

УДК 629.7.036

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ И ВЛИЯНИЕ ГОМОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ В ПОГРАНИЧНОМ СЛОЕ НА ГЕТЕРОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ С УГЛЕРОДОМ ПРОКОКСОВАННОГО СЛОЯ ТЕПЛОЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ

© 2022 г. В. В. Мионов*, М. А. Толкач, В. В. Глевцев

ГНЦ ФГУП “Центр Келдыша”, Москва, Россия

*E-mail: kerc@elnet.msk.ru

Поступила в редакцию 10.12.2021 г.

После доработки 09.04.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Предложен метод расчета доли окислительных компонентов из нагревающего потока, достигающих поверхности прококсованного слоя. Проведены оценки тепловых эффектов гомогенных реакций окисляющих компонентов из нагревающего потока (H_2O и CO_2) с активными компонентами продуктов пиролиза резиноподобной тепловой защиты (метана и этилена) и гетерогенных реакций с углеродом прококсованного слоя теплозащитного покрытия. Установлено, что данные реакции сопровождаются значительным эндотермическим эффектом. Оценено влияние гомогенных реакций в пограничном слое на гетерогенные реакции с углеродом прококсованного слоя резиноподобного теплозащитного покрытия.

DOI: 10.31857/S004036442206014X

ВВЕДЕНИЕ

В качестве теплозащитных покрытий (ТЗП) в высокотемпературных энергоустановках, в том числе в ракетных двигателях твердого топлива [1–3], широко применяются резиноподобные теплозащитные материалы (ТЗМ). В процессе их работы под воздействием радиационного q_r и конвективного q_k тепловых потоков материалы ТЗП интенсивно прогреваются. Температура поверхности быстро возрастает и при достижении значений 500–600 К начинается процесс термического разложения исходного ТЗМ (рис. 1). Здесь ГПД – газообразные продукты деструкции ТЗП; СОК – силовая оболочка корпуса; C_i , C_v – концентрации активных компонентов соответственно из нагревающего потока (окислителя) и вдуваемого пиролизного газа (горючего); T , u – температура и скорость газового потока в пограничном слое; $\dot{m}_{\text{ПГ}}$ – массовый поток вдуваемых продуктов деструкции ТЗМ (пиролизных газов) с единицы поверхности кокса.

Зона разложения с переменной скоростью перемещается внутрь покрытия, а на поверхности образуется пористый коксовый остаток. Термическое разложение материалов сопровождается выделением газовых компонентов, таких как метан, этилен, водород, ацетилен, бензол, которые фильтруются через коксовый слой, вдуваются в газовый поток и при больших температурах также взаимодействуют с окисляющими компонентами в пограничном слое, главным образом с парами воды и углекислым газом из нагревающего потока (в

частности, содержащимися в продуктах сгорания твердых топлив в реактивных двигателях [1, 4]). Неизрасходованные в пограничном слое химически активные компоненты продуктов нагревающего потока могут достигать поверхности прококсованного слоя и вступать в реакции с углеродом кокса. В итоге коксовый слой разрушается на поверхности.

Большинство перечисленных процессов являются нестационарными и реализуются с поглощением тепла как внутри материала, так и в пограничном слое, а также на поверхности коксового слоя при его омывании нагревающим потоком.

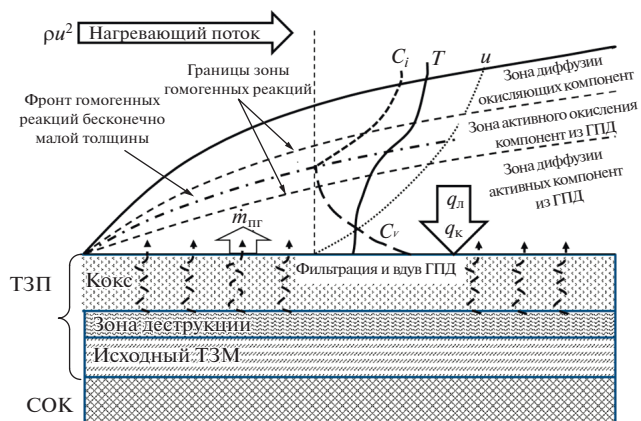


Рис. 1. Схема прогрева ТЗП и диффузионного окисления пиролизных газов в пограничном слое.

Задача о расчете турбулентного пограничного слоя при наличии гомогенного реагирования в пограничном слое и гетерогенного реагирования на поверхности ТЗП представляет значительный интерес [1, 5]. Данная задача возникает при определении скорости химического разрушения коксового остатка ТЗП при вдуве пиролизных газов, содержащих реакционно способные вещества.

Условия работы резиноподобных ТЗМ во многих высокотемпературных установках характеризуются относительно низкими значениями коэффициентов теплообмена $\alpha/C_p \leq 0.5$ кг/(м² с), относительно высокими давлениями $P \geq 5.0$ МПа, температурами нагревающего потока в пограничном слое до 3500 К и с преобладающим тепловым потоком к поверхности ТЗП за счет излучения [1]. Такие условия дают основание предполагать, что окислительные компоненты из нагревающего потока в значительной мере израсходуются при взаимодействии с вдуваемыми активными компонентами пиролизного газа, выделяемыми, как это подтверждено экспериментально [2], при термодеструкции ТЗП. В силу этого проникновение окислительных компонентов из нагревающего потока к поверхности коксового остатка, а следовательно, и разрушение прококсованного слоя на поверхности уменьшаются.

