

УДК 533.6.011.8

Прямое статистическое моделирование высокотемпературных химических реакций в воздухе*

Е.А. Бондарь¹, А.А. Шевырин¹, Й.С. Чен², А.Н. Шумакова³,
А.В. Кашковский¹, М.С. Иванов¹

¹Институт теоретической и прикладной механики
им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск

²Национальная космическая организация, Синьчжу, Тайвань

³Новосибирский национальный исследовательский государственный
университет

Email: bond@itam.nsc.ru

Предложен новый подход для моделирования высокотемпературных неравновесных реакций диссоциации в воздушной смеси на уровне молекулярных столкновений. Необходимая для такого моделирования информация об энергетической зависимости уровневых сечений реакции определяется численно на основе известной макроскопической информации о зависимости константы скорости реакции от поступательной и колебательной температур. Результаты расчетов методом прямого статистического моделирования показали, что предлагаемая модель правильно воспроизводит скорость реакции в условиях поступательно-колебательной неравновесности. Применение новой модели в расчетах высотной аэротермодинамики методом прямого статистического моделирования приводит к заметному изменению структуры течения и повышению теплового потока по сравнению с результатами, полученными с применением стандартных моделей, используемых в методе прямого статистического моделирования (таких как модель полной столкновительной энергии).

Ключевые слова: высотная аэротермодинамика, прямое статистическое моделирование, эффекты разреженности, диссоциация, ударные волны.

Введение

Метод прямого статистического моделирования (ПСМ) традиционно используется для изучения высокоэнтальпийных течений с существенной степенью термохимической неравновесности. Основная область применения этого метода — исследования высотной аэротермодинамики космических аппаратов (КА). Для высот полета от 80 км и выше, где средняя длина свободного пробега молекул газа становится сравнимой по величине с размерами аппарата, обычные методы вычислительной аэродинамики, основанные на уравнениях Навье–Стокса, не применимы, и метод ПСМ фактически является единственным инструментом численных исследований.

* Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 11-01-91162-ГФЕН_а и 12-01-31081-мол_а) и СО РАН (междисциплинарные интеграционные проекты № 39 и № 47) и интеграционный российско-тайваньский проект (№ 153).

При исследовании высотной аэротермодинамики КА учет эффектов реального газа имеет большое значение. За головной ударной волной образуется высокотемпературный вязкий ударный слой, для которого характерны возбуждение колебательных степеней свободы и неравновесные химические процессы. Размеры релаксационных зон (вращательной и колебательной энергий) и зоны химических реакций сопоставимы с характерным размером течения. Различие в температурах поступательной, вращательной и колебательной мод существенно усложняет структуру течения и приводит к значительному отличию скоростей химических процессов от равновесных. Поэтому при использовании метода ПСМ для исследования этих течений выбор адекватных физико-химических моделей является принципиальным моментом.

Важной особенностью метода ПСМ является невозможность непосредственного использования в расчетах макроскопических моделей химических реакций. Для моделирования необходимы детальные данные о зависимости сечений реакций от поступательной энергии, соответствующей относительному движению молекул, а также от состояния сталкивающихся молекул. В литературе было представлено большое число таких микроскопических моделей, специально предназначенных для метода ПСМ (см. [1, 2]), отличающихся детальностью, способом выводов и областью применения. Несмотря на многообразие предложенных моделей, в подавляющем большинстве практических приложений метода ПСМ применяется модель полной энергии столкновения (Total Collision Energy, TCE [3]). Это связано, прежде всего, с простотой и универсальностью данной модели, что делает возможным ее применение к описанию химических реакций в сложных многокомпонентных смесях, таких как воздух или смесь углекислого газа и азота (атмосфера Марса).

Согласно этой модели, микроскопическая информация о вероятности химической реакции как функции полной энергии сталкивающихся частиц (сумма относительной поступательной, вращательной и колебательной энергий) определяется из макроскопической информации о зависимости константы скорости реакции от температуры в виде модифицированного соотношения Аррениуса (слово *модифицированное* далее в тексте работы для краткости опущено):

$$K_0(T) = AT^B \exp(-E_a/(kT)),$$

где E_a — энергия активации реакции, а A и B — константы. Некоторые другие модели химических реакций, например, модель диссоциации с колебательным предпочтением (Vibrationally Favored Dissociation, VFD [4]), тоже построены таким образом, чтобы воспроизводить аррениусовскую зависимость в термическом равновесии.

Выполнение соотношения Аррениуса на макроскопическом уровне в условиях термического равновесия является удобным свойством модели химических реакций для метода ПСМ. Фактически это означает, что для моделирования химических реакций в методе ПСМ достаточно для каждой химической реакции макроскопической информации о параметрах A и B , которая используется при расчетах на основе уравнений Эйлера и Навье–Стокса, дополненных системой уравнений химической кинетики. Отметим, что не все доступные модели химических реакций, используемые в методе ПСМ (см. обзор [1]), обладают таким свойством.

Аррениусовское выражение хорошо описывает скорость химических реакций на макроскопическом уровне в течениях с невысокой степенью термохимической неравновесности, таких как течения за ударной волной при сравнительно невысоких температурах в диапазоне 5000–6000 К, когда молекулярные колебания полностью возбуждаются до начала диссоциации. За более сильными ударными волнами, включая головную ударную волну, образующуюся при входе космического аппарата в атмосферу, где значения

температуры заметно превосходят 10000 К, аррениусовское выражение неприменимо даже для сплошнородных течений. В таких условиях константа скорости реакции зависит не только от поступательной температуры T , но также и от колебательной температуры T_v , а скорость реакции диссоциации может отличаться на порядки величины от аррениусовского равновесного значения [5], [6]. Неравновесная константа скорости диссоциации обычно записывается в виде

$$K(T, T_v) = K_0(T)Z(T, T_v), \quad (1)$$

где Z — фактор неравновесности, который учитывает отклонение от зависимости Аррениуса из-за отставания колебательной температуры от поступательной и который равен единице в термическом равновесии ($Z(T, T_v) = 1$ при $T_v = T$). Существует много выражений для этого фактора неравновесности, которые получены на основе различных предположений о кинетике заселенности и убывании колебательных состояний реагирующих молекул (см. подробно в работах [7, 8]), при этом одним из наиболее аккуратно теоретически обоснованных и экспериментально валидированных является выражение, предложенное в книге Н.М. Кузнецова [9].

