

УДК 539.196:541.127:533.6.011.8

НОВЫЕ МОДЕЛИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА ДЛЯ ЧИСЛЕННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕЧЕНИЙ И ТЕПЛООБМЕНА В ИНДУКЦИОННОМ ВЧ-ПЛАЗМОТРОНЕ

© 2024 г. А. А. Крупнов*, М. Ю. Погосбекян**, В. И. Сахаров***

МГУ им. М.В.Ломоносова, Научно-исследовательский институт механики, Москва, Россия

**e-mail:kroupnov@imec.msu.ru*

***e-mail:pogosebekian@imec.msu.ru*

****e-mail:sakharov@imec.msu.ru*

Поступила в редакцию 21.05.2024 г.

После доработки 11.06.2024 г.

Принята к публикации 11.06.2024 г.

С использованием постадийной гетерогенной кинетики взаимодействия диссоциированного воздуха с поверхностями β -кristобалита и меди выполнено численное моделирование обтекания водоохлаждаемой цилиндрической модели в недорасширенных сверхзвуковых струях высокоэнтальпийного воздуха в рамках уравнений Навье—Стокса многокомпонентным неравновесно-диссоциированным воздухом с учетом химических реакций в потоке для условий экспериментов по теплообмену на индукционном ВЧ-плазмотроне ВГУ-4 (ИПМех РАН). Проведено сравнение численных решений по химическому составу газа и по тепловым потокам к поверхности датчиков для различных моделей катализа. Показан вклад процессов диффузии и теплопроводности в тепловой поток к поверхности для различных режимов взаимодействия газа с материалом поверхности. Определена зависимость характеристик течения (химического состава газа на поверхности, степени заполнения поверхности, теплового потока к поверхности) от плотности мест адсорбции, изменение которой позволяет описать весь диапазон граничных условий — от некаталитических до идеально каталитических.

Ключевые слова: диссоциированный воздух, гетерогенный катализ, теплообмен, ВЧ-плазмотрон, β -кristобалит, медь, плотность мест адсорбции.

DOI: 10.31857/S1024708424050138 **EDN:** NQFISX

Индукционные ВЧ-плазмотроны 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]. Преимущества ВЧ-плазмотронов 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 высокоэнтальпийных 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 [2–5]. Для диагностики течений в экспериментах применяются как металлические датчики, так и различных теплозащитных материалов. От степени каталитической активности материала датчиков существенно зависят химический состав потока в пристеночном слое и измеряемые величины тепловых потоков к поверхностям.

На ВЧ-плазмотроне ВГУ-4 экспериментально и численно 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 при-

туплением носовой части [6]. При численном расчете течения в плазматроне около модели необходимо задавать граничные условия на обтекаемой поверхности, которые должны учитывать реальное взаимодействие диссоциированного воздуха с ее материалом, что позволяет произвести более точную калибровку измерительной аппаратуры. Ранее [2–5] расчеты течения в плазматроне проводились только на основе феноменологических моделей с использованием эффективного коэффициента каталитической активности. В данной работе впервые для описания взаимодействия газового потока в плазматроне с материалом поверхности теплового датчика рассмотрена детальная поэтапная модель гетерогенного катализа.

При численном моделировании обтекания твердых тел потоком химически реагирующей смесью газов необходимо, помимо всего прочего, выставлять граничные условия на обтекаемой поверхности для уравнений диффузии компонент, описывающих химический состав набегающего потока. Эти граничные условия, помимо чисто математических целей, должны описывать процессы взаимодействия атомов и молекул газовой фазы с материалом, формирующим поверхность твердого тела, и задавать связь между параметрами, входящими в уравнения диффузии — концентрации и диффузионные потоки компонент. В настоящее время существует несколько подходов [7] к описанию гетерогенных химических процессов: мультиплетная теория катализа, теория активных ансамблей, электронная теория катализа. Мультиплетная теория связывает активность катализатора не с отдельными поверхностными атомами на вершинах или ребрах кристалла, а с геометрически упорядоченными группами атомов на его гранях — мультиплетами (кластерами), что облегчает численное моделирование гетерогенных процессов на основе квантовой механики и молекулярной динамики. Для определения конкретных выражений констант скоростей гетерогенных реакций, протекающих между адсорбированными на поверхности компонентами, используется аналог классического кинетического закона действующих масс — закон действующих поверхностей [8], согласно которому скорость элементарной химической реакции, протекающей на поверхности твердого тела, пропорциональна поверхностным концентрациям реагирующих частиц в степенях, которые соответствуют молекулярности реакции по этим частицам. Использование этих подходов позволило авторам получить константы скоростей гетерогенного взаимодействия диссоциированного воздуха с различными материалами поверхности [9–11]. Хотя в работе рассматривается эксперимент в плазматроне с датчиком из кварца (β -кристаллита), численное моделирование течения было проведено в рамках одной системы гетерогенных каталитических реакций для различных материалов поверхности (β -кристаллита, оксид меди) с целью оценки влияния параметров моделей на характеристики течения и конвективный тепловой поток к обтекаемой поверхности. Модели катализа, основанные на кластерном подходе, определяются двумя составными частями — набором констант скоростей гетерогенных реакций и величиной плотности мест адсорбции. Константы скоростей реакций вычисляются на основе квантово-механического моделирования взаимодействия газофазных атомов и молекул с кластером, передающим стехиометрию и валентное состояние поверхностных атомов. Плотность мест адсорбции определяет число активных центров на поверхности единичной площади. Однако реальная поверхность теплозащитного материала никогда не соответствует плоскости сечения идеальной кристаллической решетки, а представляет собой совокупность наночастиц, эффективная совокупная площадь стенок которых может на два-три порядка превышать внешнюю геометрическую поверхность твердых частиц [7]. Для идеального сечения плотность мест адсорбции является обратной величиной к площади места адсорбции, точно определяемой геометрией кластера. Оценочное значение реальной плотности мест адсорбции можно получить в дорогостоящих исследованиях поверхности материала с использованием современных сканирующих электронных микроскопов. Наиболее доступным способом является сравнение численных расчетов с экспериментальными значениями по тепловым потокам и концентрациям газофазных компонент в приповерхностном слое. Но в настоящий момент измерения концентраций с достаточной точностью на необходимом удалении от стенки не представляется возможным. Это повышает требования к точности экспериментальных измерений конвективных тепловых потоков к поверхности исследуемого материала. В работе проводится численный расчет течения в плазматроне в широком диапазоне изменения плотности мест адсорбции для наборов констант скоростей гетерогенных реакций для кварца и меди. Также большое внимание уделено возможности описания в рамках одного набора констант скоростей элементарных стадий при варьировании плотности мест адсорбции всего диапазона граничных условий на поверхности — от некаталитических к условиям с конечной каталитичностью и далее до идеально каталитических.

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ОБТЕКАНИЯ ТЕЛА 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 цилиндрической водоохлаждаемой модели диаметром 20 мм с плоским притуплением носовой части недорасширенными сверхзвуковыми струями высокоэнтальпийного воздуха, истекающими из водоохлаждаемого конического сопла с диаметрами выходного сечения 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 $T_w = 849$ К [12]. Схема расчетной области приведена на рис.1, где в качестве иллюстрации показано полученное в расчетах распределение локального числа Маха.

В расчетах применялась технология, основанная на комплексе программ численного интегрирования методом конечного объема уравнений Навье—Стокса [13, 14] 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 [15]. Числовые значения констант химических реакций, протекающих в высокотемпературной воздушной смеси, заимствованы из [16–19]. 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 использованием условий квазинейтральности смеси [20]. Термодиффузией пренебрегалось. Для вычисления коэффициентов вязкости и теплопроводности газовой смеси использовались приближенные формулы Уилки—Васильевой [21].