Описание гомогенного реагирования в пограничных слоях является весьма сложной задачей. Из-за большого числа газодинамических и тепловых параметров расчет пограничного слоя требует совместного решения динамической, тепловой и диффузионной задач. При этом необходимо учитывать переменность (в том числе и зависимость от температуры) теплофизических свойств, химическую кинетику, многокомпонентную диффузию и ряд других факторов. В таких условиях точное решение задачи становится проблематичным. В силу этого для анализа влияния химических реакций в пограничном слое часто используются упрощающие модели, наиболее распространенной из которых является диффузионная модель [5–7]. Схема, используемая при описании такой модели, показана на рис. 1.

Рассматриваемая схема диффузионной модели позволяет учесть гетерогенное реагирование на стенке за счет активных компонентов из нагревающего потока, оставшихся после гомогенных реакций внутри пограничного слоя.

Согласно схеме, реальное распределение концентраций реагирующих компонентов заменяется введением одного или нескольких “фронтов” химических реакций. Положение фронта определяется условием стехиометрического смешения потоков условных горючего и окислителя. В случае если плотность массового потока вдуваемых активных пиролизных газов (горючего) превышает стехиометрическое отношение, не израсходованная в зоне гомогенных реакций их доля диффундирует к границе пограничного слоя. При недо-

статочном для стехиометрического реагирования количестве вдуваемых газов неизрасходованная в зоне гомогенных реакций часть окисляющих компонентов из нагревающего потока диффундирует к поверхности прококсованного слоя ТЗП и может вступать в гетерогенные реакции с углеродом.

Целью настоящей работы являются определение доли окислительных компонентов из нагревающего потока, достигающих поверхности прококсованного слоя, и оценка тепловых эффектов, обусловленных химическим гомогенным реагированием в пограничном слое и гетерогенными реакциями с углеродом прококсованного слоя ТЗП на его поверхности.

Оценка влияния состава пиролизных газов на тепловые эффекты в пограничном слое проведена для двух основных составов пиролизного газа (продуктов деструкции ТЗП) [2]:

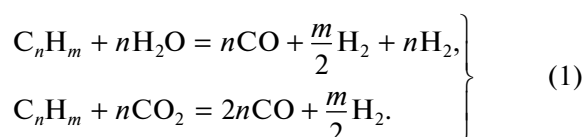
- 1) пиролизный газ состоит только из метана CH_4 ;
- 2) пиролизный газ в виде смеси метана CH_4 и этилена C_2H_4 с известными массовыми концентрациями.

В качестве активных окислительных компонентов нагревающего потока рассматриваются газообразные H_2O и CO_2 . Считается, что определяющими в уносе углеродных материалов являются химические реакции углерода с данными кислородсодержащими компонентами [1]. Такие компоненты присутствуют, например, в продуктах сгорания твердых ракетных топлив [1]. Концентрация активного кислорода в продуктах сгорания твердых топлив, незначительна [4].

С использованием предлагаемой методики соответствующие оценки могут быть проведены для любого окисляющего компонента. В книге [1] отмечается, что “...неоднозначно трактуется роль хлора, хлористого водорода (HCl) и других соединений хлора в термодинамических процессах с углеродом, характерных для высокотемпературных сред сложного химического состава. По некоторым свидетельствам соединения хлора пассивны во всем температурном диапазоне, вплоть до 3300–3500 К”. В других работах отмечается, что HCl , не принимая непосредственного участия в процессах химического взаимодействия (с углеродом), оказывает ингибирующее воздействие на другие реакции, в том числе и окислительные (с кислородсодержащими веществами). Результаты исследований показывают, что в температурном диапазоне до 2500 К ингибирующее влияние Cl и HCl на 5–15% уменьшает скорость реакций углеродных компонентов.

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассматривается решение частной задачи реакции окислительных компонентов из нагревающего потока H_2O и CO_2 со смесью активных пиролизных компонентов в виде газа C_nH_m в пограничном слое, т.е. учитываются следующие реакции:

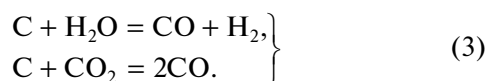


Стехиометрические коэффициенты ϑ_{vi} в этих реакциях i -го окисляющего компонента с химически активной долей вдуваемого газа определяются следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \vartheta_{v,1} = \vartheta_{v,H_2O} &= n \frac{M_{H_2O}}{M_{C_n H_m}}, \\ \vartheta_{v,2} = \vartheta_{v,CO_2} &= n \frac{M_{CO_2}}{M_{C_n H_m}} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

где M – молекулярная масса соответствующего компонента.

Непрореагировавшие в пограничном слое окислительные компоненты из нагревающего потока достигают поверхности ТЗП и вступают с углеродом прококсованного слоя в следующие гетерогенные реакции:



Эти реакции протекают в тонком мономолекулярном слое, удерживаемом силами химической адсорбции [4]. Для реакций (3) стехиометрические коэффициенты определяются соотношениями

$$\left. \begin{aligned} \vartheta_{c,1} = \vartheta_{c,H_2O} &= \frac{M_{H_2O}}{M_C}, \\ \vartheta_{c,2} = \vartheta_{c,CO_2} &= \frac{M_{CO_2}}{M_C} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Как в гомогенных с пиролизным газом (1), так и гетерогенных с коксовым остатком (3) реакциях образуются два компонента: CO и H_2 . Далее полагается, что эти компоненты химически инертны.

Легко проверить, что отношение стехиометрических коэффициентов $\frac{\vartheta_{v,i}}{\vartheta_{c,i}}$ для всех i окисляющих

компонентов является константой, равной $n \frac{M_C}{M_{C_n H_m}}$.