Отметим, что модель ТСЕ не описывает правильным образом макроскопическую скорость реакции в условиях, когда поступательная температура не равна колебательной. На рис. 1 показано сравнение константы скорости диссоциации N_2 , полученной с использованием модели ТСЕ, и двухтемпературной константы (1) с фактором неравновесности [9] при различных поступательных и колебательных температурах. Модель ТСЕ дает константу скорости реакции, которая хорошо совпадает с двухтемпературной константой [9] для $T_v = T$, но значительно завышает скорость реакции при $T_v < T$ и занижает при $T_v > T$ по сравнению с двухтемпературной константой.

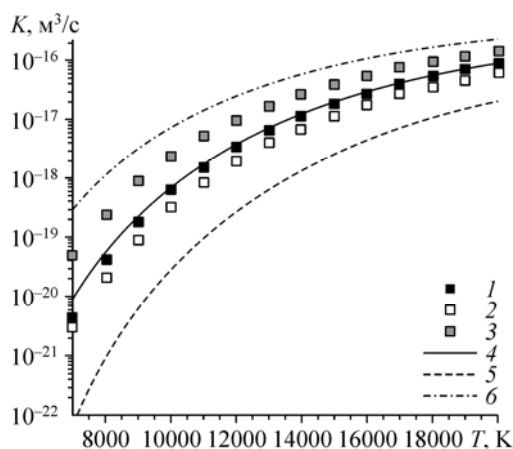
Поскольку двухтемпературная константа скорости реакций (1) описывает важные особенности неравновесной диссоциации на макроскопическом уровне, представляется естественным обобщить метод, используемый при построении модели ТСЕ, на двухтемпературную константу скорости диссоциации. Такой подход к моделированию химических реакций в методе ПСМ представлен в работах [10, 11]. Было предложено искать уровневые сечения диссоциации в таком виде, чтобы макроскопическая скорость реакции совпадала при условии равновесных функций распределения с двухтемпературной константой (1) в широком диапазоне поступательной и колебательной температур. В качестве примера была рассмотрена реакция диссоциации азота



и было показано, что использование такого подхода позволяет заметно улучшить согласование с экспериментальными данными по высокоэнтропийному течению диссоциирующего азота. В работе [12] было показано, что применение такого подхода к моделированию диссоциации позволяет улучшить согласование с экспериментальными данными по структуре сильной ударной волны в кислороде.

Рис. 1. Константа скорости реакции $N_2 + N \rightarrow 3N$, m^3/c .

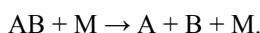
Модель ТСЕ: $T_v = T$ (1), $0,7 T$ (2), $1,5 T$ (3), двухтемпературная константа $K(T, T_v)$: $T_v = T$ (4), $0,7 T$ (5), $1,5 T$ (6).



Основными целями настоящей работы являются обобщение подхода работы [10] на моделирование методом ПСМ химических реакций в воздушной смеси, а также исследование влияния моделей химических реакций на высотную аэротермодинамику тел затупленной формы.

Моделирование неравновесных химических реакций в методе ПСМ

Для моделирования химических реакций методом ПСМ требуется информация о сечении реакции как функции энергий различных мод сталкивающихся молекул. В настоящей работе использован подход, предложенный в работе [10], основанный на определении сечения реакции как функции вращательно-поступательной энергии сталкивающейся пары и ее колебательного состояния при следующих условиях: скорость реакции в методе ПСМ для равновесной заселенности колебательных уровней молекул (соответствующей температуре T_v), а также равновесной функции распределения по скоростям и заселенности вращательных уровней молекул (соответствующих температуре T) должна совпадать со скоростью реакции, определенной по двухтемпературной неравновесной константе $K(T, T_v)$ в широком диапазоне значений T и T_v . Перераспределение энергии между различными степенями свободы продуктов реакции предполагается стандартным для метода ПСМ (например, модель Ларсена–Боргнакке [13]) и далее детально не рассматривается. Далее в работе этот подход обсуждается в приложении к реакциям диссоциации. Без значительных изменений он может быть также применен к реакциям обмена. Рассмотрим диссоциацию двухатомной молекулы АВ, происходящую при столкновении с атомом или молекулой газа М:



Далее предполагается непрерывный спектр вращательной энергии, что является достаточно обоснованным приближением для температур выше 100 К, рассматриваемых в настоящей работе. Спектр колебательной энергии молекул предполагается дискретным. При выводе модели используется предположение о том, что функции распределения скоростей молекул и вращательных энергий имеют соответственно максвелловскую и больцмановскую формы, а поступательно-вращательная температура равна T . Заселенность колебательных уровней дана распределением Больцмана, соответствующим колебательной температуре T_v , значение которой в общем случае не равно T .

Предположим, что сечение диссоциации σ_n молекулы АВ, находящейся на колебательном уровне n , является функцией суммы E вращательных энергий E_r сталкивающихся молекул АВ и М (если М — атом, то его вращательная энергия равна нулю) и поступательной энергии E_t относительного движения сталкивающихся молекул:

$$\sigma_n = \sigma_n(E) = \sigma_n(E_r + E_t).$$

Двухтемпературная константа $K(T, T_v)$ может быть представлена в виде

$$K(T, T_v) = \sum_{n=0}^{N_{\max}} f_v(n, T_v) K_n(T)$$

или

$$K(T, T_v) = \sum_{n=0}^{N_{\max}} f_v(n, T_v) \int_0^\infty \int_0^\infty \sigma_n(E) \sqrt{\frac{2E_t}{m_r}} f_t(E_t, T) f_r(E_r, T) dE_r dE_t. \quad (2)$$

Здесь $K_n(T)$ — уровневая константа скорости диссоциации, N_{\max} — номер колебательного уровня, соответствующего пределу диссоциации (максимальный уровень), m_r — приведенная масса сталкивающихся молекул, f_t — больцмановская функция распределения энергии относительного поступательного движения молекул

$$f_t(E_t, T) = \frac{2\sqrt{E_t}}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right),$$

f_r — бoльцмановская функция распределения вращательной энергии молекулы АВ, если М — атом, или обеих молекул АВ и М (число степеней свободы ξ_r , равно двум для двухатомных молекул)

$$f_r(E_r, T) = \frac{2E_r^{\xi_r/2-1}}{\Gamma(\xi_r/2)(kT)^{\xi_r/2}} \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right),$$

где k — постоянная Больцмана.

