مبانی تئوری شبیه سازی جریان‌های همراه با واکنش شیمیایی با استفاده از روش‌های انتقال گونه‌های شیمیایی (Species Transport) در CFD

محمدرضا کلیچ

www.cfd-mrk.ir

چکیــده

مدل انتقال گونه‌های شیمیایی (Species Transport) با استفاده از ترم‌های چشمه‌ی جابجایی، انتشار و واکنش برای هر یک از گونه‌های شیمیایی می‌تواند جریان‌های آرام و آشفته متشکل از گونه‌های فوق و واکنش احتمالی بین آن‌ها را شبیه‌سازی کند. این مدل‌ها به کاربران اجازه می‌دهند تا چندین واکنش شیمیایی همزمان که در فاز سیال یا همان واکنش‌های حجمی (Volumetric Reaction)، سطح دیواره(Wall Surface Reactions) ، سطح ذرات(Particle Surface Reactions) ، نواحی متخلخل (Porous Media Reactions)، پدیده‌های الکترو شیمیایی (Electrochemical)، کانال‌های واکنشی (Reacting Channels) و همچنین شبکه رآکتور (Reactor Network) اتفاق می‌افتند را مدلسازی کنند. در این مطلب آموزشی کلیات مبانی تئوری و فرمولاسیون‌های بکار رفته در این روش‌ها با محوریت استفاده از نرم‌افزار Fluent توضیح داده شده است.

www.cfd-mrk.ir

فهرست مطالب

فهرست شکل ها ۵
مقدمه ۶
۱ واکنش‌های حجمی ۷
۱-۱ معادلات انتقال گونه‌های شیمیایی ۷
۱-۱-۱ انتشار جرم در جریان آرام ۷
۱-۱-۲ انتشار جرم در جریان‌های آشفته ۸
۱-۱-۳ رفتار انتقال گونه‌های شیمیایی در معادله انرژی ۸
۱-۱-۴ انتشار در ورودی‌ها ۹
۱-۲ تعمیم روابط نرخ محدود (Finite-Rate) برای مدلسازی واکنش ۹
۱-۲-۱ استفاده مستقیم از سینتیک‌های نرخ محدود (Finite-Rate) ۱۰
۱-۲-۲ واکنش‌های وابسته به فشار ۱۳
۱-۲-۳ مدل اتلاف گردابه (Eddy Dissipation) ۱۵
۱-۲-۴ مدل اتلاف گردابه برای مدل آشفتگی LES ۱۷
۱-۲-۵ مدل مفهوم اتلاف گردابه (Eddy-Dissipation-Concept: EDC) ۱۷
۱-۲-۶ مدل شعله ضخیم (Thickened Flame Model: TFM) ۱۹
۱-۲-۷ مدل آرامش برای تعادل شیمیایی (The Relaxation to Chemical Equiolibrium: RCE) ۲۱
۲ واکنش‌های سطح دیواره و رسوب بخارات شیمیایی (Wall Surface Reactions and Chemical Vapor Deposition) ۲۵
۲-۱ اصلاح نرخ واکنش پوشش سطح (Surface Reaction Rate Modification) ۲۷
۲-۲ بالانس انتشار-واکنش برای شیمی سطح (Reaction-Diffusion Balance for Surface Chemistry) ۲۸
۲-۳ فرمولاسیون لغزش مرز برای سیستم‌های گازی کم فشار (Slip Boundary Formulation for Low-Pressure Gas Systems) ۲۹
۳ واکنش‌های سطح ذره (Particle Surface Reactions) ۳۲
۳-۱ فرمولاسیون مدل نرم افزار Fluent برای واکنش‌های سطح ذره ۳۳
۳-۲ بسط استوکیومتری در واکنشگرهای فاز گازی چندگانه(Extension for Stoichiometries with Multiple Gas Phase Reactants) ۳۵
۳-۳ واکنش شیمیایی جامد-جامد ۳۵
۳-۴ واکنش‌های تجزیه جامد (Solid Decomposition) ۳۶
۳-۵ واکنش رسوب جامد (Solid Deposition) ۳۶
۳-۶ واکنش‌های کاتالیزه شده جامد گازی روی سطح ذرات (Gaseous Solid Catalyzed Reactions on the Particle Surface) ۳۷
۴ واکنش‌های الکترو شیمی ۳۸

www.cfd-mk.ir

۴-۱ تئوری مدل واکنش الکتروشیمی ۳۸
۵ مدل کانال واکنشی (Reacting Channel Model) ۴۳
۵-۱ تئوری مدل کانال واکنشی ۴۳
۵-۱-۱ جریان در داخل کانال واکنشی ۴۴
۵-۱-۲ واکنش‌های سطح در کانال واکنشی ۴۶
۵-۱-۳ نواحی متخلخل داخل کانال واکنشی ۴۶
۵-۱-۴ جریان خارجی در پوسته ۴۷
۶ مدل شبکه رآکتور(Reactor Network) ۴۸
۶-۱ تئوری مدل شبکه رآکتور ۴۸

www.cfd-mrk.ir

فهرست شکل ها

شکل-۱: یک ذره واکنشگر در مدل واکنش‌های چندگانه سطح..... ۳۳
شکل-۱: کانال‌ها و پوسته بیرونی (Outer Shell) آن..... ۴۴

www.cfd-mrk.ir

مقدمه

طبیعت جریان‌های همراه با واکنش شیمیایی از چنان پیچیدگی‌هایی برخوردار است که حتی فکر کردن در مورد شبیه سازی دقیق تمامی واکنش‌های رخ دهنده در یک فرآیند ساده ترکیب شیمیایی مثل هیدروژن و اکسیژن هم بسیار هراس انگیز است. با این حال همانند سایر پدیده‌های سیالاتی روش‌های عددی مناسبی برای حل قابل قبول این گونه جریان‌های توسعه یافته است. روش‌های انتقال گونه‌های شیمیایی (Species Transport) در کنار احتراق پیش آمیخته، غیر پیش آمیخته، پیش آمیخته جزئی و همچنین Combustion PDF Transport مهمترین روش‌های عددی برخورد با جریان‌های همراه با واکنش شیمیایی هستند. در این مطلب آموزشی انواع متدهای موجود در روش انتقال گونه‌های شیمیایی (Species Transport) با محوریت استفاده در نرم افزار Fluent تشریح شده است. واکنش‌های حجمی، واکنش‌های سطح دیواره و رسوب بخارات شیمیایی، واکنش‌های سطح ذره، واکنش‌های الکتروشیمیایی، کانال واکنشی و شبکه رآکتور مهمترین سرفصل‌های مرتبط با روش انتقال گونه شیمیایی (Species Transport) هستند که مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

www.cfd-mrk.ir

۱ واکنش‌های حجمی

مبانی تئوری انتقال گونه‌های شیمیایی (Species Transport) و نرخ محدود (Finite-Rate) مرتبط با واکنش‌های حجمی به عنوان اولین مبحث، در این فصل معرفی و تشریح شده است. در همین رابطه و در ابتدا معادلات انتقال گونه‌های شیمیایی همراه با انتشار جرمی گونه‌های شیمیایی توصیف می‌گردد. بخش دوم این فصل نیز به بیان تعمیم فرمولاسیون نرخ محدود برای مدلسازی واکنش در جریان اختصاص دارد.

۱-۱ معادلات انتقال گونه‌های شیمیایی

بطور کلی در حل معادلات بقاء برای چنین مسائلی، برای هرگونه شیمیایی یک کسر جرمی، Y_i، در نظر گرفته می‌شود. این کسر جرمی در معادله انتشار-جابجایی (Convection-Diffusion) برای گونه iام منظور می‌گردد. فرم کلی معادله بقاء بصورت زیر تعریف شده است:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i)+\nabla\cdot(\rho\vec{v}Y_i)=-\nabla\cdot\vec{J}_i+R_i+S_i \qquad (۱)$$

که R_i نرخ خالص تولید گونه شیمیایی از طریق واکنش شیمیایی و S_i نرخ تولید آن بخاطر فاز پراکنده (Dispersed Phase) و همچنین ترم‌های تعریف شده توسط کاربر می‌باشد. معادله فوق برای N-۱ گونه شیمیایی حل شده که N تعداد کل گونه‌های شیمیایی حاضر در فاز مایع سیستم است. کسر جرمی گونه Nام از تفریق عدد واحد ۱ از مجموعه کسور جرمی (N-۱) بدست می‌آید. بخاطر ملاحظات در کاهش خطای عددی توصیه می‌گردد که گونه شیمیایی Nام باید بگونه‌ای انتخاب شود تا بیشترین کسر جرمی را در بین سایر مواد داشته باشد (مثل نیتروژن در هوا).

۱-۱-۱ انتشار جرم در جریان آرام

در معادله (۱)، $\vec{J}_i$ شار انتشار گونه شیمیایی i است که بخاطر گرادیان غلظت (Concenteration) و دما ایجاد می‌شود. نرم افزارهایی مثل Fluent از تقریب رقیق شدن (Dilute Approximation) که به قانون فیک (Fick's Law) معروف است برای مدلسازی انتشار جرم ناشی از گرادیان‌های غلظت استفاده می‌کنند. شار انتشار طبق رابطه (۲) می‌باشد.

www.cid-mrk.ir

$$\vec{J}_i = -\rho D_{i,m} \nabla Y_i - D_{T,i} \frac{\nabla T}{T} \quad (۲)$$

که $D_{i,m}$ ضریب انتشار جرم برای ماده i در ترکیب و $D_{T,i}$ ضریب انتشار دما (Soret) است. امکان دارد برای جریان‌های آرام خاص، تقریب رقیق شدن قابل قبول نبوده و انتشار کامل چند مؤلفه (Full Multicomponent Diffusion) مورد نیاز باشد. در چنین شرایطی می‌توان از معادلات ماکسول-استفان (Maxwell-Stefan) کمک گرفت.