Строгое определение одной из важных переменных гомогенного реагирования в пограничном слое – плотности массового потока вдуваемых с единицы поверхности ТЗП (кокса) активных пиролизных газов $\dot{m}_{\text{пр}}$ возможно при решении сопряженной задачи тепломассообмена в пограничном слое совместно с решением стефановской задачи теплопроводности с соответствующими граничными условиями [1]. Для оценок используется приближенное соотношение [1], подтвержденное в том числе результатами экспериментальных исследований [3]:

$$\dot{m}_{\text{пр}} = (1 - K) \rho_{\text{тзп}} \frac{\xi}{2\tau^{1/2}}. \quad (5)$$

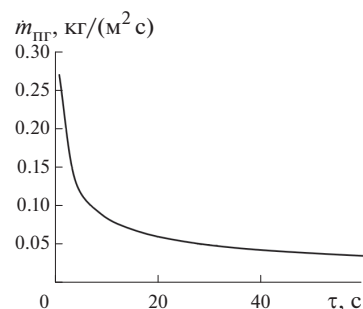


Рис. 2. Зависимость массового потока с единицы площади поверхности кокса вдуваемых в пограничный слой пиролизных газов от времени воздействия на ТЗП нагревающего потока.

Здесь K – коксовое число ТЗМ ($K = \rho_k / \rho_{\text{тзп}}$); ρ_k – плотность прококсованного слоя ТЗМ ($\text{кг}/\text{м}^3$); $\rho_{\text{тзп}}$ – плотность исходного ТЗМ ($\text{кг}/\text{м}^3$); ξ – экспериментальный коэффициент, определяющий глубину и скорость термической деструкции ($\text{м}/\text{с}^{1/2}$); τ – время воздействия нагревающего потока на ТЗП.

Для оценки $\dot{m}_{\text{пр}}$ взяты следующие значения: $K = 0,3$, $\rho_{\text{тзп}} = 1100 \text{ кг}/\text{м}^3$, $\xi = 0,7 \times 10^{-3} \text{ м}/\text{с}^{1/2}$ [1, 3]. В этом случае, согласно (5), получаем $\dot{m}_{\text{пр}} = 0,270/\tau^{1/2}$ ($\text{кг}/(\text{м}^2 \text{ с})$). Соответствующая зависимость плотности массового потока вдуваемых в пограничный слой пиролизных газов от времени прогрева теплозащитного материала показана на рис. 2. Достаточно интенсивный начальный вдув пиролизных газов в первые 10–15 с прогрева ТЗП резко ослабевает.

Для определения доли окисляющих компонентов, расходуемых во фронте гомогенных реакций в пограничном слое (рис. 1), воспользуемся соотношением, определяющим стехиометрическое количество (плотность массового потока) $\dot{m}_{\text{пр,ст}}$ пиролизного газа, необходимое для осуществления гомогенных реакций с расходом всех окисляющих компонентов, которые поступают из нагревающего потока в зону гомогенных реакций. В соответствии с законом Фика в приближении аналогии между процессами тепло- и массообмена для диффузионной модели реагирования в пограничном слое можно написать [1, 4, 6]

$$\dot{m}_{\text{пр,ст}} = \frac{\alpha}{c_p} B_{mv} (Le_i)^{0,7}, \quad (6)$$

$$B_{mv} = \sum_i \frac{C_{i,o}}{\vartheta_{v_{cm},i}}. \quad (7)$$

Здесь α/c_p – обобщенный коэффициент тепломассообмена; B_{mv} – окислительный потенциал по отношению к активному пиролизному газу; $\vartheta_{v_{cm},i}$ – стехиометрические коэффициенты для реакций пиролизного газа с i -й окисляющей компонентой из нагревающего потока (2); $C_{i,o}$ – массовая концентрация i -й окисляющей компоненты на границе пограничного слоя; Le_i – число

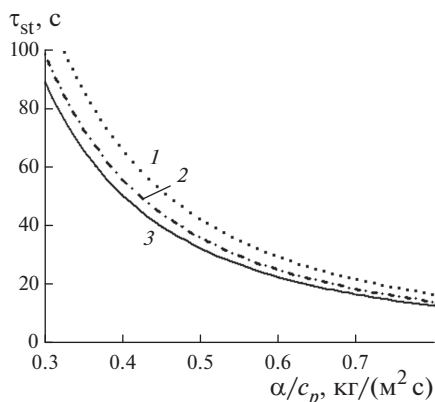


Рис. 3. Зависимости τ_{st} от обобщенного коэффициента теплообмена при $K = 0.3$, $\xi = 0.7 \times 10^{-3} \text{ м/с}^{1/2}$ и различных значениях B_{mv} : 1 – 0.0833, 2 – 0.0904, 3 – 0.0952.

$$\tau_{st} = \left(\frac{\xi(1-K)\rho_{ТЗП}}{2 \frac{\alpha}{c_p} B_{mv}} \right)^2.$$

Начиная с этого времени, происходит проникновение окисляющих компонентов к поверхности деструктирующегося покрытия. Зависимости τ_{st} от параметров ТЗП и условий теплообмена показана на рис. 3, 4. Расчеты проведены при следующих опорных значениях: $K = 0.3$, $\rho_{ТЗП} = 1100 \text{ кг/м}^3$, $\xi = 0.7 \times 10^{-3} \text{ м/с}^{1/2}$, $\alpha/c_p = 0.7 \text{ кг/(м}^2 \text{ с)}$.

Диапазон изменения коэффициентов теплообмена α/c_p выбран, согласно данным [1, 6], для условий прогрева в высокотемпературных установках. Диапазон изменения коксового числа K принят для коксующихся резиноподобных материалов (0.3 – для эластичных и 0.8 – для армированных ТЗМ). Полученные результаты указывают на то, что время начала диффузионного режима разрушения прококсованного слоя существенным образом зависит от обобщенного коэффициента теплообмена α/c_p и коксового числа теплозащитного покрытия K . Для наиболее распространенных эластичных ТЗМ с коксовым числом $K \approx 0.3$ при условиях теплообмена с $\alpha/c_p \approx 0.7 \text{ кг/(м}^2 \text{ с)}$ задержка в начале окисления прококсованного слоя составляет $\sim 20 \text{ с}$.