Распределение Больцмана колебательных уровней f_v , имеет вид

$$f_v(n, T) = \frac{1}{Q(T_v)} \exp\left(-\frac{E_v(n)}{kT_v}\right),$$

где $E_v(n)$ обозначает энергию уровня n и

$$Q(T_v) = \sum_{n=0}^{N_{\max}} \exp\left(-\frac{E_v(n)}{kT_v}\right) \text{ — статистическая сумма.}$$

Если двухтемпературная константа скорости известна на некоторых интервалах поступательной $[T_1, T_2]$ и колебательной $[T_{v1}, T_{v2}]$ температур, то соотношение может рассматриваться как интегральное уравнение, решением которого является набор уровней сечений

$$\sigma_n(E), \quad n = 0, \dots, N_{\max}.$$

В качестве функции $K(T, T_v)$ в равенстве (2) могут использоваться константы, основанные на различных выражениях для фактора неравновесности. В настоящей работе используется выражение, предложенное Кузнецовым [9] (также представленное в работе [8]):

$$K(T, T_v) = K_0(T) \frac{1 - \exp(-\theta_v/T_v)}{1 - \exp(-\theta_v/T)} \exp\left(-E_v^* \left(\frac{1}{kT_v} - \frac{1}{kT}\right)\right), \quad (3)$$

где θ_v — характеристическая колебательная температура молекулы АВ, а E_v^* — слабо зависящий от температуры параметр, приблизительно равный 0,7 энергии диссоциации.

В отличие от случая, когда сечения определяются по одностемпературной константе (модели ТСЕ, VDF и т. п.), решение уравнения при использовании двухтемпературной константы, по-видимому, не может быть найдено в аналитической форме. Более того, задача решения этого уравнения принадлежит к классу некорректных обратных задач, что вносит дополнительные сложности в процесс ее численного решения (см. [10]). Одним из возможных методов решения таких задач является метод регуляризации Тихонова [14]. Процедура нахождения приближенного регуляризованного решения уравнения (2) детально описана в работе [10]. В частности, предлагается найти решение (набор уровней сечений $\sigma_n(E)$) в специальной форме, которая сводит решение уравнения (2) к численному решению двух более простых уравнений методом регуляризации Тихонова. Далее модель метода ПСМ [10], основанная на использовании этих сечений диссоциации, обозначается как модель KSS (Kuznetsov-based State Specific model — уровневая модель, основанная на теории Кузнецова). Ниже приводятся результаты применения такого подхода [10] к построению модели KSS (поиску уровней сечений реакций диссоциации) для воздушной смеси. В дальнейшем применяется кинетический механизм [15],

также использованный в работе [16], который содержит девятнадцать реакций диссоциации и обмена для пяти компонентов: N, O, N₂, NO и O₂. Модель KSS применяется в настоящей работе к реакциям диссоциации молекул азота и кислорода, которые оказывают наиболее существенное влияние на высотную аэротермодинамику:

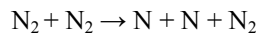


Здесь M обозначает любой из пяти компонентов смеси. Таким образом, уровневые сечения ищутся как численное решение уравнения (2) для десяти реакций диссоциации на интервалах температур: $T_1 = 5000$ К, $T_2 = 20000$ К, $T_{v1} = 5000$ К, и $T_{v2} = 20000$ К. Молекулярные колебания описываются на основе модели ангармонического осциллятора. В этом случае колебательная энергия уровня $n = 0, 1, 2, \dots, N_{\max}$ дается выражением

$$E_v(n) = k\theta_v(n+0,5) \left\{ 1 - (n+0,5) \frac{\eta\theta_v}{4\theta_d} \right\},$$

где $\theta_d = E_d/k$, а параметр ангармоничности $\eta \in (0,1)$. Чтобы обеспечить хорошее согласование по энергиям колебательных уровней с работами [17, 18], для N₂ значение параметра ангармоничности выбрано $\eta = 0,999$, а для O₂ — $\eta = 0,97$. Для этих значений η номер последнего колебательного уровня для азота $N_{\max} = 67$, а для кислорода — $N_{\max} = 45$.

Вычисленные по модели KSS сечения некоторых из этих десяти реакций представлены на рис. 2–4 для различных колебательных уровней n как функции суммы поступательной и вращательной энергий E . Характерной особенностью рассчитанных сечений является существенная зависимость их величины от номера уровня: сечения диссоциации с последних уровней на порядки величины превосходят сечения диссоциации с основного колебательного уровня. Это особенно хорошо видно на рис. 5, где показаны сечения диссоциации для реакции



в более наглядной форме, как функции двух переменных: суммы поступательной и вращательной энергий E и колебательного уровня n .

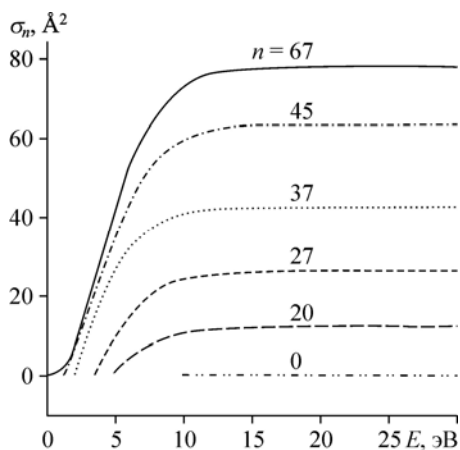


Рис. 2. Сечения реакции $\text{N}_2 + \text{N} \rightarrow 3\text{N}$ для различных колебательных уровней n .