۱-۱-۲ انتشار جرم در جریان‌های آشفته

در جریان‌های آشفته برای محاسبه انتشار جرم می‌توان از رابطه زیر استفاده نمود:

$$\vec{J}_i = -\left(\rho D_{i,m} + \frac{\mu_t}{Sc_t} \right) \nabla Y_i - D_{T,i} \frac{\nabla T}{T} \quad (۳)$$

Sc_t عدد اشمیت آشفته (Turbulent Schmidt Number)، $\frac{\mu_t}{\rho D_t}$ ، که μ_t لزجت آشفتگی و D_t قابلیت انتشار آشفته می‌باشد. طبق پیش فرض $Sc_t = ۰.۷$ است. باید توجه داشت که عموما انتشار آشفته، انتشار آرام را تحت‌الشعاع قرار می‌دهد. بنابراین معمولا به پرداختن خصوصیات و جزئیات انتشار آرام در جریان‌های آشفته نیازی نیست.

۱-۱-۳ رفتار انتقال گونه‌های شیمیایی در معادله انرژی

برای بسیاری از جریان‌های مختلط چند مؤلفه (Multicomponent Mixing Flows)، انتقال آنتالپی ناشی از انتشار گونه‌های شیمیایی، $\nabla \cdot \left[\sum_{i=1}^{n} h_i \vec{J}_i \right]$ ، می‌تواند تأثیر قابل توجهی روی میدان آنتالپی کل گذاشته و لذا نباید از آن صرف نظر شود. بویژه اگر عدد لویس (Lewis Number) - نشان داده شده در معادله (۴)- برای هر گونه خیلی متفاوت از مقدار واحد باشد که در این صورت، غفلت از این ترم موجب خطاهای چشمگیری خواهد شد.

$$Le_i = \frac{k}{\rho c_p D_{i,m}} \quad (۴)$$

www.cfd-mrk.ir

البته در نرم‌افزارهای معروف مثل Fluent این ترم بطور پیش فرض لحاظ شده است.

۱-۱-۴ انتشار در ورودی‌ها

برای حلگرهای فشار- مبنا (Pressure-Based Solvers) لازمست انتقال خالص گونه‌های شیمیایی در ورودی‌ها، شامل هر دو مؤلفه انتشار و جابجایی باشد. در حالیکه برای حلگرهای چگالی مبنا (Density-Based Solvers) تنها مؤلفه جابجایی مورد نیاز است. مؤلفه‌های جابجایی را می‌توان بوسیله کسر جرمی گونه‌های شیمیایی در مرزهای ورودی، ثابت در نظر گرفت. از آن طرف، مؤلفه انتشار به گرادیان‌های میدان گونه‌های شیمیایی محاسبه شده در ورودی، وابسته است. بنابراین، مؤلفه انتشار (و همچنین انتقال خالص در ورودی) از قبل مشخص نمی‌شود. به بیان ساده‌تر در نرم‌افزارهایی مثل Fluent کافیست کسر جرمی N-۱ گونه شیمیایی را در مرزهای ورودی (و البته خرجی) تعیین نمود. کسر جرمی Nام طبق منطق توضیح داده شده در ابتدای بخش (۱-۱) قابل محاسبه می‌باشد.

۱-۲ تعمیم روابط نرخ محدود (Finite-Rate) برای مدلسازی واکنش

نرخ‌های واکنش ظاهر شونده در معادله (۱) برای جریان‌های آشفته بایکی از سه روش زیر قابل محاسبه است:

۱- استفاده مستقیم از سینتیک نرخ-محدود (Finite-Rate Kinetics)؛ از اثرات نوسانات آشفته روی نرخ‌های سینتیک صرف نظر شده و نرخ‌های واکنش مستقیما از طریق شیمی نرخ-محدود (Finite-Rate Chimestry) تعیین می‌گردند.

۲- مدل اتلاف-گردابه (Eddy Dissipation)؛ فرض بر اینست که نرخ واکنش بوسیله آشفتگی و با صرف نظر کردن از مقیاس زمانی شیمی (Chimestry Timescale) کنترل می‌شود. اینکار باعث اجتناب و پرهیز از محاسبات سنگین و پر هزینه سینتیک شیمیایی آرهنیوس (Arrhenius Chemical Kinetic) می‌شود. این مدل از لحاظ محاسباتی ارزان بوده اما برای دستیابی به نتایج واقعی، تنها می‌توان یک یا دو گام مکانیزم گرماده (Heat-Release Mechanism) را شبیه سازی نمود. این تقریب زمانی باید استفاده شود که مقیاس زمانی شیمیایی نسبت به مقیاس زمانی آشفتگی در داخل دامنه محاسباتی سریع‌تر باشد.

۳- مدل مفهوم اتلاف گردابه (Eddy-Disipation Concept: EDC)؛ سینتیک‌های شیمیایی دقیق (Detailed Chemical Kinetics) می‌تواند در شعله‌های آشفته همراه با لحاظ نمودن همزمان مقیاس‌های زمانی آشفتگی و سینتیک‌ها، گنجانده شود. قابل توجه است که محاسبات سینتیک شیمیایی دقیق از لحاظ زمانی و قدرت پردازشگر، گران و پر هزینه است.

www.cfd-mrk.ir

فرمولاسیون نرخ محدود تعمیم یافته برای طیف وسیعی از مسائل از جمله واکنش‌های آرام، آشفته و همچنین شعله‌های سیستم‌های احتراق پیش آمیخته (Premixed)، غیر پیش آمیخته (Non-Premixed) و پیش آمیخته جزئی (Partially-Premixed) مناسب است.

۱-۲-۱ استفاده مستقیم از سینتیک‌های نرخ محدود (Finite-Rate)

زمانیکه هیچ‌گونه مدل اندرکنش شیمیایی-آشفتگی (Turbulence-Chimestry Interaction) استفاده نمی‌شود، سینتیک‌های نرخ-محدود بوسیله محاسبه ترم‌های چشمه شیمیایی با استفاده از توصیفات نرخ واکنش عمومی و بدون در نظر گرفتن صریح اثرات نوسانات آشفته در دل محاسبات ترم‌های چشمه معادله (۱) گنجانده می‌شوند. این روش برای جریان‌های آرام، جائیکه روابط حاکم دقیق هستند، توصیه می‌شود. همچنین برای جریان‌های آشفته مشتمل بر شیمی پیچیده جائیکه مقیاس آشفتگی نسبت به مقیاس‌های زمانی شیمیایی سریع‌تر باشد یا در جائیکه شیمی به اندازه کافی پیچیده باشد که اهمیت مقیاس زمانی شیمی زیاد باشد، نیز استفاده از این روش بسیار مناسب است. منبع خالص گونه‌های شیمیایی ناشی از واکنش‌ها بصورت جمع منابع واکنش روی N_R واکنش طبق رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$R_i = M_{w,i} \sum_{r=1}^{N_R} \hat{R}_{i,r} \qquad (۵)$$

که $M_{w,i}$ وزن ملکولی گونه شیمیایی i و $\hat{R}_{i,r}$ نرخ مولی تولید/اتلاف (Creation/Destruction) گونه شیمیایی i در واکنش r می‌باشد. واکنش ممکن است در فاز پیوسته و روی سطوح دیواره رخ دهد. بطور کلی فرم عمومی معادله موازنه (تعادل) شیمیایی واکنش rام بصورت زیر می‌باشد:

$$\sum_{N}^{i=1} \nu'_{i,r} \mathcal{M}_i \underset{kf,r}{\overset{kb,r}{\rightleftharpoons}} \sum_{N}^{i=1} \nu''_{i,r} \mathcal{M}_i \qquad (۶)$$

که

N: تعداد گونه‌های شیمیایی در سیستم،

$\nu'_{i,r}$: ضریب استوکیومتری شیمیایی برای واکنشگر (Reactant) i در واکنش r،

www.cfd-mrk.ir

$\nu''_{i,r}$: ضریب استوکیومتری شیمیایی برای iامین محصول (Product) در واکنش r،

$\mathfrak{M}_i$: سمبل معرف گونه شیمیایی،

$k_{f,r}$: ثابت نرخ پیشروی (Forward Rate) برای واکنش r،

$k_{b,r}$: ثابت نرخ پسروی (Backward Rate) برای واکنش r،

معادله (۶) برای هر دو نوع واکنش برگشت پذیر و برگشت ناپذیر صادق است. البته برای واکنش‌های برگشت ناپذیر ثابت نرخ پسروی، $k_{b,r}$، صفر خواهد بود. در این معادله مجموع تمام گونه‌های شیمیایی موجود در سیستم لحاظ می‌گردد. اما تنها گزینه‌هایی که در واکنش‌ها به عنوان واکنشگر یا محصول حاضر هستند از ضریب غیر صفر در موازنه شیمیایی برخوردارند. نرخ مولی تولید/اتلاف گونه شیمیایی i در معادله r با استفاده از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\hat{R}_{i,r}=\Gamma\left(\nu''_{i,r}-\nu'_{i,r}\right)\left(k_{f,r}\prod_{j=1}^{N}[C_{j,r}]^{\eta'_{j,r}}-k_{b,r}\prod_{j=1}^{N}[C_{j,r}]^{\nu''_{j,r}}\right) \quad (۷)$$

که $C_{j,r}$: غلظت مولی ماده j در واکنش r (Kmol/M^۳)،

$\eta'_{j,r}$: توان نرخ واکنش برای ماده واکنشگر j در واکنش r و

$\eta''_{j,r}$: توان نرخ واکنش برای ماده محصول j در واکنش r است. باید توجه داشت که توان نرخ واکنش برای بخش واکنش بازگشت پذیر در معادله (۷) ضریب استوکیومتری گونه شیمیایی محصول واکنش ($\nu''_{i,r}$) می‌باشد. از طرفی Γ بیانگر اثر خاص ماده ثالث (Third Body) روی نرخ واکنش بوده و از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\Gamma=\sum_{j}^{N}\gamma_{j,r}C_j \quad (۸)$$

www.cfd-mrk.ir

که $\gamma_{j,r}$ راندمان ماده ثالث گونه شیمیایی jام در واکنش rام می‌باشد. جهت اطلاع باید گفت که نرم افزار Fluent طبق پیش فرض شامل اثرات ماده ثالث در محاسبه نرخ واکنش نمی‌باشد. به هر صورت امکان اعمال اثر این مؤلفه در صورت برخورداری از اطلاعات مربوطه و مناسب، وجود دارد. ثابت نرخ پیشروی برای واکنش r، $k_{f,r}$، با استفاده از بیان آرهنیوس (Arrhenius) در معادله (۹) بدست می‌آید.

$$k_{f,r}=A_r T^{\beta_r} e^{-E_r/RT} \quad (۹)$$

که A_r: فاکتور پیش-نمایی (Pre-Exponential)؛ (واحدهای سازگار)،

β_r: نمایه دما (بدون بعد)،

E_r: انرژی فعال سازی واکنش (J/Kmol) و

R: ثابت جهانی گازها می‌باشد.

