

УДК 532.542:541.12

© 2000 г. А.А. МАРКОВ

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ СМЕСИ В ТРУБЕ ПРИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ И КОНДЕНСАЦИИ

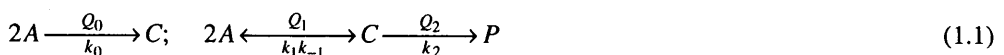
Представлены результаты расчетов модели прямооточного реактора химического паросоаждения. Рассмотрены стадии фазообразования в широком интервале времени, позволившие выявить различные структуры потока, в которых происходит взаимное влияние процессов тепломассопереноса и химической конденсации.

В [1] сформулирована модель, описывающая действие проточного CVD-реактора (реактора химического паросоаждения), базирующегося на течении экзотермически реагирующей газовой смеси в трубе с горячими стенками. Путем одновременного описания процессов на макро- и микроскопическом уровнях определена связь макроскопических параметров в реагирующей смеси. В подобного рода течениях имеет место взаимовлияющее протекание химических реакций, тепломассопереноса и фазовых переходов первого рода в нестационарных и неоднородных условиях, обусловленных выделением конденсированной фазы из газа. В [2–5] приведены примеры расчетов для перемешанной ацетилен-аргоновой смеси в режимах развития синтеза. Исследование проводилось в упрощенной постановке без расчета взаимного влияния газодинамики и тепломассопереноса. Предполагалась неизменность профиля скорости Пуазейля в процессе прогрева реагирующей двухфазной смеси в трубе с горячей стенкой. Взаимное влияние гидродинамики и тепломассопереноса рассмотрено в [6].

В настоящей работе рассматривается обобщение математической модели [1] химико-конденсационных процессов для течений двухфазной смеси в трубе. Формулируются уравнения на микро- и макроуровнях (для реагирующей изолированной частицы и осредненных газодинамических параметров двухфазной смеси). Результаты численного решения начально-краевой задачи экономичным конечно-разностным методом, основанном на итерационном расщеплении решения уравнений тепломассопереноса и кинетики, позволяют выявить качественно различные режимы развития зародышей новой фазы.

1. В гладкую цилиндрическую трубу под действием постоянного градиента давления втекает реакционноспособная смесь из газообразного реагента ( $A$ ) и паров продукта ( $C$ ) с равномерно распределенными по течению одинаковыми мелкими частицами конденсированного продукта ( $P$ ). Считается, что в начальный момент времени  $t = 0$  имеется установившееся гидродинамическое течение типа Пуазейля с однородными по пространству распределениями температуры и компонентов газодисперсной смеси. Температура стенок трубы больше температуры втекающей смеси и поддерживается постоянной при  $t > 0$ .

Химические превращения в объеме газа (гомогенные) и на поверхности трубы и частиц (гетерогенные) проходят согласно схеме



Здесь  $k_0, k_1, k_2$  и  $k_{-1}$  – константы скоростей прямой и обратной реакций,  $Q_0, Q_1$  и  $Q_2$  – тепловые эффекты реакций ( $Q_0 < 0, Q_2 > Q_1 > 0$ ).

Следуя [1], рассматривается квазистационарный характер гетерогенных превращений на микроуровне и равенство температур на поверхности реагирующей частицы  $T_s$  и газовой смеси  $T_e$  около частицы. В этом случае на микроуровне уравнения могут быть записаны так

$$J_a = \beta^a (a - a_s); \quad J_c = \beta^c (c - c_s); \quad J_a = 2k_1 a_s^2 - k_{-1} c_s$$

$$-J_c = 2k_1 a_s^2 - k_{-1} c_s - k_2 (c_s - C_b^{sat}); \quad J_p = k_2 (c_s - C_b^{sat})$$

$$k_{e1}(T_s) = \frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{a_s^2}{c_s}; \quad C_\infty^{sat} = \frac{a_s^2}{k_{e1}(T_s)}$$

$$\frac{C_b^{sat}}{C_\infty^{sat}} = \left( \frac{c_s}{C_\infty^{sat}} \right)^{b_{cr}/b}$$

Здесь индекс  $s$  относится к величинам на поверхности частицы,  $J_a, J_c, J_p$  – истинные величины потоков массы газовых компонент  $A, C$  и конденсированной фазы  $P$ , зависящие от координат рассматриваемой точки и времени;  $C$  – промежуточный продукт реакции в газовой фазе;  $c(t, x, r), c_s(t, x, r)$  – молярная концентрация компонента  $C$ ;  $C_b^{sat}, C_\infty^{sat}$  – концентрация насыщенных паров компонента  $C$  над поверхностью частицы радиуса  $b$  и над плоской поверхностью соответственно,  $b_{cr}$  – критический радиус частицы [1, 8–10].