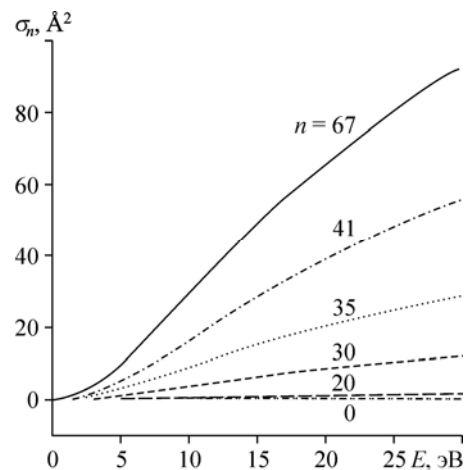


Рис. 3. Сечения реакции $\text{N}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{N} + \text{N}_2$ для различных колебательных уровней n .

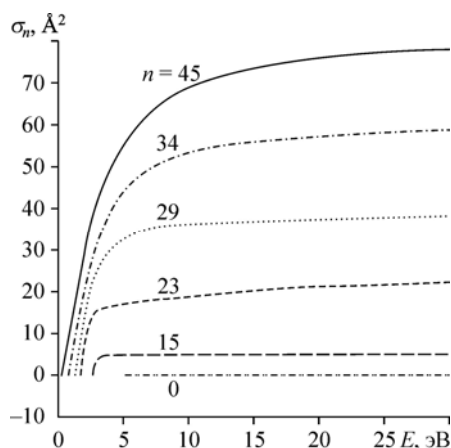


Рис. 4. Сечения реакции $O_2 + O \rightarrow 3O$ для различных колебательных уровней n .

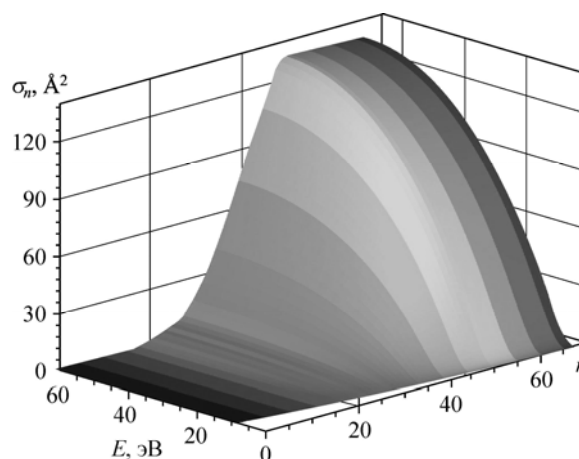


Рис. 5. Сечения реакции $N_2 + N_2 \rightarrow 2N + N_2$ для различных колебательных уровней n .

При моделировании химических реакций в методе ПСМ полное сечение столкновения σ_T определяется используемой моделью упругих столкновений (как правило, модель переменных твердых сфер или переменных мягких сфер). Для определенности далее используется модель переменных мягких сфер [19], и сечение упругого столкновения обозначается σ_{yc} . Химическая реакция между выбранной для столкновения парой молекул происходит с вероятностью P , которая определяется используемой моделью химических реакций. Для модели KSS эта вероятность

$$P(n, E, E_t) = \frac{\sigma_n(E)}{\sigma_T}.$$

Функции $\sigma_n(E)$ для каждой реакции и для каждого колебательного уровня загружаются в расчетную программу в виде таблиц для широкого диапазона значений E . Для определения полного сечения σ_T использовались два различных выражения $\sigma_T = \sigma_{yc}(E_t)$ и $\sigma_T = \max\{\sigma_{yc}(E_t), \sigma_n(E)\}$. Первое выражение является стандартным для метода ПСМ, а второе позволяет избежать нефизической ситуации, когда вероятность химической реакции превосходит единицу (см., например, [20]). Представленная выше модель химических реакций KSS была имплементирована в программную систему SMILE++ [21] для исследования течений разреженного газа методом ПСМ, разработанную в ИТПМ СО РАН.

Так как в модели KSS в качестве исходных данных используется двухтемпературная константа скорости реакции (которая совпадает с константой Аррениуса при $T_v = T$), модель должна воспроизводить аррениусовскую температурную зависимость при расчетах реакций методом ПСМ в «равновесном резервуаре» (см., например, [1]). Равновесный резервуар понимается как система большого числа молекул, находящаяся в термическом равновесии по всем рассматриваемым степеням свободы при фиксированной температуре $T = T_t = T_r = T_v$. Для поддержания такого состояния равновесия процедура химических столкновений (т. е. столкновений, в которых происходит изменение химического состава смеси) в программе метода ПСМ отключена, а проводится только подсчет и осреднение по времени количества возможных химических столкновений, чтобы получить скорость химической реакции при заданной температуре. Вычисления при различных температурах дают температурную зависимость константы скорости реакции. Также использовался вариант равновесного резервуара, колебательная температура T_v

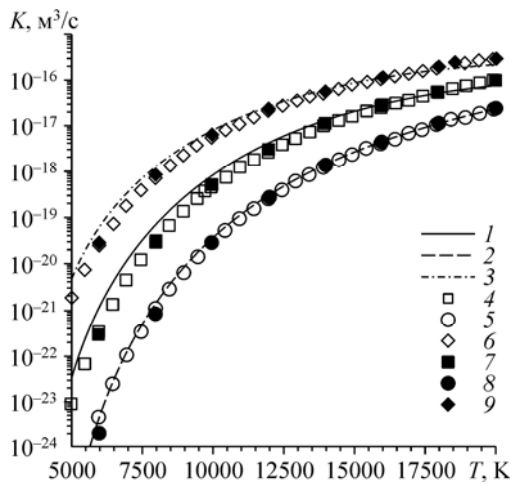


Рис. 6. Константа скорости реакции $N_2 + N \rightarrow 3N$, m^3/c . Двухтемпературная константа (линии) $K(T, T_v)$: $T_v = T$ (1), $0,7 T$ (2), $1,5 T$ (3); результаты численного интегрирования рассчитанных сечений (светлые символы): $T_v = T$ (4), $0,7 T$ (5), $1,5 T$ (6); статистическое моделирование с использованием системы SMILE++ (темные символы): $T_v = T$ (7), $0,7 T$ (8), $1,5 T$ (9).