Льюиса (переменная поправка к аналогии между коэффициентами тепло- и массообмена [6]). Для многокомпонентной газовой смеси определение значения числа Льюиса является самостоятельной сложной задачей. Как принято в инженерной практике [4], полагается, что $Le_i = 1$.

При вдуве в пограничный слой активных пиролизных газов с плотностью массового потока $\dot{m}_{пг}$ (5), равным или больше $\dot{m}_{пг,ст}$ (6), все окисляющие компоненты из нагревающего потока израсходуются во фронте (рис. 1), а гетерогенные реакции с углеродом прококсованного слоя и соответствующие тепловые эффекты будут исключены.

Если $\dot{m}_{пг} < \dot{m}_{пг,ст}$, то поверхности прококсованного слоя будут достигать только не израсходованные (на реакции с активным пиролизным газом) в пограничном слое окисляющие компоненты. При $Le_i = 1$ и в предположении пропорционального $\dot{m}_{пг}$ расходования окисляющих компонентов получаем следующее соотношение для расчета расхода массы окисленного углерода \dot{m}_C ($\text{кг/(м}^2 \text{ с)}$) с единицы поверхности прококсованного слоя:

$$\dot{m}_C = \frac{\alpha}{c_p} P B_{mC}, \quad B_{mC} = \sum_i \frac{C_{i,0}}{\vartheta_{c,i}}, \quad (8)$$

$$P = 1 - (\dot{m}_{пг} / \dot{m}_{пг,ст}), \quad (9)$$

где B_{mC} – окислительный потенциал нагревающего потока по отношению к углероду прококсованного слоя ТЗП [6] при вдуве инертного пиролизного газа; P – поправка на изменение B_{mC} из-за уменьшения количества окисляющих компонентов в результате гомогенных реакций в пограничном слое (при вдуве активного пиролизного газа); $\vartheta_{c,i}$ – стехиометрические коэффициенты для реакций углерода прококсованного слоя с i -й окисляющей компонентой из нагревающего потока (4). Если $\dot{m}_{пг} > \dot{m}_{пг,ст}$ то $P = 0$.

Используя (5) и (6), определяем время прогрева ТЗП τ_{st} , при котором $\dot{m}_{пг,ст} = \dot{m}_{пг}$:

Согласно данным рис. 4, чем меньше коксовое число, тем более сильное влияние на время начала уноса прококсованного слоя оказывает величина окислительного потенциала гомогенных реакций B_{mv} . Из результатов расчетов (рис. 3, 4) также следует, что увеличение окислительного потенциала гомогенных реакций B_{mv} на $\sim 15\%$ приводит к уменьшению времени τ_{st} начала гетерогенных реакций на поверхности прококсованного слоя на $\sim 25\text{--}30\%$, т.е. к более раннему наступлению разрушения прококсованного слоя.

Рассмотрим изменение поправки P (9), определяющей снижение окислительного потенциала активных компонентов из нагревающего потока в отношении углерода прококсованного слоя B_{mC} , обусловленное расходом окисляющих компонентов на гомогенные реакции в пограничном слое. На рис. 5 приведена зависимость P от времени прогрева ТЗП. Расчеты выполнены при следующих значениях: $K = 0.3$, $\rho_{ТЗП} = 1100 \text{ кг/м}^3$, $\xi = 0.7 \times 10^{-3} \text{ м/с}^{1/2}$.

Окислительный потенциал по отношению к пиролизным газам в виде смеси CH_4 и C_2H_4 принят равным $B_{mv} = 0.0904$ (оценки величин окислительных потенциалов приведены ниже).

Результаты расчетов (рис. 3, 5) указывают на то, что чем выше обобщенный коэффициент теплообмена, тем раньше начинается проникновение окисляющих компонентов к поверхности прококсованного слоя и его химическое разрушение.

Обратимся теперь к тепловым эффектам рассмотренных выше гомогенных (1) и гетерогенных (3) реакций. Теплота любой реакции (даже пока

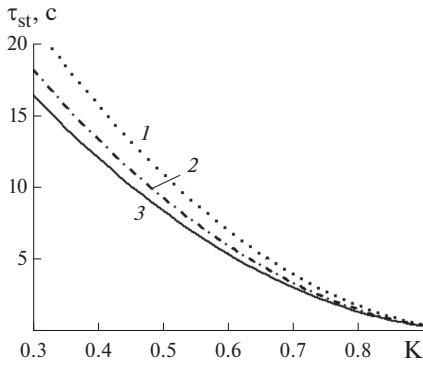


Рис. 4. Зависимости τ_{st} от коксового числа ТЗП при $\alpha/c_p = 0.7 \text{ кг}/(\text{м}^2 \text{ с})$, $\xi = 0.7 \times 10^{-3} \text{ м}/\text{с}^{1/2}$ и различных значениях B_{mv} : 1 – 0.0833, 2 – 0.0904, 3 – 0.0952.

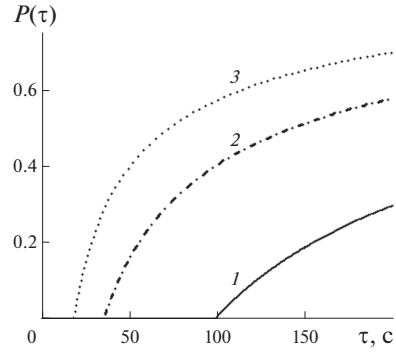


Рис. 5. Зависимости поправки к окислительному потенциалу относительно углерода кокса от времени воздействия нагревающего потока на ТЗП при различных условиях массообмена: 1 – $\alpha/c_p = 0.3 \text{ кг}/(\text{м}^2 \text{ с})$, 2 – 0.5, 3 – 0.7.