مقادیر $\nu'_{i,r}, \nu''_{i,r}, \eta'_{j,r}, \eta''_{j,r}, \beta_r, A_r, E_r,$ و در صورت نیاز $\gamma_{j,r}$ با استفاده از داده‌های موجود و یا توسط کاربر در طول فرآیند حل مسئله در برنامه نویسی و یا استفاده از نرم‌افزار Fluent مشخص می‌شوند.

در واکنش‌های بازگشت پذیر، ثابت نرخ پسروی برای واکنش r، $k_{b,r}$ ، طبق پیش فرض از ثابت نرخ پیشرو و با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$k_{b,r}=\frac{k_{f,r}}{K_r} \quad (۱۰)$$

که k_r ثابت تعادل واکنش rام بوده و بصورت معادله (۱۱) بیان می‌گردد.

$$K_r=\exp\left(\frac{\Delta S_r}{R}-\frac{\Delta H_r}{RT}\right)\left(\frac{p_{\text{atm}}}{RT}\right)^{\sum_{i=1}^{N}(\nu''_{i,r}-\nu'_{i,r})} \quad (۱۱)$$

www.cid-mrk.ir

در رابطه فوق P_{atm} همان فشار اتمسفری و برابر ۱۰۱۳۲۵ پاسکال است. ترم توان معادله فوق بیانگر انرژی آزاد گیبز (Gibbs) می‌باشد و مؤلفه‌های آن طبق روابط زیر بدست می‌آیند.

$$\frac{\Delta S_r}{R}=\sum_{i=1}^{N}\left(\nu''_{i,r}-\nu'_{i,r}\right)\frac{S_i}{R} \quad (۱۲)$$

$$\frac{\Delta H_r}{RT}=\sum_{i=1}^{N}\left(\nu''_{i,r}-\nu'_{i,r}\right)\frac{h_i}{RT} \quad (۱۳)$$

که S_i و h_i آنتروپی و آنتالپی گونه شیمیایی iام بر مبنای فشار اتمسفر و دمای T می‌باشد.

در نرم افزار Fluent گزینه‌ای برای تعیین مستقیم پارامترهای نرخ واکنش (فاکتور پیش-نمایی، نمایه دما و انرژی فعال سازی واکنش مورد استفاده در معادله (۹)) در دسترس است که در صورت تمایل می‌توان مقدار پیش فرض آن را تغییر داد. در این حالت ثابت پسروی واکنش بازگشت پذیر از رابطه‌ای شبیه به معادله (۹) و بصورت زیر محاسبه می‌گردد:

$$k_{b,r}=A_{b,r}T^{\beta_{b,r}}e^{-E_{b,r}/RT} \quad (۱۴)$$

که $A_{b,r}$: فاکتور پیش-نمایی واکنش برگشتی یا پسرو (واحدهای سازگار)،

$\beta_{b,r}$: نمای دمای واکنش برگشتی و

$E_{b,r}$: انرژی فعال سازی واکنش برگشتی (J/Kmol) می‌باشد.

۱-۲-۲ واکنش‌های وابسته به فشار

یک واکنش سقوط یا فال- آف (Fall-Off) واکنشی است که در آن دما و فشار بگونه‌ای می‌باشد که واکنش رخ داده در محدوده بالا و پایین فشار آرهنیوس دیگر تنها به دما وابسته نخواهد بود. سه روش برای بیان واکنش در ناحیه فال-آف وجود دارد. اولین و ساده‌ترین روش، مدل اتلاف-گردابه پیشنهادی لایندمن (Lindeman) است. دو روش دیگر ترو (Troe) و SRI ناحیه فال-آف را با دقت بیشتری توصیف می‌کنند. پارامترهای نرخ آرهنیوس به هر دو محدوده بالا و پایین فشار نیاز دارند. از اینرو ترکیبی از ضرائب

www.cfd-mrk.ir

نرخ واکنش برای این دو محدوده‌ی بالا و پایین به منظور رسیدن به یک رابطه هموار و کم اعوجاج (Smooth) مورد استفاده قرار می‌گیرد. در فرم آرهنیوس پارامترهای حد فشار بالا (K) و حد فشار پایین (K_{low}) بصورت زیر تعریف می‌شوند:

$$k = AT^{\beta}e^{-E/RT} \quad (۱۵)$$

$$k_{low} = A_{low}T^{\beta_{low}}e^{-E_{low}/RT} \quad (۱۶)$$

بنابراین ثابت نرخ خالص در هر فشاری از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$k_{net}=k\left(\frac{p_r}{1+p_r}\right)F \quad (۱۷)$$

که p_r بصورت معادله (۱۸) تعریف می‌شود.

$$p_r=\frac{k_{low}[M]}{k} \quad (۱۸)$$

در رابطه فوق [M] غلظت گاز شستشو بوده و می‌تواند شامل کارایی‌های ماده-ثالث نیز باشد. اگر تابع F در رابطه (۱۷) یک باشد در واقع با مدل لایندمن سروکار داریم. در نرم افزار Fluent دو رابطه مجزا برای تعیین F در نظر گرفته شده است که مبین همان معادلات *ترو و SRI* می‌باشد. در روش *ترو* F اینگونه محاسبه می‌شود:

$$\log F=\left\{1+\left[\frac{\log p_r+c}{n-d\left(\log p_r+c\right)}\right]^2\right\}^{-1}\log F_{cent} \quad (۱۹)$$

$$\begin{aligned} c &= -0.4-0.67\log F_{cent} \\ n &= 0.75-1.27\log F_{cent} \\ d &= 0.14 \end{aligned} \quad (۲۰)$$

www.cfd-mrk.ir

$$F_{cent}=(1-\alpha)e^{-T/T_1}+\alpha e^{-T/T_2}+e^{-T_3/T} \quad (۲۱)$$

که پارامترهای $\propto$، T_1، T_2 و T_3 بعنوان ورودی مشخص می‌شوند. در روش SRI، F از رابطه زیر حساب می‌شود.

$$F=d\left[a\exp\left(\frac{-b}{T}\right)+\exp\left(\frac{-T}{c}\right)\right]^{X}T^{e} \quad (۲۲)$$

$$X=\frac{1}{1+\log^{2}p_r} \quad (۲۳)$$

علاوه بر سه پارامتر آرهنیوس در توصیف حد فشار پایین، K_{low}، لازمست مقادیر a، b، c، d و e در رابطه‌ی F مشخص باشند. برای واکنش‌های وابسته به فشار CAB (Chemically Activated Biomolecular) ثابت نرخ خالص در هر فشار برابراست با:

$$k_{net}=k_{low}\left(\frac{1}{1+p_r}\right)F \quad (۲۴)$$

قابل توجه است مکانیزم‌های سینتیک شیمیایی معمولا طیف وسیعی از مقیاس‌های زمانی را شامل شده و بصورت معادلات کاملا کوپل شده و بشدت غیر خطی می‌باشند. بنابراین لازمست برای تعریف و تعیین مشخصات آن‌ها دقت لازم به عمل آید.

۳-۲-۱ مدل اتلاف گردابه (Eddy Dissipation)

تحت شرایط احتراق سوخت بشدت محترق شده و نرخ کلی واکنش بوسیله اختلاط آشفته (Turbulent Mixing) کنترل می‌شود. به عنوان مثال، در شعله‌های پیش آمیخته دما بالا آشفتگی به آرامی سوخت و اکسید کننده که به سرعت می‌سوزند را در محیط‌های احتراق جابجا/ترکیب می‌کند. در شعله‌های پیش آمیخته خاص، آشفتگی به آرامی واکنشگرهای سرد و محصولات داغ احتراق را در محیط احتراق، جائیکه واکنش‌ها به سرعت اتفاق می‌افتند، به آرامی جابجا/ترکیب می‌کند.در چنین‌حالت‌هایی یک روش شبیه سازی اینست که احتراق به عنوان یک مخلوط-محدود (Mixing-Limited) فرض شده، از نرخ‌های سینتیک شیمیایی پیچیده صرف نظر نمود و بجایش سوزش لحظه‌ای پس از اختلاط فرض شود.

www.cfd-mrk.ir

در روش مخلوط سوخته شده (Mixing-is-Burned)، نرم افزار Ansys Fluent یک مدل اندرکنش شیمی-آشفتگی (Turbulence-Chimestry Intraction) را براساس تحقیقات علمی مگنسن (Magnussen) و جرتجر (Hjertager) و معروف به مدل گردابه (Eddy Dissipation) را توسعه داده است. با این مدل نرخ خالص تولید گونه شیمیایی iام ناشی از واکنش r، $R_{i,r}$ از دو رابطه زیر محاسبه می‌شود.

$$R_{i,r}=\nu'_{i,r}M_{w,i}A\rho\frac{\varepsilon}{k}\min_{\mathcal{R}}\left(\frac{Y_{\mathcal{R}}}{\nu'_{\mathcal{R},r}M_{w,\mathcal{R}}}\right) \quad (۲۵)$$

$$R_{i,r}=\nu'_{i,r}M_{w,i}AB\rho\frac{\varepsilon}{k}\frac{\sum_{P}Y_P}{\sum_{j}^{N}\nu''_{j,r}M_{w,j}} \quad (۲۶)$$

که Y_p کسر جرمی هر گونه شیمیایی محصول p واکنش،

$Y_{\mathcal{R}}$: کسر جرمی واکنشگر خاص $\mathcal{R}$،

A: ثابت تجربی برابر با ۴ و

B: ثابت تجربی برابر با ۰٫۵ می‌باشند.