В случае достаточно малой степени пересыщения [1] справедливы упрощенные соотношения

$$C_b^{sat} = C_\infty^{sat} + \frac{b_{cr}}{b} (c_s - C_\infty^{sat})$$

$$b_{cr} = 4\sigma m_c N_A C_\infty^{sat} [(\rho_b RT (c_s - C_\infty^{sat}))]^{-1}$$

Для  $J_a = 0$  получаем

$$J_c = k_2 (c - C_\infty^{sat}) \left( 1 - \frac{b_{cr}}{b} \right) \left( 1 - \frac{k_b}{\beta^c} \right)^{-1}; \quad k_b = k_2 \left( \frac{b_{cr}}{b} - 1 \right)$$

На макроуровне обобщим процедуру усреднения [1], рассматривая макрообъем  $V$ , линейные и поверхностные размеры которого много меньше диаметра трубы, но много больше размера неоднородности.

Процедура усреднения для  $\alpha$ -компонента записывается в виде

$$\int_V \left( \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha) - J_\alpha^h \right) dv - \int_S J_\alpha^g ds = 0$$

Здесь  $S$  – площадь поверхности частиц, находящихся внутри макрообъема, равная  $4\pi b^2 N$ ;  $N$  – число частиц в объеме  $V$ ;  $N = n_b V$ ,  $n_b$  – числовая плотность частиц;  $J_\alpha^h, J_\alpha^g$  – истинные величины микропотоков массы гомогенных и гетерогенных химических реакций для газовых компонент  $\alpha = A, C$  и конденсированной фазы  $\alpha = P$ .

Математическая формулировка задачи состоит в решении уравнений механики сплошных сред с химическими источниками тепла и вещества. Источники включают слагаемые, обусловленные возникновением пространственной микронеоднородности и связанными с ней микропотоками газовых компонент в окрестности выделяющейся фазы.

Принимаются допущения [8, 10] бесстолкновительной смеси при несущей газовой фазе и дисперсной фазе, состоящей из твердых частиц сферической формы.

Оценки применимости данного подхода описания процессов на макро- и микро- уровнях приведены в [1].

2. Базовые уравнения записываются в безразмерных переменных [5]. Скорости гомогенной и гетерогенной химических реакций (1.1) относятся к константам  $k_0^0, k_2^0$  скоростей реакций в законе Аррениуса

$$k_j'(T) = k_j'^0 \exp\left(-\frac{E_j'}{R'T'}\right), \quad E_j = \frac{E_j'}{E_0'}, \quad j = -1, 0, 1, 2$$

Безразмерные скорости реакций примут вид  $k_j(T) = k_j^0 \varphi_j(T)$

$$\varphi_j(T) = \exp\left(-\frac{E_j}{\beta T}\right), \quad k_j^0 = \frac{k_j'^0}{k_0'^0}, \quad j = -1, 0, 1, \quad k_2^0 = 1$$

Параметр  $\beta = R'T_0'/E_0'$  обозначает безразмерную энергию активации реакции (1.1),  $R'$  – молярная газовая постоянная ( $R' = 8,4 \text{ ДжК}^{-1}\text{моль}^{-1}$ ),  $E_0'$  – энергия активации для реакции (1.1).