не осуществленной на практике) может быть вычислена как разность между суммой полных энтальпий всех реагентов и суммой полных энтальпий продуктов реакции [8]. Тогда для вычисления теплового эффекта с пиролизными активными газами и углеродом коксового остатка используем соотношения, следующие из уравнений (1) и (3):

а) H_2O и CO_2 с пиролизными активными газами (1)

$$\left. \begin{aligned} Q_{\text{H}_2\text{O},w}^v &= H_{v,w} + \vartheta_{v,1} H_{\text{H}_2\text{O},w} - \\ &- n \frac{M_{\text{CO}}}{M_v} H_{\text{CO},w} - \left(n + \frac{m}{2}\right) \frac{M_{\text{H}_2}}{M_v} H_{\text{H}_2,w}, \\ Q_{\text{CO}_2,w}^v &= H_{v,w} + \vartheta_{v,2} H_{\text{CO}_2,w} - \\ &- 2n \frac{M_{\text{CO}}}{M_v} H_{\text{CO},w} - \frac{m}{2} \frac{M_{\text{H}_2}}{M_v} H_{\text{H}_2,w}; \end{aligned} \right\} (10)$$

б) H_2O и CO_2 с углеродом коксового остатка (3)

$$\left. \begin{aligned} Q_{\text{H}_2\text{O},w}^c &= H_{c,w} + \vartheta_{c,1} H_{\text{H}_2\text{O},w} - \\ &- \frac{M_{\text{CO}}}{M_c} H_{\text{CO},w} - \frac{M_{\text{H}_2}}{M_c} H_{\text{H}_2,w}, \\ Q_{\text{CO}_2,w}^c &= H_{c,w} + \vartheta_{c,2} H_{\text{CO}_2,w} - 2 \frac{M_{\text{CO}}}{M_c} H_{\text{CO},w}. \end{aligned} \right\} (11)$$

Здесь $Q_{i,w}^v$ и $Q_{i,w}^c$ – тепловые эффекты при реагировании единицы массы вдуваемого газа и единицы массы углерода прококсованного слоя ТЗП с соответствующими i -ми (H_2O и CO_2) химически активными компонентами набегающего потока; $H_{v,w}$ – полная энтальпия пиролизного газа при рассматриваемой температуре, Дж/кг; $H_{c,w}$ – полная энтальпия углерода прококсованного слоя, Дж/кг; $H_{i,w}$ – полная энтальпия i окислительных компонентов (H_2O и CO_2), Дж/кг; $H_{\text{CO},w}$, $H_{\text{H}_2,w}$ – полная энтальпия продуктов реакций (CO и H_2) в пограничном слое и на поверхности кокса, Дж/кг; все значения энтальпий взяты при рассматриваемой температуре.

Индексы v и c в уравнениях указывают на пиролизный газ и углерод прококсованного слоя.

Как известно, полная энтальпия вещества при температуре T определяется соотношением [9, 10]

$$\widetilde{H}_T^0 = H_f^0 + (H_T^0 - H_{T_0}^0), \quad (12)$$

где H_f^0 – стандартный тепловой эффект образования вещества из элементов при T_0 и P_0 ; H_T^0 , $H_{T_0}^0$ – энтальпии рассматриваемого вещества при температурах T и T_0 соответственно.

Рассмотрим соотношения для смеси $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$. В этом случае смесь определяется условной формулой $\text{C}_{n_{cm}} \text{H}_{m_{cm}}$. В этом случае для реакций смеси с H_2O справедливо следующее аналогичное (10) соотношение:

$$\left. \begin{aligned} Q_{\text{H}_2\text{O},w}^{v_{cm}} &= H_{v_{cm},w} + \vartheta_{v_{cm},1} H_{\text{H}_2\text{O},w} - \\ &- \frac{n_{cm}}{M_{v_{cm}}} M_{\text{CO}} H_{\text{CO},w} - \frac{\left(n_{cm} + \frac{m_{cm}}{2}\right)}{M_{v_{cm}}} M_{\text{H}_2} H_{\text{H}_2,w}, \end{aligned} \right\} (13)$$

где $H_{v_{cm},w}$ – полная энтальпия смеси пиролизного газа, Дж/кг; $M_{v_{cm}}$ – молекулярная масса смеси; $\vartheta_{v_{cm},1}$ – стехиометрический коэффициент в реакции смеси пиролизного газа $\text{C}_{n_{cm}} \text{H}_{m_{cm}}$ с H_2O .

Далее полагаем, что для каждой из i окисляющих компонентов справедливо

$$Q_{i,w}^{v_{cm}} = g_{v_1} Q_{i,w}^{v_1} + g_{v_2} Q_{i,w}^{v_2},$$

где g_{v_1} , g_{v_2} – массовые доли CH_4 и C_2H_4 в смеси пиролизного газа, т.е. индексы v_1 и v_2 указывают соответственно на метан и этилен.