در معادلات (۲۵) و (۲۶) نرخ واکنش شیمیایی توسط مقیاس زمانی اختلاط گردابه‌های بزرگ، K/ε، مثل مدل شکست گردابه (Eddy-Breakup) اسپالدینگ (Spalding) تعیین می‌شود. واکنش در جائیکه آشفتگی وجود دارد، $K/\varepsilon > 0$، و یک منبع ادامه یافته و البته به یک منبع جرقه برای شروع محاسبات احتراق نیازی ندارد. این موضوع معمولا برای شعله‌های غیر پیش آمیخته (Non-Premixed Flames) قابل قبول است اما، برای شعله‌های پیش آمیخت، واکنشگرها به محض ورود به دامنه محاسباتی و در بالادست پایدار ساز شعله، می‌سوزند. برای حل این مشکل می‌توان از مدل ترکیبی نرخ-محدود/اتلاف-گردابه (Finite-Rate/Eddy Dissipation) بهره برد که در آن هر دو نرخ واکنش محدود (معادله ۷) و اتلاف گردابه (معادلات ۲۵ و ۲۶) محاسبه می‌شوند. نرخ خالص نیز برابر با کمترین نرخ محاسبه شده از نرخ‌های فوق در نظر گرفته می‌شود. در عمل، سینتیک‌های نرخ محدود به عنوان سوئیچ عمل کرده و مانع از بروز واکنش قبل از نگهدارنده شعله می‌شوند. پس از شعله ور شدن، نرخ اتلاف گردابه معمولا کمتر از نرخ آرهنیوس گشته و واکنش‌ها مختلط محدود (Mixing-Limited) می‌شوند.

www.cfd-mrk.ir

اگرچه در نرم افزار Fluent می‌توان واکنش‌های چند مرحله‌ای (تعداد واکنش‌ها بیشتر از ۲) را با استفاده از مدل‌های اتلاف گردابه و نرخ محدود/اتلاف گردابه شبیه سازی نمود، اما احتمالا با پاسخ‌های نادرستی مواجه خواهیم شد. علت این امر آنست که مکانیزم‌های شیمیایی چند مرحله‌ای عموما براساس نرخ‌های آرهنیوس که برای هر واکنش متفاوت است، مدلسازی می‌شود. در مدل اتلاف گردابه، هر واکنش از یک نرخ آشفته برخوردار است. بنابراین این مدل باید تنها برای واکنش‌های معمول یک مرحله‌ای (واکنشگر← محصول) یا (واکنشگر← محصول میانی) + (محصول میانی← محصول نهایی) بکار گرفته شود. مدل مذکور نمی‌تواند گونه‌های شیمیایی سینتیکی کنترل شده همچون رادیکال‌ها پیش‌بینی کند. بطور کلی برای شبیه سازی چند مرحله ای استفاده از مدل EDC (قسمت ۱-۲-۵) توصیه می‌گردد. مدل اتلاف گردابه به محصولات شیمیایی برای آغاز واکنش نیاز دارد. بنابراین زمانیکه در نرم افزار Fluent شرایط اولیه برای جریان‌های پایا تنظیم می‌شد، این نرم افزار برای تمامی گونه‌های شیمیایی، مقدار اولیه ۰,۰۱، که عموما برای شروع واکنش مناسب است، را در نظر می‌گیرد.

۱-۲-۴ مدل اتلاف گردابه برای مدل آشفتگی LES

در شبیه سازی جریان‌های آشفته با استفاده از مدل LES، نرخ اختلاط آشفته ε/K در معادله (۲۵) و (۲۶) با نرخ اختلاط مقیاس زیر شبکه جایگزین شده و بصورت معادله (۲۷) بیان می‌شود.

$$\tau_{sgs}^{-1}=\sqrt{2S_{ij}S_{ij}} \qquad (۲۷)$$

که τ_{sgs}^{-1} نرخ اختلاط مقیاس زیر شبکه (s^{-1}) و $S_{ij}=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j}+\frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right)$ تانسور نرخ تنش است.

۱-۲-۵ مدل مفهوم اتلاف گردابه (Eddy-Dissipation-Concept: EDC)

مدل EDC توسعه یافته مدل ED بوده و اجازه می‌دهد مکانیزم‌های شیمیایی دقیق در جریان‌های آشفته مدلسازی شوند. در واقع در این مدل فرض بر اینست که واکنش‌ها در ساختارهای کوچک آشفته که مقیاس‌های ریز (Fine Scales) نامیده می‌شوند اتفاق می‌افتند. کسر طولی (Length Fraction) مقیاس‌های ریز از رابطه زیر بدست می‌آید:

www.cfd-mrk.ir

$$\xi^{*}=C_{\xi}\left(\frac{\nu\varepsilon}{k^{2}}\right)^{1/4} \quad (۲۸)$$

که * مبین مقادیر مقیاس ریز،

C_{ξ}: ثابت کسر حجمی برابر با ۲,۱۳۷۷ و

ν: لزجت سینماتیکی می‌باشد.

کسر حجمی مقیاس‌های کوچک بصورت $(\xi^{*})^{3}$ محاسبه می‌شود. فرض بر اینست که گونه‌های شیمیایی در ساختارهای کوچک در مقیاس زمانی زیر واکنش می‌دهند:

$$\tau^{*}=C_{\tau}\left(\frac{\nu}{\varepsilon}\right)^{1/2} \quad (۲۹)$$

که C_{τ} ثابت مقیاس زمانی و برابر با ۰,۴۰۸۲ است.

در زماینکه از مدل LES استفاده می‌شود، K و ε به ترتیب بیانگر انرژی جنبشی آشفتگی و اتلاف در مقیاس زیر شبکه هستند. در نرم افزار Fluent، احتراق در مقیاس‌های کوچک با فرض رآکتور فشار ثابت با شرایط اولیه متشکل از گونه‌های شیمیایی موجود و دما در هر المان اتفاق می‌افتد. پیشرفت واکنش در مقیاس زمانی τ^{*}، بوسیله نرخ واکنش معادله (۷)، بصورت عددی و با استفاده از الگوریتم ISAT تعیین می‌گردد. الگوریتم ISAT می‌تواند سرعت محاسبات واکنش‌های شیمیایی را ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ برابر افزایش دهد. اما استفاده از این الگوریتم مستلزم ملاحظاتی است که باید راعیت شوند. به علاوه هنگام استفاده از نرم‌افزار Ansys-CHEMKIN برای شبیه سازی جریان‌های گذرا، گزینه شبکه بندی شبکه دینامیکی (Dynamic Cell Clustering: DCC) زمان محاسبات برای مسائل پیچیده شیمیایی را بطور چشمگیری کاهش می‌دهد. حلگر CHEMKIN برای مسائل شیمیایی بزرگ (بیش از ۱۰۰ گونه شیمیایی) بخاطر استفاده از الگوریتم حل ماتریس-پراکنده (Spare-Matrix) بسیار کارامد، قدرتمند و مؤثر است. ترم چشمه معادله بقا برای گونه شیمیایی i بصورت زیر مدل می‌شود:

$$R_{i}=\frac{\rho\left(\xi^{*}\right)^{2}}{\tau^{*}\left[1-\left(\xi^{*}\right)^{3}\right]}\left(Y_{i}^{*}-Y_{i}\right) \quad (۳۰)$$

که Y_{i}^{*} کسر جرمی گونه شیمیایی در مقیاس ریز بعد از واکنش در زمان τ^{*} می‌باشد.

www.cfd-mrk.ir

مدل EDC می‌تواند مکانیزم‌های شیمیایی دقیق را در جریان واکنش پذیر آشفته مدلسازی کند. به هر صورت مکانیزم‌های معمول بصورت تغییر ناپذیری سخت و حل عددی آن‌ها از لحاظ محاسباتی گران می‌باشد. بنابراین، این مدل تنها باید برای موارد که فرض واکنش سریع نادرست باشد -مثل مدلسازی احتراق دما پایین یا فشار بالا، سوختن آرام CO در شعله‌های به سرعت خاموش شونده و یا تبدیل NO در SNCR (Selective Non-Catalist Reduction)- مورد استفاده قرار گیرد.