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. Расчетное значение N_{pl} определяется как интеграл от джоулева тепловыделения по всей расчетной области. Экспериментальное значение N_{pl} определяется как $N_{pl} = eff(N_{ap}) \cdot N_{ap}$, где N_{ap} — мощность по анодному питанию, определяемая экспериментально

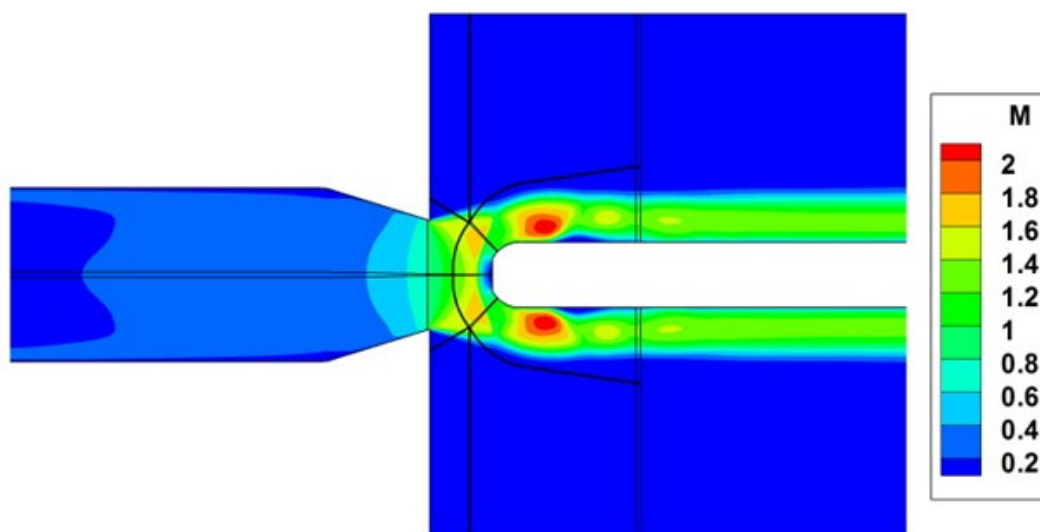


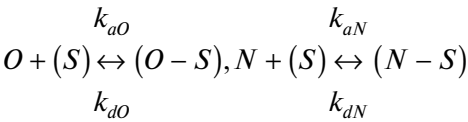
Рис. 1. Расчетная область при численном моделировании течения в плазмотроне ВГУ-4 при обтекании модели с плоским датчиком. Показано распределение локального числа маха М.

для конкретного режима работы плазмотрона, функция $eff(N_{ap})$ — к.п.д. плазмотрона, который был определен ранее с помощью ряда специальных экспериментов как функция мощности N_{ap} [2–5]. Описание электромагнитной части задачи приведено в [22]. Полная математическая постановка задачи течения в плазмотроне эквивалентна ранее используемой в расчетах авторов [2–5], за исключением граничных условий на поверхности теплового датчика.

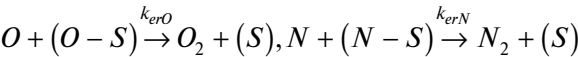
2. ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ
В ЗАДАЧЕ ОБТЕКАНИЯ ТЕЛА

Поскольку при исследовании течения около датчиков в плазматроне происходит интенсивное охлаждение поверхности, модели гетерогенного катализа, используемые в численных расчетах, должны описывать взаимодействие диссоциированного газа с материалом поверхности в диапазоне невысоких температур 300–900 К. При таких температурах поверхности практически не происходит поверхностной диффузии адсорбированных атомов и, как следствие, ассоциативная рекомбинация (механизм Ленгмюра—Хиншельвуда) не идет. Поэтому в моделях взаимодействия кислорода и азота с рассматриваемыми поверхностями учитывались процессы адсорбции/десорбции и ударная рекомбинация (механизм Или—Ридила)

1. Адсорбция/десорбция атомов



2. Реакции ударной рекомбинации (Или—Ридила)



В работе использовались константы скоростей элементарных стадий для взаимодействия атомов азота и кислорода с поверхностями β-кristобалита и меди, полученные ранее [9, 11], которые приведены в табл. 1.

Таблица 1. Константы скоростей реакций взаимодействия атомов кислорода и азота с поверхностями β-кristобалита и меди в обобщенной форме Аррениуса $k(T) = AT^n \exp(-E_a / R_a / T)$.

Реакция	SiO ₂			Cu ₂ O		
	A	n	E _a , эВ	A	n	E _a , эВ
Адсорбция, [см ³ /моль/с]						
$O + (S) \rightarrow (O - S)$	3.015·10 ⁷	1.473	0.0030	1.46·10 ¹³	0.1	0.049
$N + (S) \rightarrow (N - S)$	2.352·10 ⁷	1.462	0.0043	2.35·10 ¹⁴	0.05	0.032
Десорбция, [1/с]						
$(O - S) \rightarrow O + (S)$	1.249·10 ¹⁰	0.034	2.5316	2.1·10 ⁹	0.4	1.28
$(N - S) \rightarrow N + (S)$	1.548·10 ¹⁰	0.024	1.7410	3.1·10 ⁹	0.3	0.74
Ударная рекомбинация, [см ³ /моль/с]						
$O + (O - S) \rightarrow O_2 + (S)$	1.657·10 ⁹	0.929	0.0143	1.08·10 ¹⁷	0.5	0.47
$N + (N - S) \rightarrow N_2 + (S)$	7.506·10 ⁷	1.489	0.0013	2.2·10 ¹⁴	0.7	0.24

На рис. 2–4 приведено сравнение констант скоростей реакций адсорбции, десорбции и ударной рекомбинации для рассматриваемых материалов. Вертикальная пунктирная линия на рисунках ниже

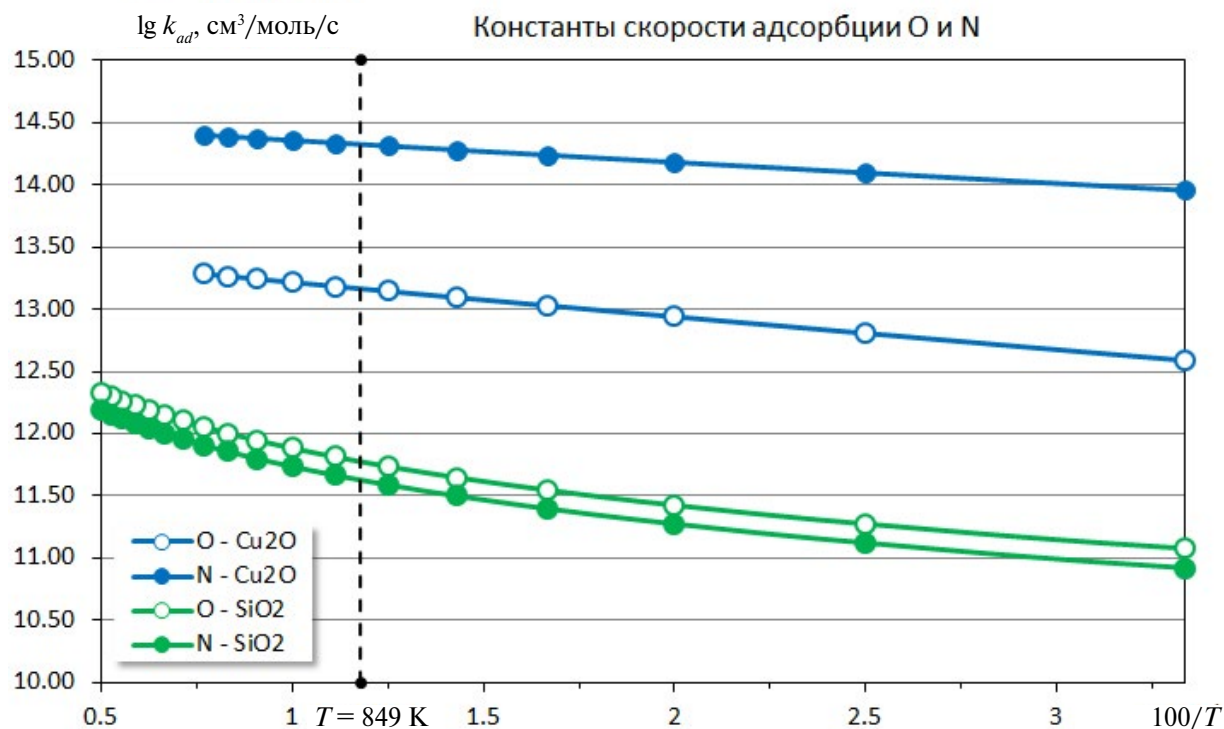


Рис. 2. Зависимость коэффициента скорости адсорбции k_{ad} атомов азота и кислорода на поверхностях Cu₂O и SiO₂ от температуры поверхности.