Безразмерные тепловые эффекты реакций определяются параметрами

$$Q_0 = \frac{Q_0'}{C_p R' (T_0')^2}, \quad Q_j = \frac{Q_j'}{Q_0'}, \quad j = -1, 1, 2$$

Степень неравновесности химических процессов описывается числами Дамкеллера в форме [2] для гомогенной и гетерогенной реакций

$$\tau_h = \frac{t_h'}{t_M'}, \quad \tau_g = \frac{t_g'}{t_M'}$$

Здесь  $t_h', t_g'$  – характерные масштабы времени протекания химических реакций

$$t_h' = \frac{N_A m_1'}{\rho_0' k_0'^0}; \quad t_g' = \frac{\rho_0' b_0'}{m_1' k_2'^0 \alpha_p}$$

где  $\alpha_p = 4\pi b_0'^3 n_b^0$  – объемная плотность частиц. Характерное механическое время  $t_M'$  и скорость  $V_0'$  равны

$$t_M' = \frac{l_0'}{V_0'}; \quad V_0'^2 = \frac{p_0'}{\rho_0'}; \quad l_0' b_0' = b_0'$$

Газовая фаза представляет собой смесь компонент  $G_l, l = 1, 2, 3$ . Законы сохранения массы компонент каждой фазы записываются так

$$\frac{\partial \rho_l}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_l \mathbf{V}_G) = \frac{1}{\text{Pe}_l} \nabla \cdot \mathbf{j}_l + \tau_g^{-1} J_l^g + \tau_h^{-1} J_l^h \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial \rho_G}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_G \mathbf{V}_G) = \tau_g^{-1} J_G^g; \quad J_G^g = \sum_l J_l^g \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \nabla \cdot (N \mathbf{V}_G) = \frac{1}{\text{Pe}_N} \nabla \cdot \mathbf{j}_N \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial \rho_P}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_P \mathbf{V}_P) = -\tau_g^{-1} J_G^g \quad (2.4)$$

$$\rho_G = \sum_l \rho_l; \quad \rho_G \mathbf{V}_G = \sum_l \rho_l \mathbf{V}_l; \quad j_l = \rho_l (\mathbf{V}_G - \mathbf{V}_l) \quad (2.5)$$

$$P_G = \rho T \left( C_1 + \frac{C_2}{m_2} + \frac{1 - C_1 - C_2}{m_3} \right) \quad (2.6)$$

Здесь  $\rho_l$  – плотность газовой компоненты  $G_l$ ,  $\rho_G$ ,  $\mathbf{V}_G$  – суммарная плотность и средне-массовая скорость смеси в газовой фазе;  $C_l = \rho_l / \rho_G$  – массовая концентрация;  $\rho_P$ ,  $\mathbf{V}_P$  – плотность и скорость конденсированной фазы. Члены  $\nabla \cdot \mathbf{j}_l$  учитывают молекулярный перенос. Источники  $J_l^g$ ,  $J_l^h$  получены усреднением микропотоков [1–3]

$$J_1^h = -J_0 m_1, \quad J_2^h = -J_1^h, \quad J_3^h = 0$$

$$J_1^g = -2m_1 J; \quad J_2^g = m_2 J - J_P; \quad J_3^g = 0$$

$$J_P = \frac{(b - b_{cr}(C_2, T)) \varphi_2(T) b N}{N_0} \frac{(C_2 - C_\infty^{sat})}{(1 + \varphi_2(T) \kappa)}$$

$$J_0 = \varphi_0(T) C_1^2; \quad J = \rho_G^2 k_1 \left( \frac{C_1}{m_1} \right)^2 - \rho_G k_{-1} \frac{C_2}{m_2}$$

Здесь  $C_b^{sat}$  – концентрация насыщенных паров компонента  $C$ , зависящая от критического размера частицы  $b_{cr}$ . Сохранение количества движения для газовой фазы записывается в виде

$$\frac{\partial \rho_G \mathbf{V}_G}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_G \mathbf{V}_G \mathbf{V}_G) = \frac{1}{\text{Re}} \nabla \cdot \mathbf{T}_G + \tau_g^{-1} J_G^g \mathbf{V}_P \quad (2.7)$$

Здесь  $\mathbf{T}_G = -P\mathbf{E} + \boldsymbol{\tau}$  – тензор напряжений,  $\mathbf{E}$ ,  $P$  и  $\boldsymbol{\tau}$  – единичный тензор, статическое давление и тензор касательных напряжений. Член  $J_G^g \mathbf{V}_P$  учитывает передачу количества движения между фазами посредством потоков массы.