۱-۲-۶ مدل شعله ضخیم (Thickened Flame Model: TFM)

شعله‌های پیش آمیخته ضخامت شعله‌های آرام معمول و در حد میلیمتر را دارند. از آنجائیکه سرعت انتشار شعله آرام بوسیله انتشار گونه‌های شیمیایی، هدایت گرمایی و واکنش شیمیایی در داخل شعله اندازه گیری می‌شود. لذا، داشتن یک شبکه مناسب برای پیش‌بینی درست سرعت شعله آرام یک الزام محاسباتی است. در مقابل، ابعاد محفظه احتراق معمولا بسیار بزرگتر از ضخامت شعله‌های آرام بوده و شعله را نمی‌توان بطور کامل حتی با استفاده از شبکه‌های تطبیقی بی‌سازمان حل کرد. سرعت شعله آرام پیش آمیخته، U_l، متناسب با $\sqrt{DR}$ بوده که D انتشار و R نرخ واکنش می‌باشد. ضخامت شعله آرام نیز طبق رابطه‌ی D/U_l اندازه‌گیری می‌شود. بنابراین می‌توان شعله آرام را بطور مصنوعی، بدون تغییر سرعت شعله، با افزایش انتشار و متناسب با آن کاهش نرخ واکنش، ضخیم سازی نمود. در چنین شرایطی شعله ضخیم شده را می‌توان با استفاده از شبکه درشت که همچنان سرعت آرام را به درستی پوشش می‌دهد، مدلسازی نمود. فاکتور ضخیم سازی، F در نرم افزار Fluent اینگونه محاسبه می‌شود:

$$F=\frac{N\Delta}{\delta} \qquad (۳۱)$$

که Δ سایز شبکه، δ ضخامت شعله آرام و N تعداد نقاط تعریف شده روی شعله (پیش فرض ۸) می‌باشد. اندازه شبکه، Δ، بصورت $V^{\frac{1}{d}}$ محاسبه می‌شود که V حجم سلول و d بعد فضای محاسباتی (۲ یا ۳ بعدی) می‌باشد. ضخامت شعله آرام، به عنوان ورودی و به یکی از صورت‌های مقدار ثابت، تابع، پروفایل یا برگرفته از رابطه D/U_l تعیین می‌شود که D انتشار دمایی بدست آمده از رابطه $K/\rho C_p$ (K دما، ρ چگالی و C_p گرمای ویژه) می‌باشد.

تمامی ضرایب انتقال گونه‌های شیمیایی، همچون هدایت گرمایی در فاکتور ضخیم سازی، F، ضرب شده و تمامی نرخ‌های واکنش بر F تقسیم می‌شوند. به هر حال دور از شعله، انتشارات ترم‌های فوق می‌توانند منبع خطایی برای اختلاط و انتقال حرارت باشند. بنابراین، شعله بصورت دینامیکی و تنها در باندهای باریکی در اطراف جبهه واکنش (Reaction Front) ضخیم می‌شوند. پهنای این باند باریک با ضرب فاکتور ضخیم سازی، F، در فاکتور Ω بدست می آید.

www.cfd-mrk.ir

$$\Omega=\tanh\left(\beta\frac{\overline{|R|}}{\max(\overline{|R|})}\right) \quad (۳۲)$$

در رابطه فوق $\overline{|R|}$ مقدار قدر مطلق فیلتر مکانی نرخ واکنش و β ثابتی با مقدار پیش فرض ۱۰ است. قدر مطلق نرخ واکنش چند بار فیلتر می‌شود و $\max(\overline{|R|})$ بیشترین مقدار $\overline{|R|}$ در دامنه محاسباتی قلمداد می‌شود. Ω از ۱ در باند اطراف شعله تا صفر در خارج از این باند متغیر است.

مدل شعله ضخیم (TFM) اغلب برای مکانیزم‌های شیمیایی یک مرحله‌ای جائیکه واکنش کلی برای تولید سرعت آرام مناسب تنظیم می‌شود، بکار می‌روند. در اصل مدل TFM می‌تواند برای مکانیزم‌های واکنش‌های چند مرحله‌ای نیز مورد استفاده قرار گیرد، اما به هر حال تمامی پروفایل‌های ترکیبات شیمیایی باید بطور مناسبی در داخل شعله حل شوند. در این مدل استفاده از حلگر شیمی سخت (Stiff-Chimestry Solver) برای پایداری عددی پیشنهاد می‌شود. این مدل برای هر دو حلگر فشار مبنا (Pressure-Based) و چگالی مبنا (Density-Based) قابل استفاده است.

علی رغم اینکه مدل TFM برای شبیه‌سازی شعله‌های آرام می‌تواند استفاده شود، اما کاربرد عمده آن همچون یک مدل احتراق LES، مدلسازی شعله‌های احتراق پیش آمیخته/پیش آمیخته جزئی و آشفته است. سرعت شعله آشفته یک احتراق پیش آمیخته اساسا بوسیله محاسبات مرتبط با چروکیدگی شعله (Flame Wrinkling) که مساحت شعله را افزایش می‌دهد بدست می‌آید. در میدان جریان آشفته چروک‌های شعله ضخیم، کمتر از شعله‌های نازک می‌باشد. بنابراین انتشارات و نرخ‌های واکنش در مدل TFM هر دو در یک ضریب بهره‌وری، E، ضرب می‌شوند تا سرعت شعله را افزایش دهند. این ضریب بهره‌وری با استفاده از مدل سرعت شعله آشفته مدل زومیت (Zomit) و بصورت زیر محاسبه می‌شود.

$$\frac{U_t}{U_l}=1+A\left(\frac{u'}{U_l}\right)^{3/4}\left(\frac{l_t}{\delta}\right)^{1/4} \quad (۳۳)$$

که U_t، سرعت شعله آشفته، A مقدار ثابت، u' سرعت و l_t مقیاس طول آشفته می‌باشند. باید توجه داشت که U_t سرعت شعله آشفته ناشی از چروکیدگی آشفتگی با مقیاس طول گردابه کوچکتر از l_t می‌باشد. در روش‌های RANS، u' سرعت RMS و l_t

www.cfd-mrk.ir

مقیاس انتگرال آشفتگی می‌باشد. در روش‌های LES، u' و l_t نوسانات سرعت و مقیاس طول زیر شبکه می‌باشند. با این تعاریف، فاکتور بهره‌وری مدل TFM، E، بصورت رابطه (۳۴) محاسبه می‌شود.

$$E=\frac{1+A\left(\frac{u}{U_l}\right)^{3/4}\left(\frac{\Delta}{\delta}\right)^{1/4}}{1+A\left(\frac{u}{U_l}\right)^{3/4}\left(\frac{\Delta}{F\delta}\right)^{1/4}} \quad (۳۴)$$

تمامی نرخ‌های واکنش شیمیایی در E/F ضرب می‌شوند. انتشارات سرعت متوسط (و هدایت گرمایی) در هر المان اینگون محاسبه می‌شوند.

$$D_{eff}=D_{lam}E(1+(F-1)\Omega)+D_{turb}(1-\Omega) \quad (۳۵)$$

که D_{lam} انتشار ملکولی (آرام) و D_{turb} انتشار آشفته است. D_{lam} را می‌توان با هر رابطه در دسترسی از جمله تئوری انرژی جنبشی و توابع تعریف شده توسط کاربر (UDF)، در نرم افزار Fluent تعریف نمود. از آنجائیکه ضرایب سینتیک واکنش‌های یک مرحله‌ای برای پوشش دهی و اخذ سرعت شعله آرامِ واقعی تنظیم می‌شود، همان مشخصات انتقال مورد استفاده در این شبیه سازی باید در شبیه سازی TFM بکار گرفته شوند. در باند باریک نزدیک شعله جائیکه Ω یک است، انتشارات آشفته خاموش و انتشارات ملکولی با استفاده از فاکتور EF به پیش می‌روند. دور از شعله که Ω صفر است انتشار مؤثر مقدار ضخیم نشده $D_{lam} + D_{turb}$ می‌باشد.

۱-۲-۷ مدل آرامش برای تعادل شیمیایی (The Relaxation to Chemical Equiolibrium: RCE)

در زمان استفاده از متدهای نرخ محدود (FR)، اتلاف گردابه (ED)، نرخ محدود/اتلاف گردابه (FR/ED) و یا مدل مفهوم اتلاف گردابه (EDC) که در قسمت‌های بالا تشریح شده‌اند، گونه‌های شیمایی مطابق با مکانیزم‌های شیمیایی تجویز شده تکامل می‌یابند (تولید یا از بین می‌روند). در مدل RCE، ترکیبات گونه‌های شیمیایی از حالت تعادل مشخص می‌شوند. ترم چشمه واکنش در iام گونه شیمیایی اصلی در معادله (۱)، در این مدل، بصورت زیر محاسبه می‌شود:

www.cfd-mrk.ir

$$R_i=\rho\frac{Y_i^{eq}-Y_i}{\tau_{char}} \quad (۳۶)$$

که ρ: چگالی،

Y_i: کسر جرمی میانگین ماده i،

بالانویس eq مبین تعادل شیمیایی و

τ_{char}: مقیاس زمانی مشخصه (Characteristic Time-Scale) می‌باشند.