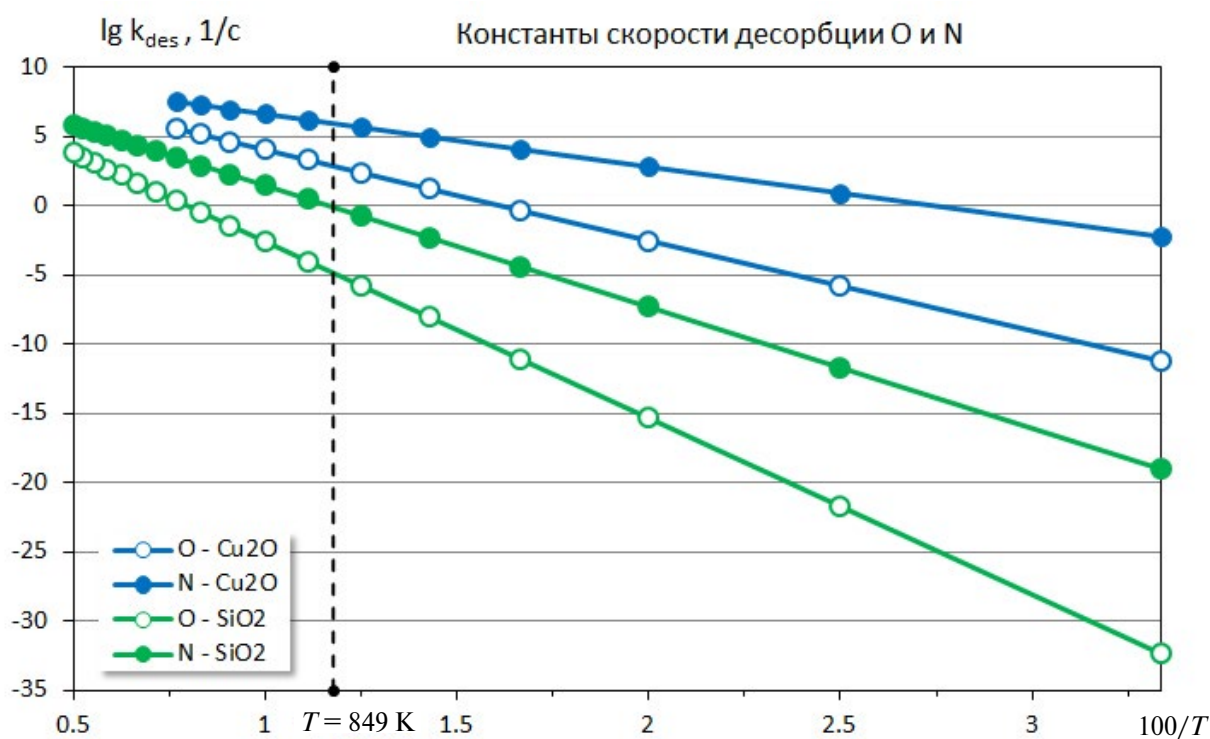


Рис. 3. Зависимость коэффициента скорости десорбции k_{des} атомов азота и кислорода на поверхности Cu₂O и SiO₂ от температуры поверхности.

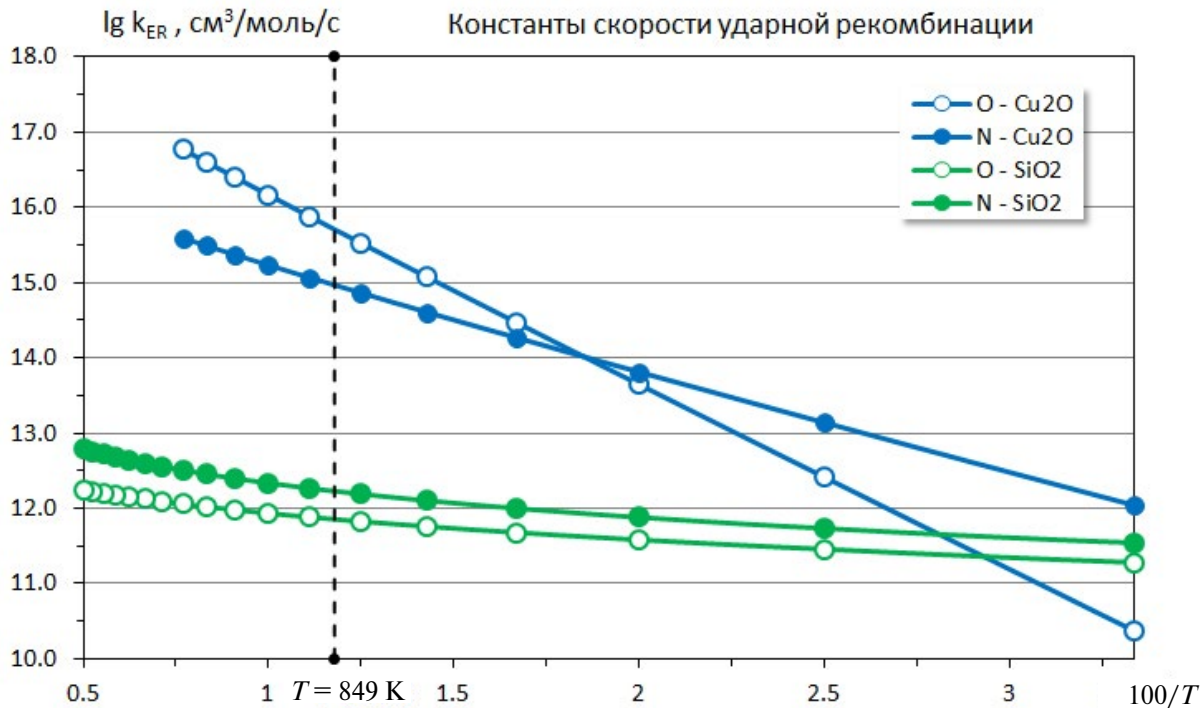


Рис. 4. Зависимость коэффициента скорости ударной рекомбинации k_{er} атомов азота и кислорода на поверхности Cu_2O и SiO_2 от температуры поверхности.

соответствует температуре поверхности в эксперименте $T = 849$ К. Отметим, что константы скорости адсорбции азота и кислорода для SiO_2 близки друг к другу, а константы скорости адсорбции кислорода и азота на меди превосходят соответствующие величины для кремния на соответственно полтора и два с половиной порядка. Константы скорости десорбции атомов азота и кислорода на меди на 6–8 порядков больше, чем аналогичные значения для β -кварца. На поверхности β -кварца константа скорости десорбции азота на 5 порядков выше, чем для кислорода, в то время как константы скорости адсорбции практически совпадают. Для меди константы скорости адсорбции и десорбции азота существенно выше аналогичных значений для кислорода. Константы скорости ударной рекомбинации на меди на 2–3 порядка превосходят константы скорости рекомбинации на кварце. Константа скорости рекомбинации кислорода на меди превосходит константу скорости рекомбинации азота, а на кремнии азот рекомбинирует более интенсивно чем кислород.

Для измеренной в эксперименте температуры поверхности $T_w = 849$ К константы скоростей гетерогенных реакций показаны в табл. 2.

Граничными условиями для уравнений диффузии на каталитической поверхности будут соотношения

$$J_i = -w_i,$$

выражающие диффузионный поток J_i i -ой компоненты на ее поверхности через ее скорость возникновения w_i (моль/сек/см²), в результате всех гетерогенных процессов, протекающих на каталитической поверхности (координатная ось направлена от тела в сторону потока).

Введем переменные:

y_{O_*}, y_{N_*}, y_S — число адсорбированных атомов кислорода, азота и свободных мест адсорбции (моль/см²), y_O, y_N — концентрация атомов кислорода и азота (моль/см²). Концентрации адсорбированных компонент удовлетворяют соотношению

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

где S_0 — число центров адсорбции на единице площади поверхности (см⁻²) N_a — число Авогадро (моль⁻¹).