Закон сохранения внутренней энергии для газовой фазы записывается в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_G E_G}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_G \mathbf{V}_G E_G) &= \frac{M_A^2}{\text{Re}} \nabla \cdot (\mathbf{T}_G \mathbf{V}_G) - \\ - \frac{1}{\text{Re}} \nabla \cdot \mathbf{q}_G + \tau_h^{-1} E^h + \tau_g^{-1} E^g + Q \end{aligned} \quad (2.8)$$

Здесь  $M_A$ ,  $\text{Re}$ ,  $\text{Pe}$  – числа Маха, Рейнольдса и Пекле. При записи уравнений массовые силы не учитываются. Процессы диффузии и молекулярной теплопроводности аппроксимируются законами Фика и Фурье эффективными коэффициентами  $D_l$  и  $\lambda$  диффузии и теплопроводности  $l = 1, 2, 3$ , в предположении постоянства числа Льюиса. Коэффициенты бинарной диффузии, входящие в общие выражения для диффузионных потоков, не рассматриваются. Слагаемое  $\nabla \cdot (\mathbf{T}_G \mathbf{V}_G)$  учитывает мощность напряжений в газовой смеси;  $\nabla \cdot \mathbf{q}_G$  – поток тепла за счет молекулярной теплопроводности,  $E^h = m_2 Q_0 J_0$  – энергия, притекающая в газ за счет гомогенных реакций в объеме газа;  $E^g = m_2 (Q_1 J + Q_2 J_G^g)$  – поток энергии, обусловленный потоком массы за счет гетерогенной реакции на поверхности частиц;  $Q$  – тепловой поток за счет конвективного межфазного переноса (излучение не учитывается), величина  $\kappa = -k_2^0 / \beta^c$  определяется коэффициентом массоотдачи,  $b$  – средний радиус микрочастицы конденсированного продукта, индекс 0 относится к начальному моменту времени;  $N_A$  – число Авогадро;  $M_l = m_l N_A$  – молярная масса  $l$ -компоненты,  $h$  – энтальпия на единицу массы;  $m_1 = 1$ ,  $m_2$ ,

$m_3$  – масса молекулы реагента (A), газового продукта (C) и инертного газа соответственно. Далее предполагается, что частицы движутся со скоростью газовой смеси.

Система уравнений (2.1) – (2.8) дополняется граничными и начальными условиями. Граничные условия задаются на поверхности трубы и входном сечении. На поверхности трубы  $r = 1$  скорость газа равна нулю, заданы температура и массовый поток промежуточного продукта  $j_c = J_G^g$  [2]

$$r=1: V_G=0, T=1, \frac{1}{Pe_2} \frac{\partial C_2}{\partial r} = \frac{1}{\tau_g} m_2 j_c, \frac{\partial C_1}{\partial r} = 0, \frac{\partial N}{\partial r} = 0$$

Во входном сечении трубы  $x = 0$  заданы  $C_1, C_2, b, N$  и профиль течения Пуазейля. Труба предполагается длинной, поэтому при достаточном удалении от входного сечения все величины перестают зависеть от осевой координаты. В начальный момент времени предполагаются известными распределения всех величин внутри и на поверхности трубы при отсутствии подогрева и установившемся течении смеси с профилем Пуазейля.

**3. Метод расчета** использует параболизацию уравнений Навье – Стокса и аппроксимации повышенного порядка точности [6, 7, 11]. Проведены расчеты развитого течения в трубе при заданном на входе в трубу профиле скорости Пуазейля для среднемассовой скорости газовой смеси и соответствующего градиента давления. Метод расчета протестирован на примере развивающегося течения нереагирующей смеси газов в трубе. Получен формирующийся профиль Пуазейля из заданного на входе в трубу равномерного распределения скорости. Расчетные данные градиента давления вдоль оси трубы также соответствуют аналитическому решению.