معادله (۳۶) بر این موضوع دلالت دارد که گونه‌ها نسبت به حالت تعادل شیمیایی خود در طی زمان مشخصه τ دچار واکنش شده و با سایر گونه‌ها واکنش می‌دهند. از آنجائیکه تعادل شیمیایی تابعی از واکنش یا نرخ آن نیست، برای یک τ_{char}، ترم چشمه واکنش موجود در معادله (۳۶) به مکانیزم واکنش وابسته است. مدل RCE، گزینه‌ای قابل دسترس برای هر نوع اندرکنش شیمیایی-آشفتگی می‌باشد. زمانیکه از هیچ مدل شیمی-آشفتگی استفاده نمی‌شود، زمان مشخصه بصورت زیر تعیین می‌گردد:

$$\tau_{char}=\tau_{flow}+\tau_{chem} \quad (۳۷)$$

که τ_{flow} مقیاس زمانی انتشار/جابجایی در سلول می‌باشد. τ_{chem} نیز مقیاس زمانی شیمی سلول و مدل شده بصورت زیر می‌باشد:

$$\tau_{chem}=c_{chem}\min_f\left(\frac{Y_f}{dY_f/dt}\right) \quad (۳۸)$$

در معادله فوق c_{chem} یک ثابت و برابر با ۱ است. زیر نویس *f* معرف گونه‌های شیمیایی سوخت مشخص شده توسط کاربر، Y_f کسر جرمی سوخت و dY_f/dt نرخ تغییرات کسر جرمی ماده سوختی می‌باشد. جائیکه min بیانگر کمترین مقدار مرتبط با گونه‌های سوختی است. بنابراین τ_{chem} مبین مقیاس زمانی جرقه (ignition time-scale) برای مواد سوختی بوده و برای تولید شعله پیش آمیخته از طریق جرقه خودکار شبیه مدل FR/ED استفاده می‌شود. باید توجه داشت که در محاسبات مکانیزم سینتیکی به مقدار τ_{chem} نیاز است.

www.cfd-mrk.ir

برای مدل ED مقیاس زمانی مشخصه برابر مقیاس زمانی آشفته می‌باشد، $\tau_{chem} = \tau_{turb}$. که مقیاس زمانی آشفته بصورت $\tau_{turb}=k/(\epsilon A)$ محاسبه می‌شود. ثابت نرخ آشفته پیش فرض، $A=۴$ است. برای FR/ED مدل مقیاس زمانی مشخصه با استفاده از رابطه $\tau_{char}=\tau_{turb}+\tau_{chem}$ تعیین می‌گردد. معمولا مدل‌های ED و FR/ED از واکنش‌های یک یا دو مرحله‌ای که هیدرو کربن‌ها بصورت *CO* پلاریزه شده و سپس بصورت *CO۲* اکسیده می‌شوند استفاده می‌کنند. مدل RCE می‌تواند بصورت بسطی از مدل‌های ED جائیکه واکنش گونه‌ها برای تعادل شیمیایی بجای واکنش کامل انجام می‌گیرد، در نظر گرفته شود. این مدل باید از دقت بیشتری در پیش‌بینی گونه‌های شیمیایی میانی (نظیر *CO*) و رادیکال‌های مورد نیاز برای مدلسازی *NOx* مثل *O* و *OH* برخوردار شود.

از آنجائیکه مدلسازی تعادل شیمیایی نوعا از هزینه محاسباتی کمتری نسبت به شبیه‌سازی شیمی دقیق برخوردار هستند، مدل RCE می‌تواند برای تولید شرایط اولیه مناسب برای شبیه سازی پایای (State-Steady) سینتیک کامل بکار گرفته شود. از این مدل همچنین می‌توان بجای مدل ED در مسائلی که حل بسمت تعادل شیمیایی میل می‌کند تا واکنش کامل، استفاده کرد.

فرض تعادل شیمیایی می‌تواند به بروز خطاهای زیادی در نواحی سرشار از سوخت‌های هیدروکربنی منجر شود. نرم افزار Fluent برای این گونه نواحی،گزینه‌ای برای کاهش نرخ واکنش درمعادله (۳۶) بوسیله اندازه گام زمانی τ_{char} پیشنهاد می‌کند. با استفاده از این گزینه نرخ تعادل در المان بصورت زیر بدست می‌آید:

$$\phi=\frac{2X_C+X_H/2}{X_O} \qquad (۳۹)$$

که ***XC*** ،***XH*** و ***XO*** به ترتیب بیانگر کسر جرمی کربن، هیدروژن و اکسیژن می‌باشند. مقیاس زمانی τ_{char} در فاکتور $e^{\beta(\phi-\phi_{rich})}$ و در جائیکه نسبت تعادل محلی $\emptyset$ از نسبت تعادل سرشار $\emptyset_{rich}$ تجاوز می‌کند، ضرب می‌شود. مقدار پیش‌فرض نسبت به تعادل سرشار ۱ بوده و مقدار پیش فرض فاکتور توانی، β، ۲ در نظر گرفته می‌شود. در نرم افزار Fluent این گزینه فعال سازی نرخ واکنش آهیته در ترکیبات غنی با استفاده از رابط متنی کاربر (TUI) انتخاب می‌شود. به دلیل اینکه شبیه سازی موازنه و تعادل شیمیایی می‌تواند بخش قابل توجهی از ظرفیت سخت افزارهای محاسباتی را بخود اختصاص دهد، توصیه می‌گردد از جدول پیش فرض ISAT (بخاطر قابلیت میانیابی در داده‌های مناسب و فراگیر آن)، بهره برد تا همگرایی در تکرارهای اولیه بطور قابل توجهی تسریع گردد. از آنجائیکه ترکیبات موازنه شیمیایی منحصرا از طریق دما، فشار و ترکیبات شیمیایی اولیه المان‌ها بدست می‌آید لذا ابعاد جدول ISAT برای سیستم‌های ایزوتروپیک $N_{elements}$ + ۱ می‌باشد. در بسیاری از مسائل احتراق، تعداد المان‌ها خیلی کمتر از

www.cfd-mrk.ir

تعداد گونه‌های شیمیایی بوده و جدول ISAT به نسبت خیلی سریع ساخته می‌شود. از گزینه تجمیع مستقیم (Direct Integration) نیز می‌توان استفاده کرد که در اینصورت محاسبات تعادل، همواره و برای تمام المان‌ها انجام خواهد شد.

www.cfd-mrk.ir

۲ واکنش‌های سطح دیواره و رسوب بخارات شیمیایی (Wall Surface Reactions and Chemical Vapor Deposition)

برای واکنش‌های فاز گازی (Gas Phase)، نرخ واکنش بر مبنای حجم تعریف شده و نرخ خالص تولید و اضمحلال گونه‌های شیمیایی بصورت یک ترم چشمه در معادلات بقای گونه‌های شیمیایی (معادله ۱) اعمال می‌گردد. برای واکنش‌های سطحی مقدار جذب و دفع بوسیله هر دو پدیده انتشار و سینتیک شیمیایی و از سطح، تعیین می‌شود. بنابراین واکنش‌های سطح دیواره موجب تولید چشمه‌ها (Sources) و چاه‌هایی (Sinks) از گونه‌های شیمایی در فاز گازی و همچنین سطح یا سطوح واکنش دهنده می‌شود. تعریف عمومی r امین واکنش سطح دیواره بصورت زیر است:

$$\sum_{i=1}^{N_g} g'_{i,r} G_i + \sum_{i=1}^{N_b} b'_{i,r} B_i + \sum_{i=1}^{N_s} s'_{i,r} S_i \quad \Leftrightarrow \frac{k_{f,r}}{k_{b,r}} \Leftrightarrow \quad \sum_{i=1}^{N_g} g''_{i,r} G_i + \sum_{i=1}^{N_b} b''_{i,r} B_i + \sum_{i=1}^{N_s} s''_{i,r} S_i \qquad (۴۰)$$

که $\boldsymbol{G_i}$، $\boldsymbol{B_i}$ و $\boldsymbol{S_i}$ بیانگر گونه‌های شیمیایی فاز گاز می‌باشند. گونه‌های بالک (یا جامد) و گونه‌های جذب شده روی سطوح به ترتیب $\boldsymbol{N_g}$، $\boldsymbol{N_b}$ و $\boldsymbol{N_s}$ نیز معرف تعداد کل گونه‌های شیمیایی، $g'_{i,r}$، $b'_{i,r}$ و $s'_{i,r}$ سمبل ضرایب استوکیومتری برای هر یک از گونه‌های شیمیایی واکنشگر i و در نهایت . $g''_{i,r}$، $b''_{i,r}$ و $s''_{i,r}$ بیانگر ضرایب استوکیومتری برای هر یک از مواد محصول i می‌باشند. یادآوری می‌گردد $k_{f,r}$، ثابت نرخ پیشروی (Forward Rate) برای واکنش r و $k_{b,r}$، به عنوان ثابت نرخ پیسروی (Backward Rate) برای واکنش r، تعریف می‌شوند. جمع معادله (۴۰) برای تمام مواد شیمیایی سیستم انجام می‌شود. اما تنها گونه‌های درگیر در واکنش چه به عنوان واکنشگر و چه به عنوان محصول واکنش دارای ضرائب استوکیومتری غیر صفر می‌باشند. بنابراین گونه‌های شیمیایی که وارد فرآیند واکنش نمی‌شوند در این معادله (معادله ۴۰) تأثیری ندارند. نرخ iامین واکنش اینگونه محاسبه می‌شود:

$$\mathcal{R}_r = k_{f,r} \left(\prod_{i=1}^{N_g} [C_i]_{wall}^{\eta'_{i,g,r}} \right) \left(\prod_{j=1}^{N_s} [S_j]_{wall}^{\eta'_{j,s,r}} \right) - k_{b,r} \left(\prod_{i=1}^{N_g} [C_i]_{wall}^{\eta''_{i,g,r}} \right) \left(\prod_{j=1}^{N_s} [S_j]_{wall}^{\eta''_{j,s,r}} \right) \qquad (۴۱)$$

که $[\,]_{wall}$ بیانگر غلظت مولی گونه‌های شیمیایی جذب شده روی دیواره می‌باشد. $\eta'_{i,g,r}$ و $\eta''_{i,g,r}$ به ترتیب ضریب توان iامین گونه شیمیایی گازی واکنشگر و محصول می‌باشند. متغیرهای $\eta'_{j,s,r}$ و $\eta''_{j,s,r}$ توان نرخ jامین گونه شیمیایی سایت (Site)

www.cfd-ark.ir

در واکنش هستند. فرض بر اینست که نرخ‌های واکنش به گونه‌های شیمیایی بالک (جامد) وابسته نیستند. به همین منظور نرخ مولی خالص تولید یا مصرف هر یک از گونه‌های شیمیایی بصورت زیر می‌باشد:

$$\hat{R}_{i,gas} = \sum_{r=1}^{N_{rxn}} \left(g''_{i,r} - g'_{i,r}\right) \mathcal{R}_r \quad i=1,2,3,\ldots,N_g \tag{۴۲}$$

$$\hat{R}_{i,bulk} = \sum_{r=1}^{N_{rxn}} \left(b''_{i,r} - b'_{i,r}\right) \mathcal{R}_r \quad i=1,2,3,\ldots,N_b \tag{۴۳}$$

$$\hat{R}_{i,site} = \sum_{r=1}^{N_{rxn}} \left(s''_{i,r} - s'_{i,r}\right) \mathcal{R}_r \quad i=1,2,3,\ldots,N_s \tag{۴۴}$$

ثابت نرخ پیشرو برای واکنش r، ($K_{f,r}$) با توصیف آرهنیوس محاسبه می‌شود.

$$k_{f,r} = A_r T^{\beta_r} e^{-E_r / RT} \tag{۴۵}$$

A_r: فاکتور پیش-نمایی (Pre-Exponential)؛ (واحدهای سازگار)،

β_r: نمایه دما (بدون بعد)،

E_r: انرژی فعال سازی واکنش (J/Kmol) و

R: ثابت جهانی گازها می‌باشد.