Соотношения для вычисления n_{cm} и m_{cm} в условной формуле смеси $\text{C}_{n_{cm}} \text{H}_{m_{cm}}$ могут быть получены, например, из первого уравнения (10). Используя это уравнение для метана и этилена и умножая соответственно на g_{v_1} и g_{v_2} , получаем два соотношения:

$$\begin{aligned}
g_{v_1} Q_{H_2O,w}^{v_1} &= g_{v_1} H_{v_1,w} + g_{v_1} \vartheta_{v_1,1} H_{H_2O,w} - \\
&- g_{v_1} n_1 \frac{M_{CO}}{M_{v_1}} H_{CO,w} - g_{v_1} \left(n_1 + \frac{m_1}{2} \right) \frac{M_{H_2}}{M_{v_1}} H_{H_2,w}, \\
g_{v_2} Q_{H_2O,w}^{v_2} &= g_{v_2} H_{v_2,w} + g_{v_2} \vartheta_{v_2,1} H_{H_2O,w} - \\
&- g_{v_2} n_2 \frac{M_{CO}}{M_{v_2}} H_{CO,w} - g_{v_2} \left(n_2 + \frac{m_2}{2} \right) \frac{M_{H_2}}{M_{v_2}} H_{H_2,w}.
\end{aligned}$$

Сложение данных выражений дает выражение уравнение для смеси метана с этиленом

$$\begin{aligned}
Q_{H_2O,w}^{v_{cm}} &= (g_{v_1} H_{v_1,w} + g_{v_2} H_{v_2,w}) + \\
&+ (g_{v_1} \vartheta_{v_1,1} + g_{v_2} \vartheta_{v_2,1}) H_{H_2O,w} - \\
&- \left(\frac{g_{v_1} n_1}{M_{v_1}} + \frac{g_{v_2} n_2}{M_{v_2}} \right) M_{CO} H_{CO,w} - \\
&- \left[g_{v_1} \frac{\left(n_1 + \frac{m_1}{2} \right)}{M_{v_1}} + g_{v_2} \frac{\left(n_2 + \frac{m_2}{2} \right)}{M_{v_2}} \right] M_{H_2} H_{H_2,w}.
\end{aligned} \quad (14)$$

Здесь n_1, n_2 – количество атомов углерода в молекулах метана и этилена; m_1, m_2 – количество атомов водорода в молекулах метана и этилена.

Из сопоставления (13) и (14) следуют соотношения для вычисления полной энтальпии смеси

$$H_{v_{cm},w} = (g_{v_1} H_{v_1,w} + g_{v_2} H_{v_2,w})$$

и стехиометрического коэффициента для смеси пиролизных газов с i -м окисляющим компонентом ($i = 1$ для H_2O , $i = 2$ для CO_2)

$$\begin{aligned}
\vartheta_{v_{cm},i} &= (g_{v_1} \vartheta_{v_1,i} + g_{v_2} \vartheta_{v_2,i}), \\
\vartheta_{v_j,i} &= n_{v_j} \frac{M_i}{M_{v_j}}, \quad j = 1, 2.
\end{aligned}$$

Индекс $j = 1$ соответствует метану и $j = 2$ – этилену C_2H_4 .

После несложных преобразований из (13) и (14) можно получить следующие соотношения для вычисления n_{cm} и m_{cm} для двухкомпонентной смеси:

$$n_{cm} = \left(\frac{g_{v_1}}{M_{v_1}} n_1 + \frac{g_{v_2}}{M_{v_2}} n_2 \right) M_{v_{cm}}, \quad (15)$$

$$m_{cm} = \left(\frac{g_{v_1}}{M_{v_1}} m_1 + \frac{g_{v_2}}{M_{v_2}} m_2 \right) M_{v_{cm}}, \quad (16)$$

где $M_{v_{cm}}$ – условная молекулярная масса смеси.

Аналогичные (15), (16) соотношения для вычисления n_{cm} и m_{cm} используются в [11].

После соответствующих вычислений удельная формула смеси пиролизных газов при $M_{v_{cm}} = 1$ г/моль может быть представлена в виде $C_{0.0658}H_{0.2096}$. Для $M_{v_{cm}} = 100$ г/моль удельная формула представляется в виде $C_{6.58}H_{20.96}$, т.е. $n_{cm} = 6.58$, $m_{cm} = 20.96$.

С учетом концентрации $C_{i,o}$ активных компонентов в нагреваемом потоке на границе пограничного слоя суммарное количество тепла, выделяемого (поглощаемого) при диффузионном ре-

жиге реагирования для гомогенных и гетерогенных реакций, определяется по соотношениям

$$Q_{\Sigma}^v = \sum_i \frac{Q_{i,w}^v C_{i,o}}{\vartheta_{v,i}}, \quad Q_{\Sigma}^c = \sum_i \frac{Q_{i,w}^c C_{i,o}}{\vartheta_{c,i}}, \quad (17)$$

где $\vartheta_{v,i}$, $\vartheta_{c,i}$ – стехиометрические коэффициенты в реакции i -го компонента с химически активной долей вдуваемого газа (2) и углеродом коксового остатка (4); $Q_{i,w}^v$, $Q_{i,w}^c$ – тепловые эффекты при реагировании единицы массы химически активного вдуваемого газа и единицы массы углерода коксового остатка с i -м компонентом нагревающего потока при $T = T_w$.

Соотношение (17) справедливо в предположении вдува химически инертных пиролизных газов.

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ РАСЧЕТА

В качестве химически активных компонентов потока нагревающего газа, реагирующих со вдуваемым газом и с коксом ТЗП, рассматриваются продукты сгорания одного из твердых топлив с массовой концентрацией активных компонентов H_2O и CO_2 в продуктах сгорания [4]: $C_{H_2O} = 0.0985$, $C_{CO_2} = 0.0198$.

