscow: Nauka, 1978. [in Russian].
19. Ibragimova, L.B., Smekhov, G.D. & Shatalov, O.P. Dissociation rate constants of diatomic molecules under thermal equilibrium conditions., *Fluid Dynamics*, 1999, vol. 34, pp. 153–157. <https://doi.org/10.1007/BF02698767>
20. Losev S.A., Makarov V.N., Pogosbekyan M.Y., Model of the physico-chemical kinetics behind the front of a very intense shock wave in air, *Fluid Dynamics*, 1995, vol. 30, no. 2, pp. 299–309. <https://doi.org/10.1007/BF02029844>
21. Park C., et al., Review of chemical-kinetic problems of future NASA missions. II - Mars entries, *J. Thermophys. Heat Transf.*, 1994, vol. 8, no. 1, pp. 9–23. <https://doi.org/10.2514/3.496>
22. Losev S., Makarov V., Nikolsky V., Thermochemical nonequilibrium kinetic models in strong shock waves on air, 6th Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference. Reston, Virginia: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1994.
23. Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B., *The Molecular Theory of Gases and Liquids*, New York: John Willey and Sons, 1954. 1219 p.
24. Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K., *The Properties of Gases and Liquids*, New York: McGraw-Hil, 1977. 688 p.
25. Vasil'evskii S.A., Kolesnikov A.F., Numerical Simulation of Equilibrium Induction Plasma Flows in a Cylindrical Plasmatron Channel. *Fluid Dynamics*, 2000, vol. 35, pp. 769–777. <https://doi.org/10.1023/A:1026659419493>

Статья поступила в редакцию 12 июля 2023 г.