لازمست مقادیر $g'_{i,r}, g''_{i,r}, b'_{i,r}, b''_{i,r}, s'_{i,r}, s''_{i,r}, \beta_r, A_r$ و همچنین E_r مشخص گردند. اگر واکنش بازگشت پذیر باشد، ثابت نرخ بازگشتی برای واکنش r، ($K_{b,r}$)، با استفاده از نرخ پیشرو ($K_{f,r}$) همان واکنش و بصورت زیر محاسبه می‌شود:

$$k_{b,r} = \frac{k_{f,r}}{K_r} \tag{۴۶}$$

که K_r ثابت موازه بوده و برای واکنش r بصورت زیر می‌باشد:

www.cfd-mrk.ir

$$K_r=\exp\left(\frac{\Delta S_r}{R}-\frac{\Delta H_r}{RT}\right)\left(\frac{p_{atm}}{RT}\right)^{\sum_{i=1}^{N_g}\left(v''_{i,r}-v'_{i,r}\right)}\prod_{k=1}^{N_{types}}\left(\rho_s\right)_k^{\sum_{j=1}^{N_{s,k}}\left(v''_{j,k,r}-v'_{j,k,r}\right)} \quad (۴۷)$$

که p_{atm} فشار اتمسفر (۱۰۱۳۲۵) است. ترمی که در آن تابع توانی وجود دارد بیانگر تغییرات انرژی آزاد گیبز بوده و مؤلفه‌های آن توسط معادلات (۱۲) و (۱۳) محاسبه می‌شوند. N_{types} تعداد انواع مختلف سایت (Site)، $(\rho_s)_k$ چگالی سایت تایپ k، $v'_{j,k,r}$ و $v''_{j,k,r}$ ضرایب استوکیومتری گونه سایت jام از نوع k در واکنش r می‌باشند.

۲-۱ اصلاح نرخ واکنش پوشش سطح (Surface Reaction Rate Modification)

نرم افزار Fluent از گزینه‌ای برخوردار است که با استفاده از آن می‌توان نرخ واکنش سطح را بصورت تابعی از پوشش سایت گونه شیمیایی تصحیح نمود. در چنین حالت‌هایی ثابت نرخ پیشرو برای واکنش r بصورت زیر محاسبه می‌گردد:

$$k_{f,r}=A_r T^{\beta_r} e^{-E_r/RT}\prod_{k_{site}}\left(10^{Z_k\eta_{k,r}}\right)\left(Z_k^{\mu_{k,r}}\right)\left(e^{-\varepsilon_{k,r}Z_k/RT}\right) \quad (۴۸)$$

در تابع بالا، سه $\eta_{k,r}$، $\mu_{k,r}$ و $\varepsilon_{k,r}$ اصلاح کننده نرخ پوشش سطح برای گونه k در واکنش r هستند. طبق پیش فرض مقدار این پارامترها برای گونه‌های واکنشی که فارغ از تصحیح سطح باشند، صفر در نظر گرفته می‌شود. پارامتر سایت پوشش (سطح)، Z_k، تابعی از سایت‌های سطح پوشیده شده توسط گونه شیمیایی k بوده و بصورت زیر تعریف می‌شود:

$$Z_k=\left[S_k\right]/\rho_{site} \quad (۴۹)$$

که $[S_k]$ غلظت سایت سطح و ρ چگالی سایت سطح می‌باشد.

www.cfd-mrk.ir

۲-۲ بالانس انتشار-واکنش برای شیمی سطح (Reaction-Diffusion Balance for Surface Chemistry)

واکنش‌ها در سطح، گونه‌های شیمیایی فاز گاز، جذب سطح شده (سایت) و همچنین بالک (جامد) را تغییر می‌دهد. در سطوح واکنشی، شار جرمی هر یک از گونه‌های شیمیایی ناشی از انتشار و جابجایی بر/از روی سطح با نرخ تولید/مصرف آن در روی سطح بالانس می‌شود.

$$\rho_{wall} D_i \frac{\partial Y_{i,wall}}{\partial n} - \dot{m}_{dep} Y_{i,wall} = M_{w,i} \hat{R}_{i,gas} \quad i=1,2,3,\ldots,N_g \tag{۵۰}$$

$$\frac{\partial [S_i]_{wall}}{\partial t} = \hat{R}_{i,site} \quad i=1,2,3,\ldots,N_s \tag{۵۱}$$

که کسر جرمی دیواره، $Y_{i,wall}$، به غلظت وابسته است.

$$[G_i]_{wall} = \frac{\rho_{wall} Y_{i,wall}}{M_{w,i}} \tag{۵۲}$$

$\dot{m}_{dep}$ نرخ خالصجرم رسوب یافته به عنوان نتیجه واکنش سطح بصورت زیر می‌باشد:

$$\dot{m}_{dep} = \sum_{i=1}^{N_b} M_{w,i} \hat{R}_{i,bulk} \tag{۵۳}$$

که $[S_i]_{wall}$غلظت گونه شیمیایی سایت روی دیواره بوده و بصورت زیر تعریف می‌شود:

$$[S_i]_{wall} = \rho_{site} Z_i \tag{۵۴}$$

در رابطه فوق ρ_{site}، چگالی سایت و Z_i پوشش سایت گونه شیمیایی i می‌باشد. معادلات (۵۰) و (۵۱) برای متغیرهای وابسته $Y_{i,wall}$ و Z_i با استفاده از کوپلینگ نقطه به نقطه حلگر نیوتن حل می‌شوند. اگر حلگر نیوتن با مشکل و شکست مواجه شد، دو معادله مذکور بوسیله گام زمانی در یک حلگر ODE آنقدر حل شده تا همگرا گردند. اگر حلگر ODE نیز به مشکل برخورد،

www.cfd-mrk.ir

بالانس انتشار-واکنش غیر فعال شده و فرض می‌شود که $Y_{i,wall}$ با $Y_{i,cell}$ برابر است و تنها پوشش‌های سایت Z_i در حلگر ODE برای رسیدن به همگرایی حل می‌شود. در نرم افزار Fluent اینکار با استفاده از دستور متنی TUI انجام می‌شود.

```
define/models/species/disable-diffusion-reaction-balance
```

سپس ترم‌های چشمه واکنش برای حل انتقال گونه‌های فاز گازی در معادله (۱) فعال می‌شوند. ترم انتشار در معادله (۵۰) بصورت تفاوت کسر جرمی گونه شیمیایی در مرکز المان و مرکز وجه دیواره (Wall-Face) تقسیم بر کمترین فاصله بین این دونقطه مرکزی محاسبه می‌شود.

نرم افزار Fluent می‌تواند با استفاده از گزینه **Surface Area Washcoat Factor**، پوشش‌های سطوح را که به شدت سطح کاتالیست را افزایش می‌دهند، مدل کند. این نرم افزار همچنین قادر به مدلسازی شیمی سطح روی دیواره‌های تعریف شده در نواحی متخلخل نیز می‌باشد. این مدل برای کاتالیزور کردن تیوب-بانک‌ها (Tubes-Banks) تا ماتریس‌های خمیری متخلخل که حل آن‌ها بصورت یک دیواره مجزا امکان‌پذیر نیست، نیز مناسب است. موقع واکنش سطح در تمامی نواحی متخلخل، لازمست که پارامتر **Surface-to-Volume Ratio** مشخص گردد. فاصله عمود بر دیواره برای محاسبه ترم انتشار در معادله (۵۰) بصورت معکوس **Surface-to-Volume Ratio** محاسبه می‌شود.

۲-۳ فرمولاسیون لغزش مرز برای سیستم‌های گازی کم فشار (Slip Boundary Formulation for Low-Pressure Gas Systems)

در بسیاری از فرآیندهای ساخت تجهیزات نیمه هادی، عملیات ساخت دور از شرایط فشار اتمسفری و معمولا در فشارهای بسیار پایین (حدود چند میلی تور Millitorrs) انجام می‌شود. در چنین فشاریهای پایین، جریان سیال در رژیم‌های لغزان بوده (Slip Regimes) و عموما شرط مرزی غیر لغزان (No-Slip) برای سرعت و دما روی دیواره، دیگر صحیح نیست. عدد نادسن (Knudsen Number: Kn) بصورت مسیر آزاد میانگین به مقیاس طول مشخصه سیستم تعریف گشته و پیوستگی رژیم‌های جریان را کمی می‌کند. از آنجائیکه مسیر آزاد میانگین با کاهش فشار افزایش می‌یابد، حد بالای مقدار Kn بیانگر جریان آزاد ملکولی و حد پایین مبین پیوستگی جریان می‌باشد. حد فاصل بین این دو حد بالا و پایین (۰,۰۱<Kn<۰,۱) رژیم لغزان نامیده می‌شود. در رژیم لغزان

www.cfd-mrk.ir

سرعت فاز گازی در سطح جامد با سرعت در دیواره‌های متحرک متفاوت می‌باشد و دمای گاز روی سطح با دمای دیواره تفاوت دارد. در نرم افزار Fluent به منظور سادگی و افزایش راندمان، مدل‌های ماکسول برای این پدیده‌های فیزیکی تطبیق یافته‌اند.