Таблица 2. Константы скоростей реакций взаимодействия атомов кислорода и азота с поверхностями β -кристаллита и меди для температуры поверхности $T_w = 849$ К

Реакция	SiO ₂	Cu ₂ O
Адсорбция, [см ³ /моль/с]		
$O + (S) \rightarrow (O - S)$	$5.967 \cdot 10^{11}$	$1.467 \cdot 10^{13}$
$N + (S) \rightarrow (N - S)$	$4.246 \cdot 10^{11}$	$2.126 \cdot 10^{14}$
Десорбция, [1/с]		
$(O - S) \rightarrow O + (S)$	$1.475 \cdot 10^{-5}$	$7.868 \cdot 10^2$
$(N - S) \rightarrow N + (S)$	$8.428 \cdot 10^{-1}$	$9.495 \cdot 10^5$
Ударная рекомбинация, [см ³ /моль/с]		
$O + (O - S) \rightarrow O_2 + (S)$	$7.168 \cdot 10^{11}$	$5.105 \cdot 10^{15}$
$N + (N - S) \rightarrow N_2 + (S)$	$1.694 \cdot 10^{12}$	$9.291 \cdot 10^{14}$

Источниковые члены w_i , описывающие, согласно теории действующих поверхностей, скорость возникновения адсорбированных и газофазных компонент на поверхности, имеют вид

$$w_{O_*} = k_{aO} \cdot y_O \cdot y_S - k_{dO} \cdot y_{O_*} - k_{erO} \cdot y_O \cdot y_{O_*}$$

$$w_{N_*} = k_{aN} \cdot y_N \cdot y_S - k_{dN} \cdot y_{N_*} - k_{erN} \cdot y_N \cdot y_{N_*}$$

$$w_O = -k_{aO} \cdot y_O \cdot y_S + k_{dO} \cdot y_{O_*} - k_{erO} \cdot y_O \cdot y_{O_*}$$

$$w_N = -k_{aN} \cdot y_N \cdot y_S + k_{dN} \cdot y_{N_*} - k_{erN} \cdot y_N \cdot y_{N_*}$$

$$w_{O_2} = k_{erO} \cdot y_O \cdot y_{O_*}$$

$$w_{N_2} = k_{erN} \cdot y_N \cdot y_{N_*}$$

Предполагается стационарность процессов возникновения адсорбированных компонент на поверхности

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

Тогда, поскольку в данной постановке не учитывается образование на поверхности гетеро-ядерных молекул (окись азота), выполняются соотношения

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

При учете соотношения $y_S = S_0 - y_{O_*} - y_{N_*}$, можно выразить концентрации адсорбированных компонент через константы скоростей гетерогенных реакций и концентрации газовой фазы

$$\theta_O = \frac{y_{O_*}}{S_0} \cdot N_a = \left(1 + \left(\frac{k_{dO}}{k_{aO} \cdot y_O} + \frac{k_{erO}}{k_{aO}} \right) \cdot \left(1 + \left(\frac{k_{dN}}{k_{aN} \cdot y_N} + \frac{k_{erN}}{k_{aN}} \right)^{-1} \right) \right)^{-1}$$

$$\theta_N = \frac{y_{N_*}}{S_0} \cdot N_a = \left(1 + \left(\frac{k_{dN}}{k_{aN} \cdot y_N} + \frac{k_{erN}}{k_{aN}} \right) \cdot \left(1 + \left(\frac{k_{dO}}{k_{aO} \cdot y_O} + \frac{k_{erO}}{k_{aO}} \right)^{-1} \right) \right)^{-1}.$$

Введенные выше обозначения θ_O, θ_N являются степенями заполнения поверхности атомами кислорода и азота соответственно.

Окончательно граничные условия на поверхности запишутся в виде

$$J_{wi} = -w_i, i = O, N, O_2, N_2.$$

Для поверхности, отвечающей сечению идеальной кристаллической структуры материала, плотность центров адсорбции для β -кristобалита $S_0^* = 4.1 \cdot 10^{14} \text{ 1/см}^2$, а для меди $S_0^* = 5.51 \cdot 10^{14} \text{ 1/см}^2$. В реальных условиях эксперимента эффективная площадь поверхности может существенно отличаться от идеального случая. Поэтому величину плотности центров адсорбции S_0 можно рассматривать как варьируемый параметр, позволяющий получить необходимое совпадение между экспериментальными результатами и численным моделированием.

Для системы гетерогенных каталитических реакций возможны два предельных режима протекания — некаталитический и идеально каталитический. При некаталитическом режиме, когда на поверхности не происходит химических превращений, граничные условия на поверхности запишутся в виде $J_i = 0$ для всех газовой фазы компонент. Идеально каталитический режим характеризуется тем, что все достигающие поверхность газовой фазы атомы рекомбинируют на ней. В этом случае граничными условиями будут равенство нулю газовой фазы концентраций атомов на поверхности $c_O = 0, c_N = 0$ и соотношения для соответствующих диффузионных потоков $J_O = -2 \cdot J_{O_2}, J_N = -2 \cdot J_{N_2}$. Обратим внимание на невозможность описать возникновение на поверхности гетероядерных молекул при идеально каталитическом режиме, поскольку отсутствует информация о механизме их образования.

Для ионизованных компонент на поверхности теплового датчика использовались некаталитические граничные условия.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В экспериментальных исследованиях на плазматронах основной измеряемой величиной является усредненный по поверхности тепловой поток к датчикам на обтекаемой модели. Для моделирования тепловой нагрузки была проведена серия расчетов с различным параметром S_0 в диапазонах $1 \cdot 10^{10} — 1 \cdot 10^{30} \text{ 1/см}^2$ для β -кristобалита и $1 \cdot 10^{10} — 5 \cdot 10^{20} \text{ 1/см}^2$ для меди. Как было указано выше, физически обоснованное изменение реальной поверхности относительно идеального сечения кристаллической структуры материала, может отличаться на два порядка по величине S_0 . Однако, в работе с методической точки зрения, для понимания процессов перехода от некаталитического режима протекания гетерогенных реакций к идеально каталитическому, параметр S_0 варьировался в очень широком диапазоне. Полученные в расчетах конвективные тепловые потоки в точке торможения приведены на рис. 5. Сразу отметим, что изменение параметра S_0 позволяет описать все режимы протекания каталитических процессов от некаталитического до идеально каталитического для обеих рассмотренных моделей катализа. Квадратами отмечены величины тепловых потоков, отвечающие значениям плотности центров адсорбции для идеальных поверхностей β -кristобалита и меди, а круг соответствует экспериментальным значениям теплового потока, измеренным на поверхности β -кristобалита. Неопределенность в структуре поверхности датчика SiO_2 приводит к необходимости уменьшить значение S_0 примерно в 20 раз для получения величины теплового потока, совпадающей с измеренной в эксперименте.

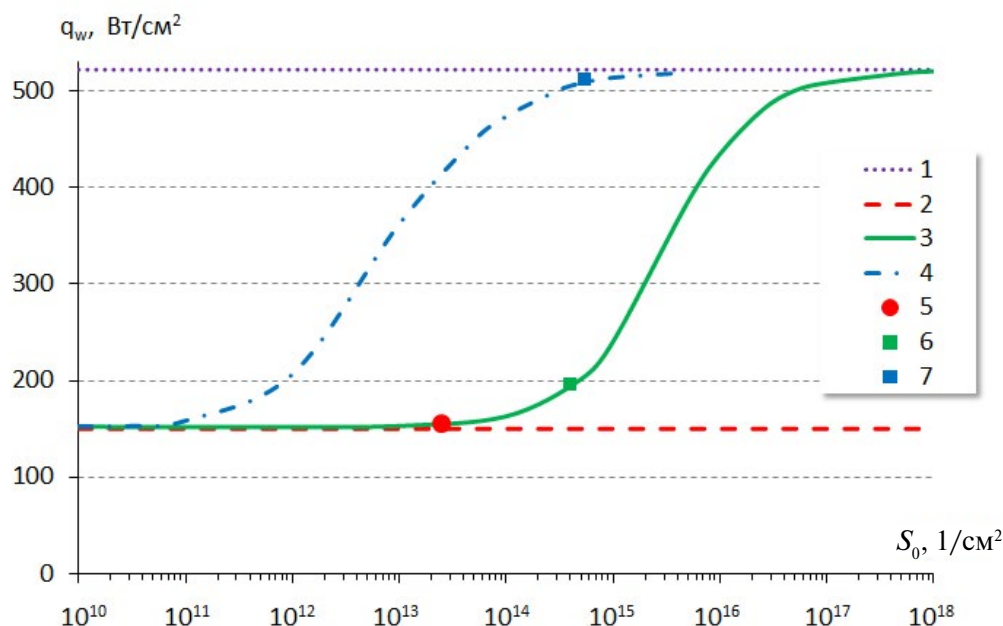


Рис. 5. Тепловой поток к поверхности датчиков SiO_2 и Cu_2O в зависимости от плотности мест адсорбции S_0 : 1 — идеально каталитическая поверхность, 2 — некаталитическая поверхность, 3 — SiO_2 , 4 — Cu_2O , 5 — SiO_2 эксперимент, 6 — $\text{SiO}_2 S_0^*$, 7 — $\text{Cu}_2\text{O} S_0^*$.