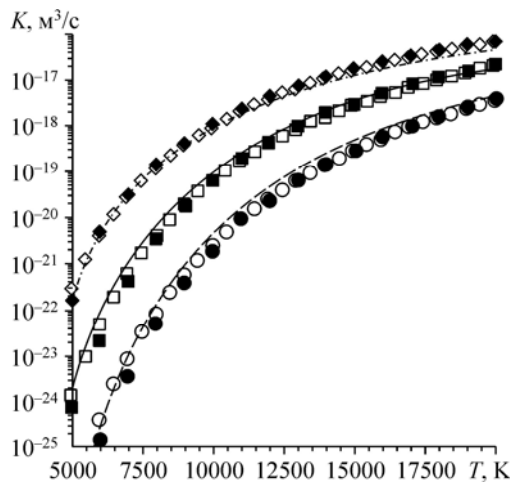


Рис. 7. Константа скорости реакции $N_2 + N_2 \rightarrow 2N + N_2$, m^3/c .

Обозначения см. на рис. 6.

поддерживалась отличной от температуры $T = T_t = T_r$ поступательной и вращательной степеней свободы. Функции распределения для каждой степени свободы были равновесными. Столкновения с поступательно-колебательным обменом были отключены. Данная процедура позволяет определять скорость реакций в методе ПСМ для различных значений T и T_v .

На рис. 6–8 константа скорости различных реакций диссоциации, полученная в вычислениях методом ПСМ (темные символы), сравнивается с двухтемпературной константой и константой, полученной прямым численным интегрированием рассчитанных уровней сечений. Все три результата очень хорошо согласуются в широком диапазоне температур для различных отношений T и T_v . Эта согласованность может рассматриваться как верификация модели KSS в смысле правильного воспроизведения двухтемпературной константы скорости диссоциации и ее правильной реализации в программной системе SMILE++.

В следующем разделе рассмотрено термически и химически неравновесное течение, типичное для задач высотной аэротермодинамики, на примере которого можно оценить влияние используемой химической модели на структуру течения, а также тепловые и силовые нагрузки на КА.

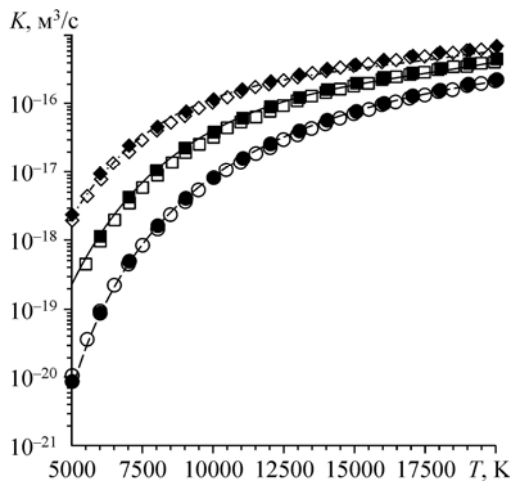
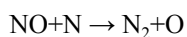
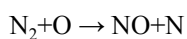
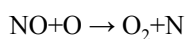
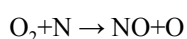
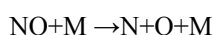


Рис. 8. Константа скорости реакции $O_2 + O \rightarrow 3O$, m^3/c .

Обозначения см. на рис. 6.

Двумерное обтекание цилиндра

С использованием системы SMILE++ проведен расчет двумерного обтекания цилиндра радиусом 1 м при числе Кнудсена $Kn = 0,01$ (рассчитанном по радиусу цилиндра) для условий входа в атмосферу с использованием различных химических моделей: модель нереагирующего газа, модель TCE и модель KSS. В случае модели TCE для всех девятнадцати реакций использовалась ее модификация для дискретного колебательного спектра [22], при этом все параметры описания вращательной и колебательной энергии молекул для обеих химических моделей совпадали. В случае расчетов моделью KSS для десяти реакций диссоциации азота и кислорода (4) и (5) применялся подход, описанный в предыдущем разделе (диссоциация при столкновении с каждым из пяти компонентов смеси M рассматривается в рамках метода ПСМ, как отдельная реакция). Оставшиеся девять реакций диссоциации и обмена



моделировались так же, как в случае TCE. Во всех трех рассмотренных случаях применялась модель переменных мягких сфер для упругих столкновений и модель Ларсена–Боргнакке с зависящими от температуры столкновительными числами [12] для поступательно-вращательного и поступательно-колебательного энергообмена. Была использована поправка колебательного столкновительного числа в соответствии с работой [23]. Рассматривались следующие параметры набегающего потока: скорость 7810 м/с, температура 178,2 К, мольные доли N_2 , O_2 и O — 0,775, 0,204 и 0,021 соответственно. На поверхности цилиндра задавались условия диффузного отражения с полной аккомодацией энергии, а температура поверхности предполагалась равной 1000 К. Оценка влияния каталитических свойств поверхности была проведена сравнением расчетов с некаталитической и абсолютно каталитической поверхностями. На абсолютно каталитической поверхности атомарные азот и кислород рекомбинировали с единичной вероятностью, при этом предполагалось, что вся энергия рекомбинации поглощается стенкой (т. е. дает вклад в тепловой поток), а образовавшиеся в результате реакции молекулярные кислород или азот отражаются от поверхности диффузно с распределением, соответствующим температуре стенки.

На рис. 9–11 показаны поля поступательной температуры для всех трех случаев. В случае нереагирующего течения наблюдается наибольший отход волны и наибольшая температура за ее фронтом, в то время как для модели TCE отход головной волны примерно на 30 % меньше, а температура за фронтом существенно ниже. Случай модели KSS занимает промежуточное положение между случаями нереагирующего газа и моделью TCE как по температуре, так и по величине отхода ударной волны.