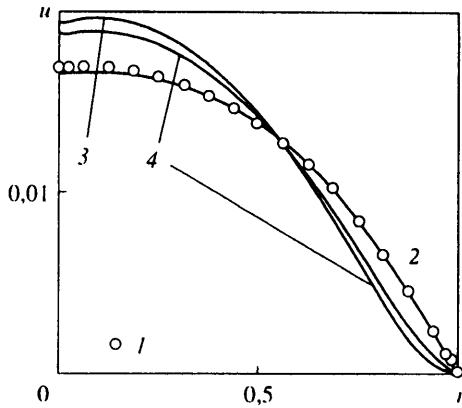
Проведены расчеты массообмена на поверхности изолированной частицы конденсированной фазы. Интегрировались численно уравнения баланса массы и энергии для рассмотренной модели кинетики химических реакций (см. разд. 1). Данные расчетов на микроуровне позволили оценить величины коэффициентов тепло- и массообмена, которые используются в расчетах переноса массы и энергии на макроуровне.

Представлены результаты расчетов для упрощенной задачи  $N \equiv N_0 = \text{const}$ , температура частицы предполагалась тождественной температуре газовой смеси около частицы. Числа Рейнольдса и Пекле равны  $10^3$ . Ниже приводятся результаты расчетов для  $\beta = 0,05, k_0^o = k_1^o = 1, Q_0 = 10^{-3}, Q_1 = -0,4, Q_2 = -1,2$ . Варьировались величины  $\tau_g$  и  $\tau_h$ . Координаты  $r = 0$  и  $1$  соответствуют оси симметрии и стенке реактора. Начальное сечение  $x = 0$ .

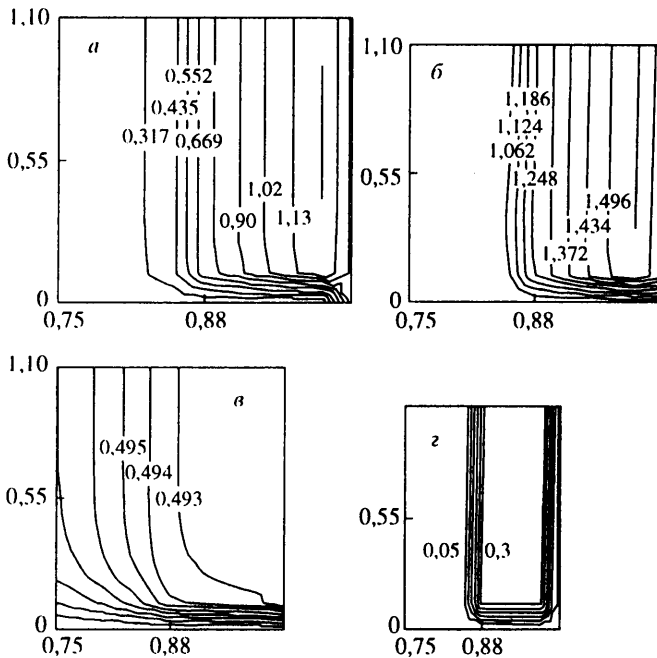
При  $\tau_g$  и  $\tau_h \gg 1$  гетерогенные и гомогенные реакции не успевают существенно изменить состояние частиц и газа около их поверхности за время, в которое частица проходит реактор. Напротив, если  $\tau_g$  и  $\tau_h \ll 1$ , то частица имеет достаточно времени "подстроиться" под состав газовой смеси и реакции протекают квазиравновесно. В этом случае размеры частиц и распределение температуры на входе и выходе из реактора будут существенно различаться.

Данные на фиг. 1 относятся к случаю  $\tau_g^{-1} = 3 \cdot 10^{-2}, \tau_h^{-1} = 5$ . Кривые 1, 3, 4 показывают профили продольной среднемассовой скорости газовой смеси в сечении  $x = 0,5$  и моменты времени  $n = 5; 850; 1700$  ( $t' = 0,3; 45; 89$  с) соответственно. Символы 2 иллюстрируют профиль развитого течения Пуазейля, заданный на входе в трубу. Видно незначительное отличие профиля скорости в среднем сечении трубы  $x = 0,5$  для начальной стадии течения. По мере прогрева потока от горячей стенки трубы градиент давления газовой смеси перестраивается согласно изменяющемуся составу смеси газов. Можно отметить торможение потока около стенки и ускорение в центральной части трубы (кривые 3, 4).