Для анализа влияния набора констант скоростей в модели каталитических реакций, используемой в граничных условиях при численном решении обтекания тел, была рассмотрена модель катализа, отвечающая материалу Cu_2O , содержащая те же реакции, что и для материала SiO_2 в таких же экспериментальных условиях. Для выхода рассчитанного теплового потока на уровень, полученный в эксперименте для SiO_2 , потребовалось уменьшить величину S_0 для меди на 4 порядка. Полученный результат определяется тем, что Cu_2O является существенно более активным катализатором при взаимодействии с диссоциированным воздухом, чем SiO_2 .

Конвективный тепловой поток определяется следующим выражением

$$J_q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial y} + \sum_{i=1}^{N_{com}} h_i J_i, \quad h_i^0 + \int_{T^*}^T c_{pi} dT.$$

Здесь J_q — конвективный тепловой поток, λ — коэффициент теплопроводности смеси, h_i — удельная энтальпия i -й компоненты с учетом энергии образования h_i^0 , c_{pi} — удельная теплоемкость i -й компоненты, J_i — диффузионный поток i -й компоненты, N_{com} — число компонент смеси.

Диффузионные потоки находятся из соотношений Стефана—Максвелла

$$\mu \frac{\partial c_i}{\partial y} = \sum_{k=1}^{N_{com}} \Phi_{ik} J_k.$$

Если ввести концентрации и диффузионные потоки элементов c_i^* , J_i^* , то конвективный тепловой поток преобразуется к виду

$$J_q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial y} - \sum_{i=1}^{N_{com}-N_e} q_i J_i + \sum_{i=N_{com}-N_e+1}^{N_{com}} h_i J_i^*, \quad q_i = -h_i + \sum_{k=N_{com}-N_e+1}^{N_{com}} v_{ik} \frac{m_k}{m_i} h_k,$$

где q_i — теплоты реакций (энергия атомизации, теплота реакции атомизации), v_{ik} — стехиометрические коэффициенты (коэффициенты элементного состава компонент), m_i — молекулярный вес компонент, N_e — число элементов в смеси. Поскольку рассматриваются граничные условия при отсутствии вдува, то

диффузионные потоки элементов всегда равны нулю на обтекаемой поверхности. Поэтому диффузионная составляющая конвективного теплового потока к поверхности зависит только от теплот реакций и молекулярных диффузионных потоков. Следовательно, тепловой поток на обтекаемой поверхности будет иметь вид

$$J_q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial y} - \sum_{i=1}^{N_{com}-N_e} q_i J_i.$$

Величина теплового потока состоит из двух частей, обусловленных теплопроводностью и диффузией. Обычно температура газа уменьшается в пограничном слое и градиент температуры по нормальной к поверхности координате, отсчитываемой от поверхности тела в сторону газа, положителен, и теплопроводность дает отрицательный вклад в тепловой поток. Диффузионная составляющая теплового потока имеет более сложную структуру, зависящую от диффузионных потоков всех компонент на поверхности, баланс которых обусловлен рассматриваемой системой гетерогенных химических процессов. Для некаталитической поверхности тепловой поток определяется только теплопроводностью, т.к. реакции на поверхности не идут и диффузионные потоки равны нулю.

Были проведены расчеты теплового потока в зависимости от варьируемого параметра S_0 в широком диапазоне $1 \cdot 10^{10} - 1 \cdot 10^{18}$ (рис. 6) Вертикальная пунктирная черта на рис. 6 отвечает $S_0 = S_0^* = 4.1 \cdot 10^{14}$ для поверхности, отвечающей сечению идеальной кристаллической решетки. Для поверхности SiO_2 при уменьшении S_0 осуществляется резкий выход на некаталитический режим, фактически соответствующий значению теплового потока, полученного в эксперименте. Отметим, что, как было показано ранее [23], в диапазоне температур 800–1000 К использование полной модели каталитических реакций в граничных условиях для поверхности SiO_2 , дает практически полное отсутствие рекомбинации, поскольку подавляющее большинство активных центров дезактивированы молекулами кислорода, и тепловые потоки сравниваются с тепловыми потоками для некаталитических граничных условий. В данной работе использовалась упрощенная модель катализа, в которую не включены процессы адсорбции/десорбции молекул, поэтому при температуре поверхности 849 К протекает гетерогенная рекомбинация, т.к. активные центры остаются незанятыми. При $S_0 = S_0^*$ увеличение теплового потока, по сравнению с некаталитическими граничными условиями, определяется в основном диффузионными процессами, а вклад за счет теплопроводности мал. Увеличение параметра S_0 приводит к возрастанию теплового потока и выходу его на уровень, соответствующий идеально каталитическому режиму протекания гетерогенных реакций, когда все атомы, достигающие поверхности, рекомбинируют на ней. Начиная с некоторого значения параметра S_0 , большую часть в тепловой поток дают процессы диффузии.

Использование модели гетерогенного катализа для поверхности Cu_2O при параметре $S_0 = S_0^* = 5.51 \cdot 10^{14}$ сразу дает величину теплового потока близкую к значению для идеально каталитического режима, а увеличение параметра S_0 практически не влияет на тепловой поток. Для поверхности Cu_2O для выхода на некаталитический режим по тепловому потоку требуется уменьшение параметра S_0 на четыре порядка по сравнению с $S_0 = S_0^*$, в отличие от поверхности SiO_2 , где для этого было достаточно изменить величину S_0 всего на один порядок.

Зависимость концентраций газофазных компонент в точке торможения от плотности центров адсорбции для двух рассматриваемых моделей катализа показана на рис. 7. Вертикальные штриховые линии имеют такой же смысл, как и на предыдущем рисунке. Для поверхности SiO_2 константы скоростей адсорбции и рекомбинации кислорода и азота имеют практически одинаковые значения (см. таб. 2), что объясняет очень похожее изменение газофазных концентраций при увеличении параметра S_0 . При использовании модели катализа для Cu_2O , в которой константа скорости адсорбции азота в 15 раз больше константы скорости адсорбции кислорода, а константа скорости рекомбинации азота только в пять раз меньше константы скорости рекомбинации кислорода (см. таб. 2), активация процесса поверхностной рекомбинации азота начинается существенно раньше и протекает более интенсивно, чем рекомбинация кислорода. Аналогично ведут себя и скорости возникновения газофазных молекул на поверхности в результате гетерогенных реакций, что показывает рис. 8. При увеличении S_0 скорости возникновения молекулярных компонент N_2 и O_2 для обоих материалов выходят на одинаковые значения, отвечающие идеально каталитическим граничным условиям.

Необходимо обратить внимание на возрастание до 5% газофазной концентрации окиси азота при увеличении плотности центров адсорбции для обеих моделей катализа. Этот эффект объясняется только