На рис. 12 показаны различные параметры вдоль линии торможения для случая модели KSS. Течение на рисунке направлено слева направо, а начало координат соответствует точке торможения. Поступательная, вращательная и колебательная температуры сильно отличаются в ударной волне и становятся равными друг другу только в окрестности точки торможения, где также наблюдается сильное падение температуры за счет влияния холодной стенки. Плотность монотонно вырастает почти на порядок величины в ударной волне, в окрестности точки торможения наблюдается более быстрый рост плотности до величины, превышающей в пятьдесят раз значение в набегающем

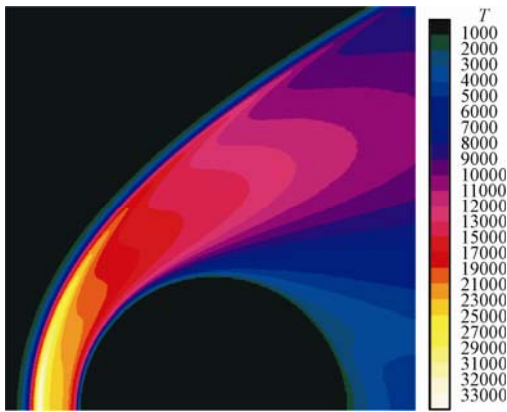


Рис. 9. Поле поступательной температуры, нереагирующее течение.

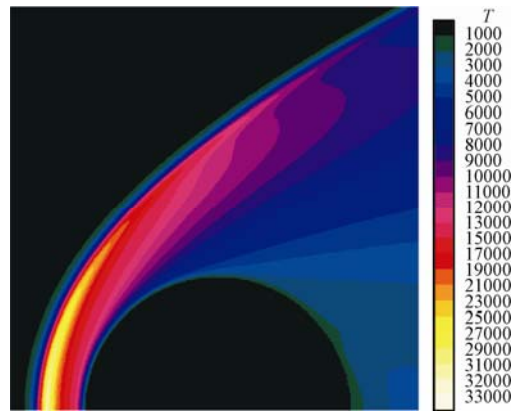


Рис. 10. Поле поступательной температуры, модель KSS.

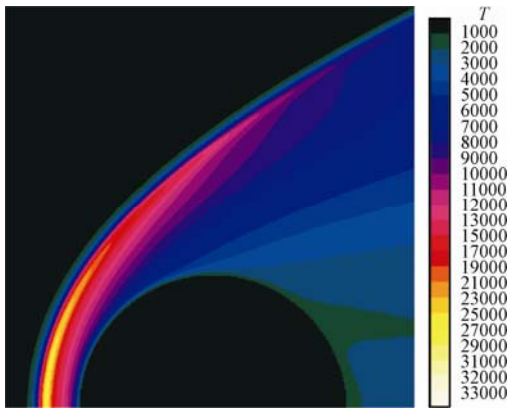


Рис. 11. Поле поступательной температуры, модель TCE.

потоке. Давление, которое пропорционально произведению числовой плотности и поступательной температуры, возрастает в ударной волне примерно в тысячу раз. Отличие в температурах различных мод, упомянутое выше, свидетельствует о высокой степени термической неравновесности. При таких условиях модели химических реакций, используемые в настоящем исследовании, и должны давать различные

результаты, что объясняет отличия на рис. 9–11 (при условиях, когда $T_t > T_v$, скорость, предсказываемая моделью KSS, должна быть меньше скорости, предсказываемой моделью TCE).

На рис. 13 представлены графики поступательной и колебательной температур N_2 вдоль линии торможения во всех трех случаях (нерагирующий газ, модель KSS, модель TCE). Действительно, в области, где поступательная температура выше колебательной температуры, модель KSS предсказывает меньшую скорость диссоциации, чем модель TCE. Такое уменьшение, в свою очередь, делает структуру течения более похожей на случай нереагирующего газа: возрастают температура и отход ударной волны. Отметим интересный факт, что модель KSS ближе к случаю нереагирующего газа по величине отхода ударной волны и максимальному значению поступательной температуры. По величине же поступательной температуры за фронтом ударной волны (при $X = -0,1$ м) модель KSS ближе к случаю с моделью TCE.

На рис. 14–15 показаны профили массовой доли компонентов для случаев модели TCE и модели KSS с некаталитической и абсолютно каталитической стенками. Случай нереагирующего течения не представлен на рисунках, т. к. для этого случая состав смеси почти постоянен во всем поле течения, и массовые доли могут варьироваться только в пределах нескольких процентов в зонах больших градиентов за счет диффузии. Как видно при сравнении профилей молекулярного и атомарного азота для некаталитического случая, модель TCE предсказывает большую степень диссоциации азота (массовая доля

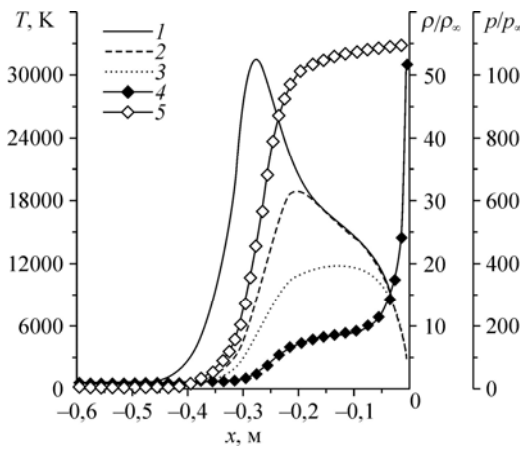


Рис. 12. Поступательная, вращательная, колебательная температуры, плотность и давление вдоль линии торможения (модель KSS).

1 — T , 2 — T_r , 3 — T_v , 4 — ρ/ρ_∞ , 5 — p/p_∞ .