На фиг. 2 представлены изолинии  $T, b, C_1, C_2$  в плоскости  $r, x$ . Горизонтальная и вертикальная оси  $-r$  и  $x$  соответственно. Расчет проведен для  $\tau_h^{-1} = 5 \cdot 10^2$ ,



Фиг. 1. Профили продольной среднemasовой скорости при  $\tau_g^{-1} = 3 \cdot 10^{-2}$ ,  $\tau_h^{-1} = 5$ : кривые 1, 3, 4 – в сечении  $x = 0,5$  и моменты времени  $n = 5$ ; 850; 1700 ( $t' = 0,3$ ; 45; 89 с) соответственно; 2 – профиль развитого течения Пуазейля на входе в трубу



Фиг. 2. Для  $\tau_h^{-1} = 5 \cdot 10^2$ ,  $\tau_g^{-1} = 6 \cdot 10^{-7}$  и момента времени  $n = 500$  ( $t' = 53$  с) изолинии  $T$ ,  $b$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  в плоскости  $r, x$  (a–г соответственно)

$\tau_g^{-1} = 6 \cdot 10^{-7}$  для момента времени  $n = 500$  ( $t' = 53$  с). Можно отметить довольно короткий интервал изменения координаты ( $0 < x < 0,2$ ), для которого заметна неравномерность изменения параметров смеси, обусловленная сменой теплового режима (холодная смесь втекает в трубу с нагретыми стенками).

**Заключение.** Развита модель [1]. Проведены оценки величин тепло- и массопереноса на микроуровне изолированной частицы конденсированной фазы в реагирующем потоке газовой смеси. Для простейшей модели кинетики химических реакций предложено обобщение исследований [2–5], состоящее в разработке метода расчета и проведении исследований массотеплопереноса и газовой динамики на основе само-

согласованной модели. Отмечена вычислительная устойчивость полученных в расчетах зон распределений компонент смеси двухфазной реагирующей среды.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев Ю.М., Филимонов И.А. К теории химической конденсации в потоке газа // Хим. физика. 1994. Т. 13. № 10. С. 147–155.
2. Grigoryev Yu.M., Markov A.A., Filimonov I.A. Numerical Simulation of Chemical Condensation in a Tube: Preprint № 583. Moscow: Inst. Probl. Mech. RAN, 1997. 32 p.
3. Grigoryev Yu.M., Markov A.A., Filimonov I.A. A model of chemical condensation in the direct flow CVD reactor // Combustion, Detonation, Shock Waves; Proc. Zel'dovich Memorial. Moscow; 1994. Russ. Sect. Combust. Inst. V. 2. P. 445–447.
4. Grigoryev Yu.M., Markov A.A., Filimonov I.A. Modelling of the condensed burning in a tube // Proc. Symp. Saint-Venant: Multiple Scale Analyses and Coupled Physical Systems. Paris: Pont et Chaussees Pres. 1997. P. 221–228.
5. Григорьев Ю.М., Марков А.А., Филимонов И.А. Численное моделирование зародышеобразования и конденсации // Научные труды Моск. акад. пищевых производств. 1996. Ч. 2. С. 3–12.
6. Markov A.A. Gasdynamic Investigation of Tube Flows with Chemical Condensation: Preprint № 641. Moscow: Inst. Probl. Mech. RAN, 1999. 40 p.
7. Марков А.А. Численное моделирование трехмерных вязких потоков маршевым методом с глобальными итерациями давления // Изв. РАН. МЖГ. 1992. № 5. С. 132–147.
8. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Ч. 1. М.: Наука, 1987. 464 с.
9. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 491 с.
10. Стернин Л.Е., Маслов Б.Н., Шрайбер А.А., Подвысоцкий А.М. Двухфазные моно- и полидисперсные течения газа с частицами. М.: Машиностроение, 1980. 175 с.
11. Толстых А.И., Ширококов Д.А. О разностных схемах с компактными аппроксимациями пятого порядка для пространственных течений вязкого газа // Журн. вычисл. математики и мат. физики. 1996. Т. 36. № 4. С. 71–85.

Москва

Поступила в редакцию  
25.V.1999