Максимальные массовые концентрации компонентов в случае смеси пиролизных газов при высоких температурах (1500–3200 К) приняты равными [2]

$$g_{v_1} = 0.6235(C_2H_4), \quad g_{v_2} = 0.3765(C_2H_4).$$

С использованием соотношений (7), (8) вычислены окислительные потенциалы B_{mC} и B_{mv} : по отношению к углероду $B_{mC} = 0.0713$; по отношению к пиролизному газу, состоящему из CH_4 , $B_{mv} = 0.0952$; по отношению к пиролизному газу, состоящему из C_2H_4 , $B_{mv} = 0.0833$; по отношению к пиролизному газу в виде смеси CH_4 и C_2H_4 с приведенными выше массовыми долями $B_{mv} = 0.0904$.

Необходимые для расчета полных энтальпий (12) исходные данные приведены в табл. 1, 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ И ИХ АНАЛИЗ

Вычисленные согласно (12) на основании данных табл. 1, 2 значения полных энтальпий веществ \tilde{H}_T^0 , участвующих в реакциях, приведены в табл. 3.

С использованием соотношений (10), (11) выполнены расчеты тепловых эффектов гетерогенных реакций с углеродом прококсованного слоя и гомогенных реакций в пограничном слое. Для оценки влияния состава вдуваемых газов на величины тепловых эффектов при гомогенных реакциях проведены расчеты для двух составов пиролизного газа: состоящего только из метана (CH_4) и из метана с этиленом ($CH_4 + C_2H_4$).

Результаты расчетов для пиролизного газа, состоящего только из GH_4 , приведены в табл. 4.

Таблица 1. Молекулярная масса M и стандартные тепловые эффекты образования компонентов H_f^0 [9]

Вещество	$M, 10^{-3}$ кг/моль	$H_f^0, \text{кДж/моль}$
CH ₄	16	-66.63
C ₂ H ₄	28	60.92
H ₂ O(г)	18	-238.91
CO ₂	44	-393.14
CO	28	-113.81
H ₂	2	0
C(ТВ)	12	0

В табл. 5 приведены результаты расчетов тепловых эффектов гетерогенных реакций с углеродом прококсованного слоя и гомогенных реакций в пограничном слое для пиролизного газа, состояще-

го CH₄ (0.6235) + C₂H₄ (0.3765), в скобках указана массовая концентрация газа в смеси. Использовались соотношения (14), (15)–(17).

Результаты расчетов показывают (табл. 4, 5), что отношение тепловых эффектов гомогенных реакций с пиролизными газами к тепловым эффектам гетерогенных реакций с углеродом на поверхности прококсованного слоя $\left(\frac{Q_{\Sigma}^V}{Q_{\Sigma}^C}\right)$ практически не зависит от температуры T_w и существенно меняется при изменении состава вдуваемого пи-

ролизного газа (для чистого метана $\frac{Q_{\Sigma}^V}{Q_{\Sigma}^C} \approx 1.6$, а для смеси метана и этилена $\frac{Q_{\Sigma}^V}{Q_{\Sigma}^C} \approx 1.3$).

Таблица 2. Разность энтальпий веществ $(H_T^0 - H_{T_0}^0)$ (12) при различных температурах [9]

Вещество	$H_T^0 - H_{T_0}^0, \text{кДж/моль}$		
	$T = 1500 \text{ К}$	$T = 2500 \text{ К}$	$T = 3200 \text{ К}$
CH ₄	90.26	190.94	269.33
C ₂ H ₄	112.62	230.43	317.99
H ₂ O(г)	58.22	109.63	149.23
CO ₂	71.09	131.32	174.68
CO	47.52	83.69	109.65
H ₂	44.76	78.96	104.66
C(ТВ)	24.37	49.31	68.27

Таблица 3. Полные энтальпии веществ \tilde{H}_T^0 при нескольких температурах

Вещество	\tilde{H}_T^0					
	$T = 1500 \text{ К}$		$T = 2500 \text{ К}$		$T = 3200 \text{ К}$	
	кДж/моль	кДж/кг	кДж/моль	кДж/кг	кДж/моль	кДж/кг
CH ₄	23.63	1476	124.31	7769	202.69	12668
C ₂ H ₄	172.91	6197	291.35	10405	378.91	13532
H ₂ O(г)	-180.69	-10038	-129.28	-7182	-89.68	-4982
CO ₂	-322.06	-7319	-261.84	-5950	-218.46	-4965
CO	-66.296	-2367	-30.13	-1075	-4.16	-148
H ₂	44.76	22378	78.96	39481	104.66	52330
C(ТВ)	24.37	2030	49.31	4108	68.275	5689

Таблица 4. Результаты расчетов для реакций с пиролизным газом CH₄

$T_w, \text{К}$	$H_{0,0} - H_{0,w}, \text{кДж/кг}$	$Q_{\text{CO}_2,w}^C, \text{кДж/кг}$	$Q_{\text{H}_2\text{O},w}^C, \text{кДж/кг}$	$Q_{\text{CO}_2,w}^V, \text{кДж/кг}$	$Q_{\text{H}_2\text{O},w}^V, \text{кДж/кг}$	$Q_{\Sigma}^V, \text{кДж/кг}$	$Q_{\Sigma}^C, \text{кДж/кг}$	$\frac{Q_{\Sigma}^V}{Q_{\Sigma}^C}$
1500	3950	-13713	-11230	-15962	-14066	-1347	-811	1.661
2500	1790	-12659	-10741	-14701	-13287	-1269	-773	1.641
3200	30	-11792	-10135	-13549	-12301	-1174	-728	1.612
ϑ		3.7	1.5	2.75	1.125			

Примечание. $(H_{0,0} - H_{0,w})$ – перепад энтальпий по толщине пограничного слоя в отсутствие гомогенных реакций.