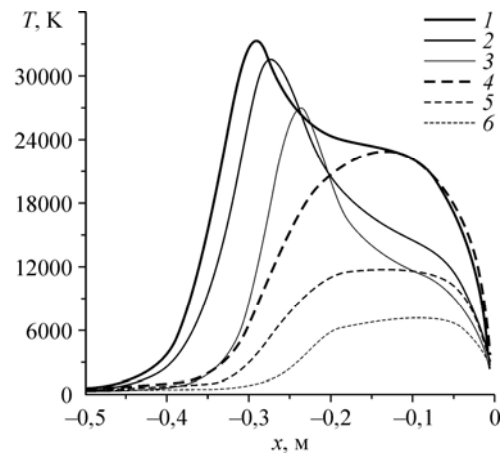


Рис. 13. Поступательная и колебательная температуры вдоль линии торможения для разных моделей.

Поступательная: 1 — без химических реакций, 2 — модель KSS, 3 — модель TCE; колебательная: 4 — без химических реакций, 5 — модель KSS, 6 — модель TCE.

атомарного азота выше более чем на 50 %), что объясняется большей скоростью диссоциации, чем в случае модели KSS. Обе модели дают практически одинаковую степень диссоциации кислорода, фактически кислород диссоциирует полностью и представлен за фронтом волны только в атомарном виде. Также отметим, что модель KSS дает заметно более высокую массовую долю NO во фронте ударной волны по сравнению с результатами модели TCE. Каталитические химические реакции в обоих случаях приводят к падению массовой доли атомарных компонентов в окрестности стенки: атомарный азот исчезает практически полностью, в то время как массовая доля атомарного кислорода составляет около пяти процентов на стенке цилиндра для обеих химических моделей. Соответственно, массовые доли молекулярных кислорода и азота за счет поверхностной рекомбинации вырастают до значений, близких к значениям в набегающем потоке. Отметим, что за счет реакции обмена

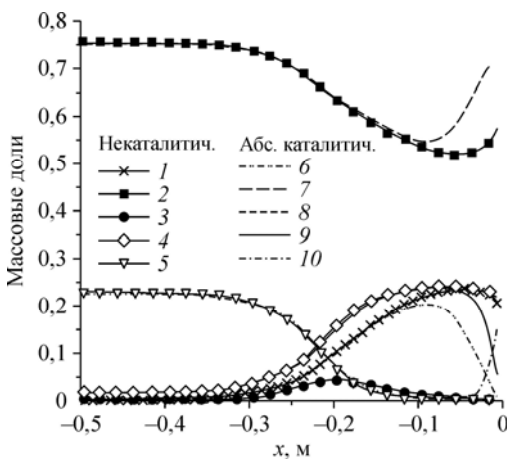
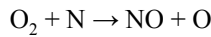


Рис. 14. Массовая доля компонентов вдоль линии торможения (модель KSS). 1, 6 — N, 2, 7 — N_2 , 3, 8 — NO, 4, 9 — O, 5, 10 — O_2 .

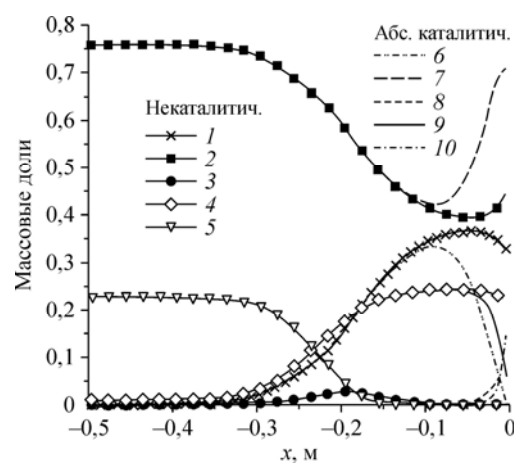


Рис. 15. Массовая доля компонентов вдоль линии торможения (модель TCE). Обозначения см. на рис. 14.

в окрестности точки торможения в случаях с абсолютно каталитической стенкой наблюдается существенный рост массовой доли NO до значений, близких к 15 %.

В таблице приводятся безразмерные интегральные аэротермодинамические характеристики: коэффициент сопротивления C_D и коэффициент теплопередачи C_h . Видно, что химические реакции оказывают лишь незначительное влияние на сопротивление цилиндра (отличие между всеми случаями в пределах 3 %), в то время как влияние на тепловой поток является весьма значительным. В частности, в рассматриваемых условиях для некаталитической стенки модель TCE предсказывает более чем в два раза меньшую величину интегрального потока тепла, чем в нереагирующем течении. Использование модели KSS приводит к более чем 30-процентному увеличению интегрального потока тепла по сравнению со случаем модели TCE. Отметим, что эта разница может увеличиться с уменьшением числа Кнудсена (или высоты полета). Таким образом, тепловые нагрузки, предсказываемые в численном моделировании, заметно увеличиваются, если при определении сечений химических реакций учитывать зависимость константы скорости реакции от колебательной температуры. Для абсолютно каталитической стенки тепловой поток возрастает за счет выделения на поверхности энергии рекомбинации, при этом значения теплового потока для обеих моделей лежат в пределах 4 % от нереагирующего значения.

Таблица

Аэротермодинамические характеристики

| | C_D | C_h |
|----------------------|-------|-------|
| Нереагирующий газ | 1,35 | 0,142 |
| TCE | 1,32 | 0,066 |
| TCE, абсолют. катал. | 1,33 | 0,137 |
| KSS | 1,32 | 0,086 |
| KSS, абсолют. катал. | 1,33 | 0,140 |

Заключение

Разработана молекулярная столкновительная модель KSS, описывающая высокотемпературные химические реакции в воздушной смеси и специально предназначенная для использования в методе ПСМ. Модель имплементирована в программный комплекс SMILE++. Уровневые сечения химических реакций для колебательных состояний получены в виде зависимости от суммы поступательной и вращательной энергий на основе известной зависимости константы скорости реакции от поступательной и колебательной температур $K(T, T_v)$. Получаемые в расчетах методом ПСМ по этой модели скорости реакции диссоциации азота и кислорода воспроизводят двухтемпературную кинетику на макроскопическом уровне при условии Больцмановских функций распределения всех энергетических мод. Для условий обтекания космического аппарата при орбитальном входе в атмосферу Земли применение модели KSS дает более низкую скорость диссоциации азота за волной, приводит к более высокой температуре потока (что проявляется в большем потоке тепла на поверхность тела) и большему отходу ударной волны, чем при использовании стандартной модели TCE. Важной особенностью предлагаемой модели является возможность ее использования в гибридных непрерывно-кинетических программах, предназначенных для решения прикладных задач высотной аэротермодинамики космических аппаратов. В этом случае химические реакции в непрерывном модуле гибридной программы описываются с помощью двухтемпературной константы скорости реакций $K(T, T_v)$, что является типичной процедурой для непрерывного подхода, в то время как предложенная в настоящей работе модель KSS используется в ПСМ-модуле программы.