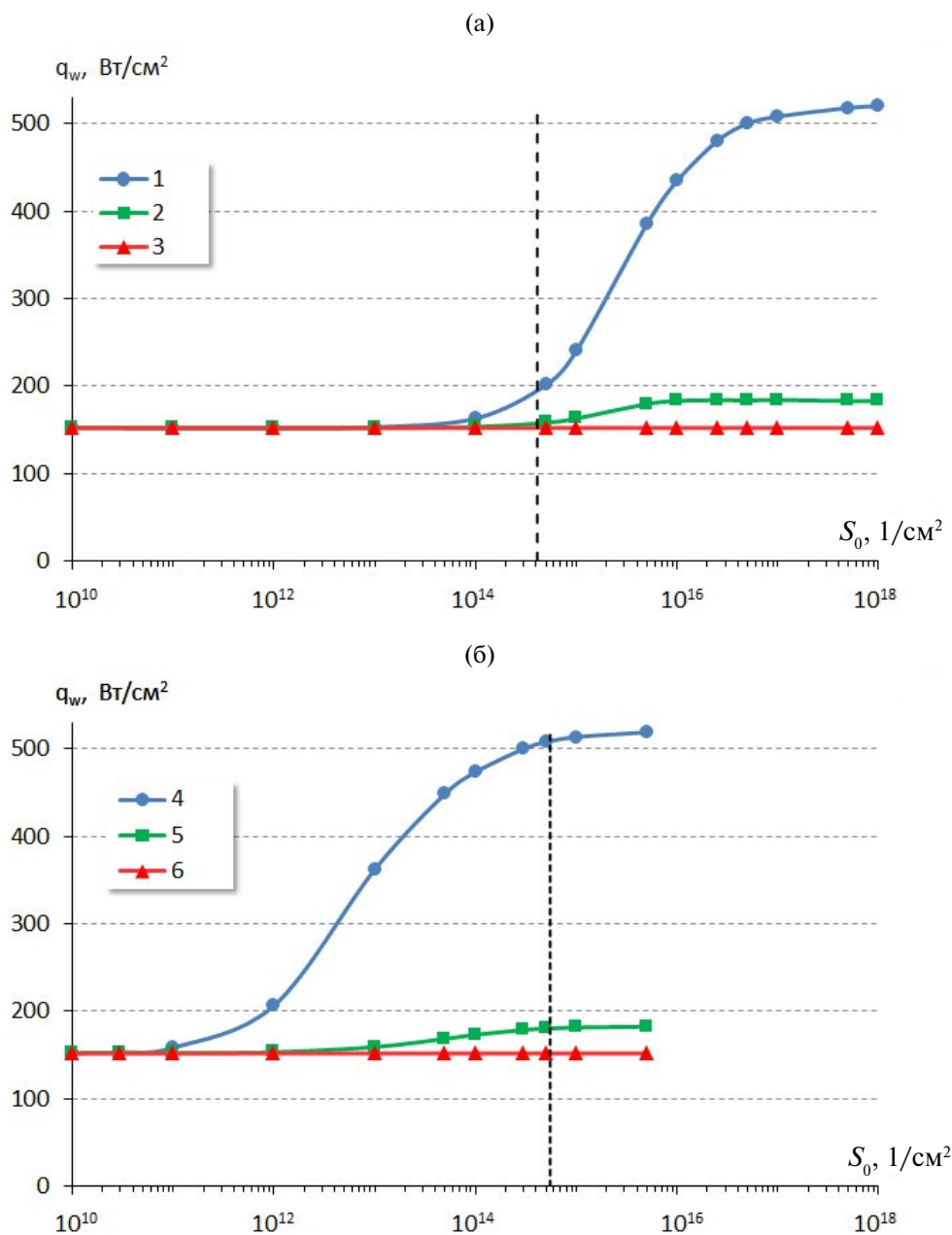


Рис. 6. Вклады в тепловой поток для поверхностей SiO_2 (а) и Cu_2O (б) за счет теплопроводности и диффузии: 1 — полный тепловой поток, 2 — вклад теплопроводности, 3 — некаталитическая поверхность.

химическими реакциями в газовой фазе, поскольку рассматриваемые модели катализа не учитывают образование окиси азота на поверхности и граничные условия замыкались соотношением $J_{\text{NO}} = 0$.

Полученные в расчетах степени заполнения поверхности θ_O, θ_N в зависимости от параметра S_0 представлены на рис. 9. При заданной температуре поверхности $T_w = 849$ К эти величины являются функциями только газозависимых концентраций y_O, y_N на поверхности. Подставляя значения констант скоростей для указанной температуры, получим следующие соотношения

— для SiO_2

$$\theta_O = \left(1 + \left(\frac{2.472 \cdot 10^{-17}}{y_O} + 1.2013 \right) \cdot \left(1 + \left(\frac{1.985 \cdot 10^{-12}}{y_N} + 3.989 \right)^{-1} \right) \right)^{-1}$$

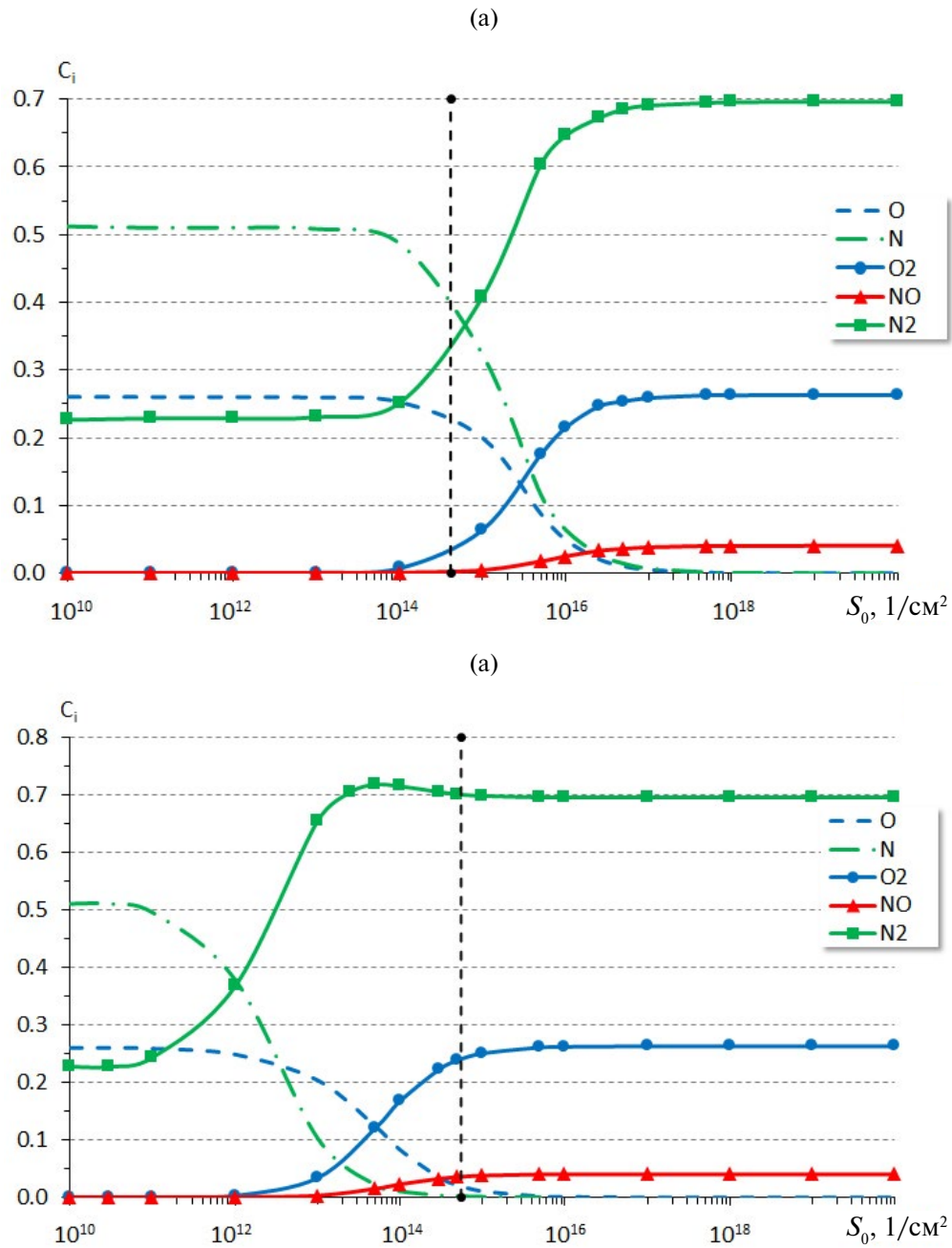


Рис. 7. Концентрации газофазных компонент на поверхностях SiO_2 (а) и Cu_2O (б) в зависимости от плотности мест адсорбции S_0 .

$$\theta_N = \left(1 + \left(\frac{1.985 \cdot 10^{-12}}{y_N} + 3.989 \right) \cdot \left(1 + \left(\frac{2.472 \cdot 10^{-17}}{y_O} + 1.2013 \right)^{-1} \right) \right)^{-1}$$

— для Cu_2O

$$\theta_O = \left(1 + \left(\frac{5.364 \cdot 10^{-11}}{y_O} + 3.48 \cdot 10^2 \right) \cdot \left(1 + \left(\frac{4.466 \cdot 10^{-9}}{y_N} + 4.37 \right)^{-1} \right) \right)^{-1}$$

$$\theta_N = \left(1 + \left(\frac{4.466 \cdot 10^{-9}}{y_N} + 4.37 \right) \cdot \left(1 + \left(\frac{5.364 \cdot 10^{-11}}{y_O} + 3.48 \cdot 10^2 \right)^{-1} \right) \right)^{-1}$$