Таблица 5. Результаты расчетов для смеси пиролизных газов CH_4 (0.6235) + C_2H_4 (0.3765)

T_w , К	$H_{0,0} - H_{0,w}$, кДж/кг	$Q_{\text{CO}_2,w}^C$, кДж/кг	$Q_{\text{H}_2\text{O},w}^C$, кДж/кг	$Q_{\text{CO}_2,w}^V$, кДж/кг	$Q_{\text{H}_2\text{O},w}^V$, кДж/кг	Q_{Σ}^V , кДж/кг	Q_{Σ}^C , кДж/кг	$\frac{Q_{\Sigma}^V}{Q_{\Sigma}^C}$
1500	3950	-13713	-11230	-13915	-11931	-1090	-811	1.344
2500	1790	-12659	-10741	-12794	-11249	-1029	-773	1.33
3200	30	-11792	-10135	-11823	-10501	-957	-728	1.31
$\vartheta_{v_{cm},i}$	—	—	—	2.89	1.185	—	—	—

Отметим, что величины тепловых эффектов при расчетах, выполненных для условных формул $C_{6.58}H_{20.96}$ (т.е. при $n_{cm} = 6.58$, $m_{cm} = 20.96$, $M_{v_{cm}} = 100$ г/моль) и для $M_{v_{cm}} = 50$ г/моль, $C_{3.29}H_{10.48}$ ($n_{cm} = 3.29$, $m_{cm} = 10.48$) практически совпали, что подтверждает возможность проведения расчетов с использованием формул (15), (16).

Как следует из уравнений (13), (15), (16), значения тепловых эффектов от условной молекулярной массы не зависят. Из сравнения приведенных в табл. 4 и 5 результатов расчетов следует, что замена активного пиролизного газа в виде CH_4 на смесь ($\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$) приводит к уменьшению эндотермического эффекта на 18–20%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен метод и выполнены оценки влияния гомогенных реакций в пограничном слое на время, с которого начинается унос углерода прококсованного слоя тепловой защиты. Задержка в наступлении уноса прококсованного слоя может достигать 20 с и более с начала прогрева ТЗП (в зависимости от количества вдуваемых в пограничный слой активных пиролизных газов, обобщенного коэффициента тепломассообмена и окислительного потенциала по отношению к пиролизным газам).

Предложена поправка к окислительному потенциалу углерода прококсованного слоя, обусловленная гомогенными реакциями в пограничном слое. Установлена существенная зависимость поправки от обобщенного коэффициента тепломассообмена: чем выше обобщенный коэффициент тепломассообмена, тем раньше начинается проникновение окисляющих компонентов к поверхности прококсованного слоя.

Предложен метод и выполнены оценки тепловых эффектов гомогенных и гетерогенных реакций в пограничном слое. Из полученных расчетных данных следует, что реакции окисляющих компонентов из нагревающего потока как с активным пиролизным газом, так и с углеродом коксового остатка сопровождаются значительным эндотермическим эффектом. Величина тепловых эффектов составляет от ~800 до ~1300 кДж/кг и оказывается сопоставимой с перепадом энтальпий в пограничном слое ($H_{0,0} - H_{0,w}$) в условиях отсутствия гомогенных химических реакций. При этом вели-

чина тепловых эффектов существенно зависит от состава пиролизных газов. Так, для рассмотренных составов газа (чистого CH_4 и смеси $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$) различие в тепловых эффектах составляет ~20%.

Полученные результаты указывают на необходимость учета времени начала окисления углерода прококсованного слоя и тепловых эффектов реакций с пиролизными газами и твердым коксовым остатком при решении соответствующих задач теплопроводности с определением скорости прогрева и разрушения (уноса с поверхности) тепловой защиты из коксующихся резиноподобных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Губерт А.М., Миронов В.В., Волкова Л.И. и др. Газодинамические и теплофизические процессы в ракетных двигателях твердого топлива / Под ред. Коротева А.С. М.: Машиностроение, 2004. 512 с.
2. Миронов В.В., Толкач М.А. Состав и свойства газообразных продуктов деструкции резиноподобной теплозащиты // ТВТ. 2021. Т. 59. № 5. С. 747.
3. Кошлаков В.В., Миронов В.В., Чумакин К.А., Толкач М.А. Экспериментальные исследования разбросов теплозащитных характеристик резиноподобной теплозащиты // ТВТ. 2020. Т. 58. № 2. С. 266.
4. Шишков А.А., Панин С.Д., Румянцев Б.В. Рабочие процессы в ракетных двигателях на твердом топливе. Спр. М.: Машиностроение, 1989. 240 с.
5. Волчков Э.П., Терехов В.И., Терехов В.В. Структура течения, тепло- и массоперенос в пограничных слоях со вдувом химически реагирующих веществ (обзор) // ФГВ. 2004. Т. 40. № 1. С. 3.
6. Панкратов Б.М., Полежаев Ю.В., Рудько А.К. Взаимодействие материалов с газовыми потоками / Под ред. Зуева В.С. М.: Машиностроение, 1975. 224 с.
7. Лукашов В.В., Терехов В.В., Ханьялич К. Теплообмен в пограничном слое на проницаемой пластине при вдуве и горении // Теплофизика и аэромеханика. 2013. Т. 20. № 6. С. 705.
8. Мануйлов А.В., Родионов В.И. Основы химии. Интернет-учебник / Новосибирск. гос. ун-т. М.: Центрполиграф, 2018. 416 с.
9. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. изд. В 4-х т. / Под ред. Глушко В.П. М.: Наука, 1978.
10. Духанин Г.П., Козловцев В.А. Термодинамические расчеты химических реакций. Учеб. пособ. Волгоград: Волгоградск. гос. техн. ун-т, 2010. 96 с.
11. Кудрявцев В.М. Теория и расчет жидкостных ракетных двигателей. В 2-х т. Т. 2. М.: Высшая школа, 1993.