Список литературы

1. **Wadsworth D.C., Wysong I.J.** Vibrational favoring effects in DSMC dissociation models // *Phys. Fluids*. 1997. Vol. 9, No. 12, P. 3873–3884.
2. **Ivanov M.S., Gimelshein S.F.** Computational hypersonic rarefied flows // *Annual Review of Fluid Mechanics*. Vol. 30. Annual Reviews Inc. Palo Alto, California, USA, 1998. P. 469–505.
3. **Bird G.** Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows. Oxford Press, 1994. 458 p.
4. **Haas B.L., Boyd I.D.** Models for direct Monte Carlo simulation of coupled vibration-dissociation // *Phys. Fluids A*. 1993. Vol. 5, No. 2. P. 478–489.
5. **Hammerling P., Teare J.D., Kivel B.** Theory of radiation from luminous shock waves in nitrogen // *Phys. Fluids A*. 1959. Vol. 2, No. 4. P. 422–426.
6. **Marrone P.V., Treanor C.E.** Chemical relaxation with preferential dissociation from excited vibrational levels // *Phys. Fluids*. 1963. Vol. 6, No. 9. P. 1215–1221.
7. **Физико-химические процессы в газовой динамике: компьютеризованный справочник.** В 3-х томах. Т. I: Динамика физико-химических процессов в газе и плазме // Под ред. Г.Г. Черного и С.А. Лосева. М.: Изд. Моск. ун-та, 1995. 350 с.
8. **Кривоносова О.Э., Шаталов О.П.** Численный анализ констант скорости диссоциации двухатомных молекул в квазистационарных условиях колебательной неравновесности // *Химическая физика*. 1999. Т. 18, № 9. С. 22–31.
9. **Кузнецов Н.М.** Кинетика мономолекулярных реакций. М.: Наука, 1982. 223 с.
10. **Bondar Ye.A., Ivanov M.S.** // *AIAA Paper*. 2007. No. 0614.
11. **Бондарь Е.А.** Учет эффектов реального газа в статистическом моделировании неравновесных разреженных течений: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.02.05: защищена 13.11.2007. Новосибирск, 2007. 190 с.
12. **Gimelshein S., Wysong I., Bondar Ye., Ivanov M.** Accuracy analysis of DSMC chemistry models applied to a normal shock wave // *Proc. of 28th Intern. Symp. of Rarefied Gas Dynamics*, 9–13 July 2012, Zaragoza, Spain / Ed. by M. Mareschal, A. Santos. AIP Conf. Proc. 2012. Vol. 1501. P. 637–644.
13. **Borgnakke C., Larsen P.S.** Statistical collision model for Monte Carlo simulation of polyatomic gas mixture // *J. Comp. Phys*. 1975. Vol. 18. P. 405–420.
14. **Тихонов А.Н., Арсенин В.Я.** Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979. 284 с.
15. **Bortner M.H.** Suggested standard chemical kinetics for flow field calculations — a consensus opinion // *AMRAC Proc.*, Vol. XIV, Pt. I, Doc. No. 4613-135-X, Inst. Sci. Technol., Univ. of Michigan, Apr. 18, 1966. P. 569–581.
16. **Moss J.N., Bird G.A., Dogra V.K.** Nonequilibrium thermal radiation for aeroassist flight experiment vehicle // *AIAA Paper*. 1988. No. 88–0081.
17. **Esposito F., Capitelly M., Gorse C.** Quasi-classical dynamics and vibrational kinetics of N+N₂(v) system // *Chem. Phys*. 2000. Vol. 257. P. 193–202.
18. **Esposito F., Capitelly M.** Quasi-classical trajectory calculations of vibrationally specific dissociation cross-sections and rate constants for the reaction O + O₂(v) → 3O // *Chem. Phys. Lett*. 2002. Vol. 364. P. 180–187.
19. **Koura K., Matsumoto H.** Variable soft sphere molecular model for inverse-power-law of Lennard–Jones potential // *Phys. Fluids A*. 1991. Vol. 3, No. 10. P. 2459–2465.
20. **Bondar Ye., Gimelshein N., Gimelshein S., Ivanov M., Wysong I.** On the Accuracy of DSMC modeling of rarefied flows with real gas effects // *Rarefied Gas Dynamics: 24th Int. Symp.*, Porto Giardino, Italy, July 10–16, 2004 / Ed. M. Capitelly. AIP Conf. proc., 2005. Vol. 762. P. 607–611.
21. **Ivanov M.S., Kashkovsky A.V., Vashchenkov P.V., Bondar Ye.A.** Parallel object-oriented software system for DSMC modeling of high-altitude aerothermodynamic problems // *Proc. of 27th Int. Symp. on Rarefied Gas Dynamics*, 10–15 July 2010, Pacific Grove, California (USA) / Ed. by D.A. Levin, I.J. Wysong, A.L. Garcia. AIP Conf. Proc., 2010. Vol. 1333. P. 211–218.
22. **Gimelshein S.F., Gimelshein N.E., Levin D.A., Ivanov M.S., Wysong I.J.** On the use of chemical reaction rates with discrete internal energies in the direct simulation Monte–Carlo method // *Phys. Fluids*. 2004. Vol. 16, No. 7. P. 2442–2451.
23. **Gimelshein N.E., Gimelshein S.F., Levin D.A.** Vibrational relaxation rates in the direct simulation Monte–Carlo method // *Phys. Fluids*. 2002. Vol. 14, No. 12. P. 4452–4455.

*Статья поступила в редакцию 26 февраля 2013 г.,
после доработки — 21 апреля 2013 г.*