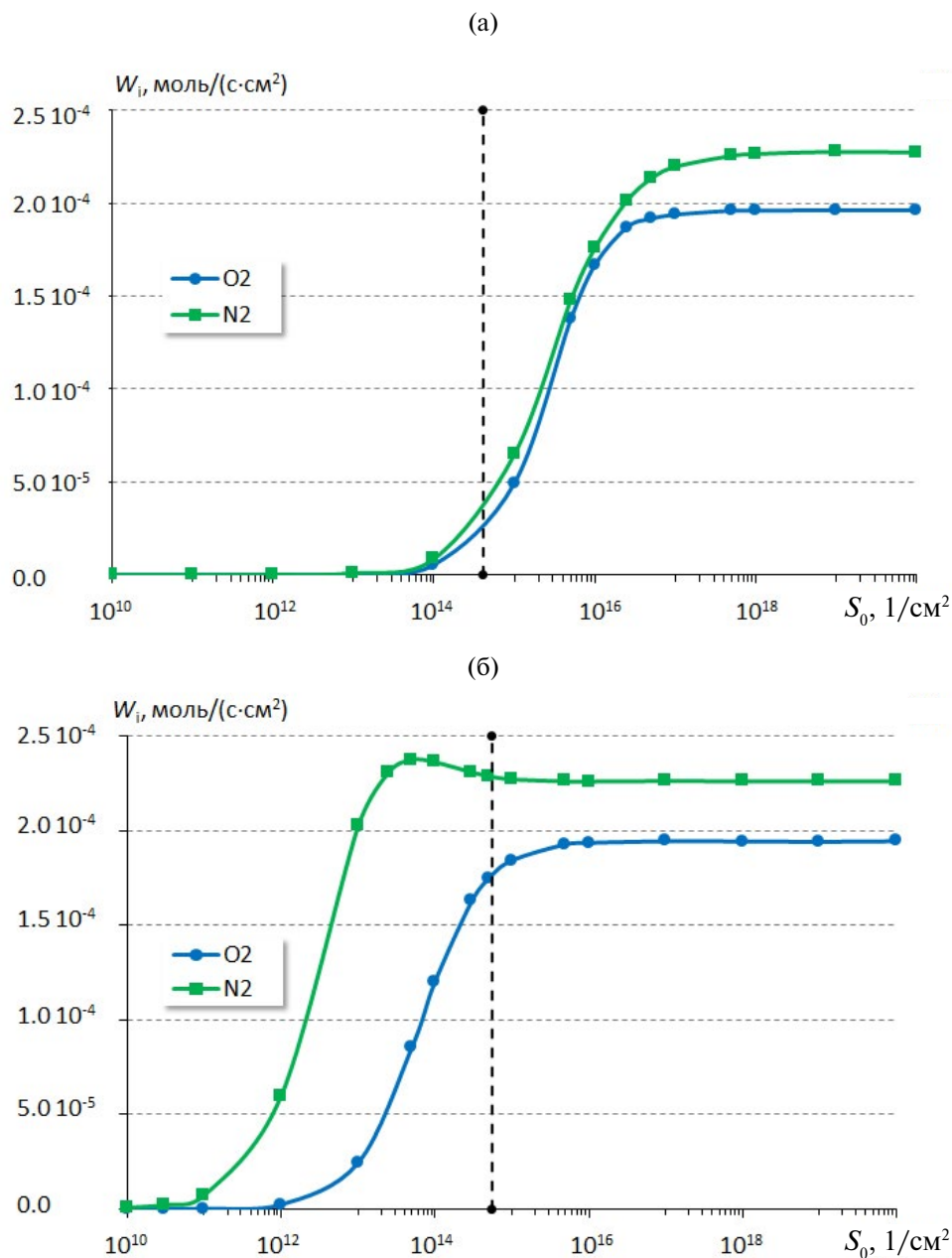


Рис. 8. Скорость возникновения молекулярных газофазных компонент в результате гетерогенных реакций на поверхностях SiO_2 (а) и Cu_2O (б) в зависимости от плотности мест адсорбции S_0 .

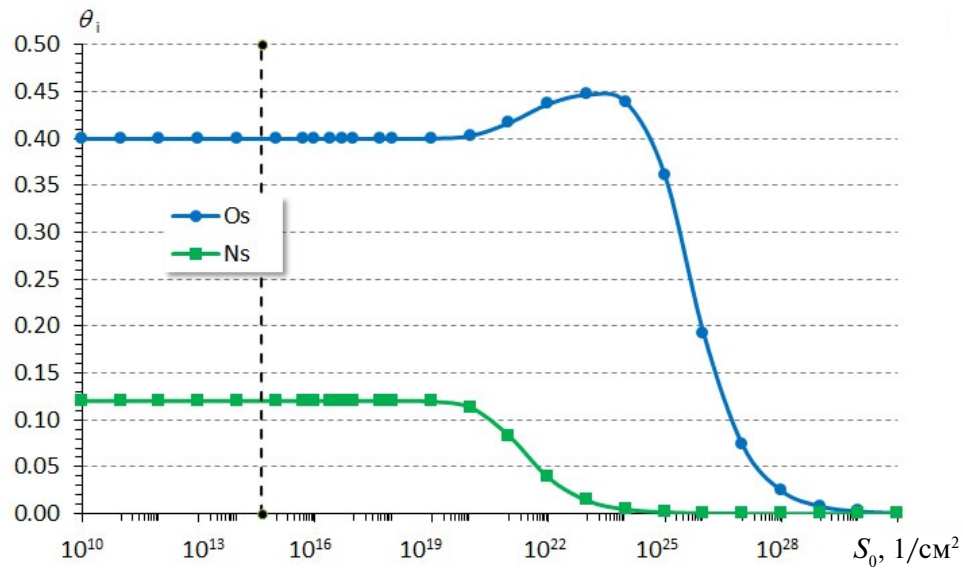
Приведенные выражения для степеней заполнения слабо зависят от газофазных концентраций y_O, y_N , когда они далеки от нулевых значений. При выходе на идеально каталитический режим, когда все атомы, достигающие поверхности, рекомбинируют на ней ($y_O = y_N = 0$), степени заполнения θ_O, θ_N становятся равными нулю. Однако для характерных точек рассматриваемого диапазона параметра S_0 в наших расчетах газофазные концентрации имеют следующие значения (моль/см³)

— SiO_2

$$S_0 = 10^{13}, \quad y_O = 1.16 \cdot 10^{-7}, \quad y_N = 2.6 \cdot 10^{-7}$$

$$S_0 = 10^{18}, \quad y_O = 4.12 \cdot 10^{-10}, \quad y_N = 6.7 \cdot 10^{-10}$$

(a)



(б)

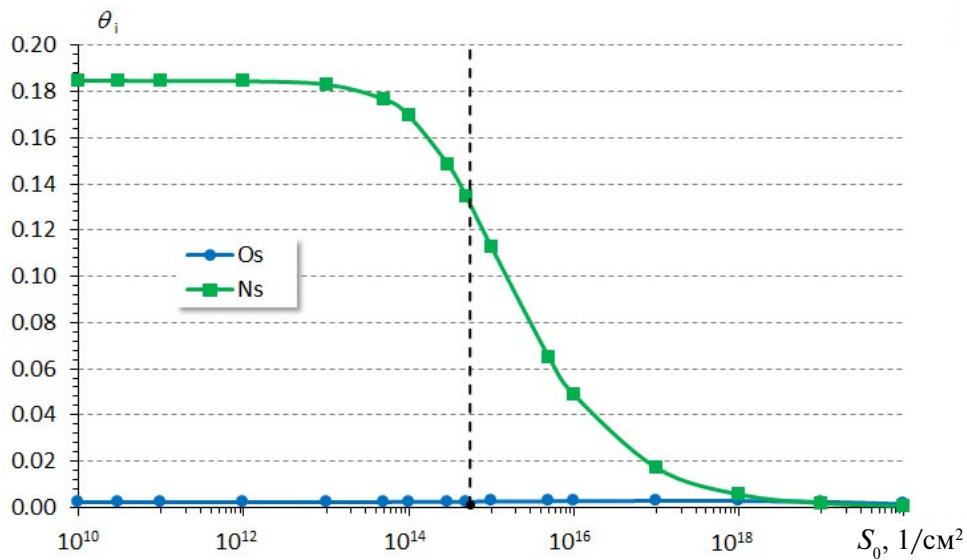


Рис. 9. Степени заполнения поверхностей SiO_2 (а) и Cu_2O (б) адсорбированными атомами кислорода и азота в зависимости от плотности мест адсорбции S_0 .

Cu_2O

$$S_0 = 10^{13}, \quad y_O = 1.24 \cdot 10^{-7}, \quad y_N = 7.17 \cdot 10^{-8}$$

$$S_0 = 5 \cdot 10^{15}, \quad y_O = 1.71 \cdot 10^{-9}, \quad y_N = 4.52 \cdot 10^{-10}$$

Приведенные значения газофазных концентраций для материала SiO_2 еще недостаточно малы при $S_0 < 10^{19}$, чтобы степени заполнения начали уменьшаться. Они остаются практически постоянными во всем диапазоне изменения параметра S_0 . В то время как для Cu_2O при значениях параметра $S_0 > 5 \cdot 10^{13}$ степень заполнения θ_N резко уменьшается. При дальнейшем увеличении параметра S_0 степени заполнения азотом и кислородом выходят на нулевые значения для обеих моделей.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием постадийной гетерогенной кинетики взаимодействия диссоциированного воздуха с поверхностями β -кристобалита и меди выполнено численное моделирование обтекания водоохлаждаемой цилиндрической модели в недорасширенных сверхзвуковых струях высокоэнтальпийного воздуха в рамках уравнений Навье—Стокса многокомпонентным неравновесно-диссоциированным воздухом с учетом химических реакций в потоке для условий экспериментов по теплообмену на индукционном ВЧ-плазматроне ВГУ-4 (ИПМех РАН). Проведено сравнение численных решений по химическому составу газа и по тепловым потокам на поверхности датчика для различных моделей катализа. Показан вклад процессов диффузии и теплопроводности в тепловой поток к поверхности для различных режимов взаимодействия газа с материалом поверхности. Для рассматриваемой температуры поверхности $T_w = 849$ К основным механизмом, определяющим тепловой поток, является диффузия, инициируемая процессами гетерогенной рекомбинации. Определена зависимость характеристик течения (химического состава газа на поверхности, степени заполнения поверхности, теплового потока к поверхности) от плотности мест адсорбции, изменение которой позволяет описать весь диапазон граничных условий — от некаталитических до идеально каталитических.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gordeev A.N., Kolesnikov A.F., Yakushin M.I. An Induction Plasma Application to “Buran’s” Heat Protection Tiles Ground Tests // SAMPE Journal. 1992. V. 28. № 3. P. 29–33.
2. Колесников А.Ф., Сахаров В.И. Экстраполяция параметров теплообмена модели в недорасширенных струях диссоциированного воздуха в ВЧ-плазматроне на условия обтекания сферы высокоскоростным потоком в земной атмосфере // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2015. V. 16. № 2.
3. Колесников А.Ф., Сахаров В.И. Подobie теплообмена модели в недорасширенных струях диссоциированного воздуха в ВЧ-плазматроне и при обтекании сферы высокоскоростным потоком в земной атмосфере // Изв. РАН. Механика жидкости и газа. 2016. № 3. P. 110–116.
4. Васильевский С., Колесников А., Сахаров В. Исследование точности моделирования конвективного теплообмена в дозвуковых струях диссоциированного воздуха в ВЧ-плазматроне // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2020. V. 21. № 2. P. 1–13.
5. Гордеев А.Н., Колесников А.Ф., Сахаров В.И. Течение и теплообмен в недорасширенных струях индукционного плазматрона // Изв. РАН. Механика жидкости и газа. МЖГ. 2011. № 4. P. 130–142.
6. Галкин С. et al. 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. V. 22. № 3. P. 21–30.
7. Романовский Б.В. Основы катализа. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. 1–172 р.
8. Tetkin M.I. The transition state in surface reaction // Acta Physicochimica. 1938. V. 8. № 2. P. 141–170.
9. 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. V. 117. P. 408–413.
10. Крупнов А.А., Погосбекян М.Ю., Сахаров В.И. Применение моделей гетерогенного катализа при решении задач струйного обтекания моделей из меди для условий экспериментов на индукционном ВЧ-плазматроне // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2023. V. 24. № 4. P. 1–16.
11. Kroupnov A.A., Pogosbekian M.J. Interaction of dissociated air with the surface of β -cristobalite material // Acta Astronaut. 2023. V. 203. P. 454–468.
12. Чаплыгин А. et al. Экспериментальное и численное исследование теплового эффекта катализа на поверхностях металлов и кварца в недорасширенных струях диссоциированного воздуха // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2018. V. 19. № 4. P. 1–11.
13. 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. P. 323–328.
14. Сахаров В.И. Численное моделирование термически и химически неравновесных течений и теплообмена в недорасширенных струях индукционного плазматрона // Изв. РАН Механика жидкости и газа. 2007. № 6. P. 157–168.
15. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/3rd ed. М.: Наука, 1978.
16. Park C. et al. Review of chemical-kinetic problems of future NASA missions. II — Mars entries // J Thermophys Heat Trans. 1994. V. 8. № 1. P. 9–23.

17. *Losev S., Makarov V., Nikolsky V.* Thermochemical nonequilibrium kinetic models in strong shock waves on air // 6th Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference. Reston, Virgina: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1994.
18. *Лосев С., Макаров В., Погосбекян М.* Модель физико-химической кинетики за фронтом очень сильной ударной волны в воздухе // Изв. РАН. Механика жидкости и газа. 1995. № 2. Р. 169–182.
19. *Ибрагимова Л.Б., Смехов Г.Д., Шаталов О.П.* Константы скорости диссоциации двух-атомных молекул в термически равновесных условиях // Изв. РАН. Механика жидкости и газа. 1999. № 1. Р. 181–186.
20. *Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B.* The Molecular Theory of Gases and Liquids. New York: John Wiley and Sons, 1954. 1219 p.
21. *Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K.* The Properties of Gases and Liquids. New York: McGraw-Hill, 1977. 688 p.
22. *Васильевский, С.А. Колесников А.Ф.* Численное моделирование течений равновесной индукционной плазмы в цилиндрическом канале плазматрона // Изв. РАН. Механика жидкости и газа. 2000. № 5. Р. 164–173.
23. *Krupnov A.A., Pogosbekian M.J.* The influence of heterogeneous catalytic processes on the heat flux to the surface and the chemical composition of the shock layer at high-speed flow around blunt bodies // Acta Astronaut. 2024. V. 219. P. 517–531.

NEW MODELS OF HETEROGENEOUS CATALYSIS FOR NUMERICAL STUDY OF FLOWS AND HEAT TRANSFER IN AN INDUCTION HF PLASMATRON

A. A. Krupnov*, M. Yu. Pogosbekyan**, and V. I. Sakharov***

Moscow State University, Institute of Mechanics, Moscow, Russia

**e-mail: kroupnov@imec.msu.ru*

***e-mail: pogosbekian@imec.msu.ru*

****e-mail: sakharov@imec.msu.ru*

Numerical simulation of the flow of multicomponent nonequilibrium dissociated air past a water-cooled cylindrical model in underexpanded supersonic jets of high-enthalpy air is carried out within the framework of the Navier-Stokes equations using the stage-by-stage heterogeneous kinetics of interaction of dissociated air with the surfaces of β -cristobalite and copper and taking into account chemical reactions in flow for the conditions of experiments on heat transfer in the induction HF plasmatron VGU-4 (IPMech RAS). Numerical solutions for the chemical composition of the gas and for heat fluxes to the surface of the sensors are compared for various catalysis models. The contribution of diffusion and heat conduction processes to the heat flux to the surface is shown in various regimes of the interaction of gas with the surface material. The dependence of the flow characteristics (the chemical composition of the gas on the surface, the degree of filling of the surface, and the heat flux to the surface) on the density of adsorption sites has been determined. The modification of this dependence makes it possible to describe the entire range of the boundary conditions from non-catalytic to full catalytic ones.

Keywords: dissociated air, heterogeneous catalysis, heat transfer, HF plasmatron, β -cristobalite, copper, density of adsorption sites.