- **سرعت لغزان**

$$U_w - U_g = \left(\frac{2-\alpha_v}{\alpha_v}\right) KnL_c \frac{\partial U}{\partial n} \approx \left(\frac{2-\alpha_v}{\alpha_v}\right) \frac{\lambda}{\delta} (U_g - U_c) \quad (۵۵)$$

$$V_g \equiv \left(\vec{V} \cdot \vec{n}\right)_g = V_w \quad (۵۶)$$

U و V مؤلفه‌های موازی و عمود سرعت بر دیواره، زیرنویس‌های g، c و w به ترتیب معرف گاز، مرکز المان و دیواره، δ فاصله مرکز المان تا دیواره، L_c طول مشخصه و α_v ضریب تطبیق ممنتم مخلوط گازی بوده و مثل میانگین کسر جرمی برای هر فاز گازی در سیستم محاسبه می‌شود.

$$\alpha_v = \sum_{i=1}^{N_g} Y_i \alpha_i \quad (۵۷)$$

که λ مسیر آزاد متوسط است.

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 p} \quad (۵۸)$$

$$\sigma = \sum_{i=1}^{N_g} Y_i \sigma_i \quad (۵۹)$$

σ_i طول مشخصه لنارد-جونز (Lennard-Jones) گونه شیمیایی i و K_b ثابت بولتزمن و برابر با $1.38066\times10^{-23} J/K$ می‌باشد.

معادلات (۵۵) و (۵۶) نشان می‌دهد زمانیکه مؤلفه سرعت گاز عمود بر دیواره همان سرعت دیواره باشد، مؤلفه موازی سرعت لغزان خواهد بود و مقدار آن بین مقادیر دیواره و مرکز المان تغییر می‌کند. این دو معادل را می‌توان برای رسیدئن به یک فرمولاسیون فراگیر ترکیب نمود.

www.cfd-mrk.ir

$$\vec{V}_g=\frac{\vec{V}_w+\frac{k}{\delta}\left[\left(\vec{V}_w\cdot\vec{n}\right)\vec{n}+\vec{V}_c-\left(\vec{V}_c\cdot\vec{n}\right)\vec{n}\right]}{1+\frac{k}{\delta}} \quad (۶۰)$$

$$k\equiv\lambda\left(\frac{2-\alpha_v}{\alpha_v}\right) \quad (۶۱)$$

- **پرش دما**

$$T_w-T_g=2\left(\frac{2-\alpha_T}{\alpha_T}\right)KnL_c\frac{\partial T}{\partial n}\approx 2\left(\frac{2-\alpha_T}{\alpha_T}\right)\frac{\lambda}{\delta}(T_g-T_c) \quad (۶۲)$$

یا معادل آن

$$T_g=\frac{T_w+\beta T_c}{1+\beta} \quad (۶۳)$$

$$\beta=\frac{2(2-\alpha_T)\lambda}{\alpha_T\delta} \quad (۶۴)$$

α_T ضریب تطبیق حرارتی و بصورت $\alpha_T=\sum Y_i\alpha_{T,i}$ تعریف می‌شود. قابل توجه است که فرمولاسیون مرز لغزان کم فشار تنها برای حلگرهای فشار مبنا کاربرد دارد.

www.cfd-mrk.ir

۳ واکنش‌های سطح ذره (Particle Surface Reactions)

همانطور که در مدل واکنش های سطحی چندگانه توضیح داده شد، می‌توان چندین واکنش سطح ذره را برای مدل‌سازی احتراق سطح یک ذره قابل اشتعال در فاز گسسته تعریف نمود. روابط مربوط به نرخ سوزش ذره زغال در مراجع مختلفی در دسترس می‌باشد که می‌توان از آن بهره گرفت. به هر حال بطور کلی نرخ واکنش ذره $\mathcal{R}\ (\mathrm{kg/m^2\text{-}s})$ می‌تواند بصورت زیر بیان شود:

$$\mathcal{R}=D_0\left(C_g-C_s\right)=R_c\left(C_s\right)^N \quad (۶۵)$$

که D_o: ضریب انتشار بالک (m/s)،

C_g: میانگین واکنش غلظت گونه‌های گاز در بالک (Bulk)،

C_s: غلظت متوسط گونه شیمیایی گاز واکنشی در سطح ذره (Kg/m^۳)،

R_c: ضریب نرخ واکنش شیمیایی (واهد متغیر) و

N: مرتبه واکنش ظاهری (بدون بعد) می‌باشند.

در معادله (۶۵) غلظت در سطح ذره، C_s، مجهول بوده و بنابراین باید حذف شده و رابطه بصورت زیر بازنویسی شود:

$$\mathcal{R}=R_c\left[C_g-\frac{\mathcal{R}}{D_0}\right]^N \quad (۶۶)$$

باید از روش‌های تکرار معادله بالا را حل کرد بجز در حالت‌هایی که *N* برابر ۰ یا ۱ باشد. اگر ۱=*N* باشد، رابطه (۶۶) بصورت زیر ساده می‌شود

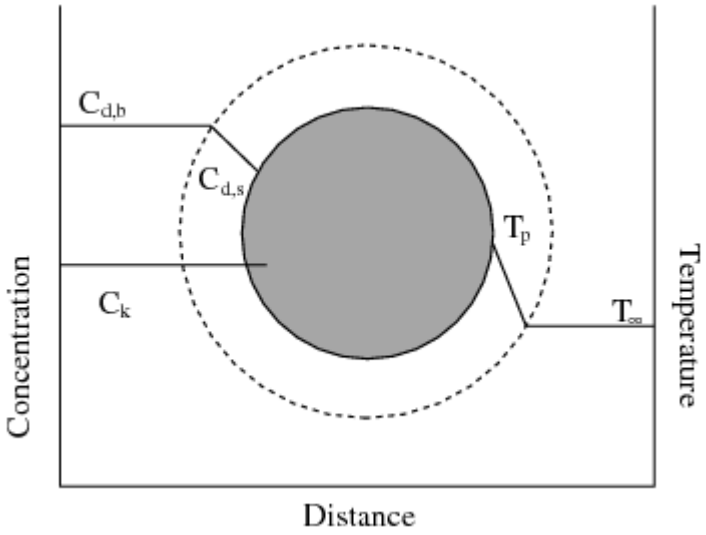
$$\mathcal{R}=\frac{C_g R_c D_0}{D_0+R_c}$$

در حالتیکه ۰=*N* باشد، اگر غلظت محدودی از واکنشگرها روی سطح ذره باشد، نرخ کاهش جامد با نرخ واکنش شیمیایی برابر خواهد شد. اگر هیچ واکنشگری روی سطح نباشد آنگاه، نرخ کاهش جامد شدیدا با نرخ انتشار کنترل شده تغییر می‌کند. به هر صورت در این حالت نرم افزار *Fluent* همیشه از نرخ واکنش شیمیایی مناسب برای پایداری استفاده می‌کند.

www.cfd-ri.ir

۳-۱ فرمولاسیون مدل نرم افزار Fluent برای واکنش‌های سطح ذره

در ابتدا ذره‌ای تحت یک واکنش گرمادهی در فاز گازی به طور شماتیک در شکل زیر نشان داده شده است:



شکل-۱: یک ذره واکنشگر در مدل واکنش‌های چندگانه سطح.

براساس شماتیک نسان داده شده در شکل بالا، Fluent از معادله زیر برای توصیف نرخ واکنش r ذره i با گونه فازی n استفاده می‌کند:

$$\text{particle species } j(s) + \text{gas phase species } n \rightarrow \text{products}$$

و نرخ واکنش اینگونه خواهد بود:

$$\bar{\mathcal{R}}_{j,r} = A_p \eta_r Y_j \mathcal{R}_{j,r} \quad (۶۹)$$

$$\mathcal{R}_{j,r} = \mathcal{R}_{kin,r} \left(p_n - \frac{\mathcal{R}_{j,r}}{D_{0,r}} \right)^N \quad (۷۰)$$

$\bar{\mathcal{R}}_{j,r}$: نرخ کاهش گونه شیمیایی ذره (Kg/s)،

A_p: مساحت سطح ذره (m^۲)،

Y_j: کسر جرمی سطح گونه شیمیایی j در ذره،

η_r: فاکتور تأثیر (Effectiveness Factor)،

$\mathcal{R}_{j,r}$: نرخ واکنش گونه شیمیایی سطح ذره بر واحد سطح (Kg/m^2s)،

p_n: فشار جزئی بالک گونه شیمیایی فاز گاز (Pa)

$D_{\cdot,r}$: ضریب انتشار برای واکنش r،

$\mathcal{R}_{kin,r}$: نرخ سینتیک واکنش r (واحدهای متغیر) و

N_r: مرتبه ظاهری واکنش r می‌باشند.

فاکتور تأثیر، η_r، به مساحت سطح ذره وابسته بوده و می‌تواند در هر واکنش از سیستم‌های چند واکنشی مورد استفاده قرار گیرد. $D_{\cdot,r}$ نیز بصورت زیر محاسبه می‌شود:

$$D_{0,r}=C_{1,r}\frac{\left[\left(T_p+T_\infty\right)/2\right]^{0.75}}{d_p} \quad (۷۱)$$

نرخ سینتیک واکنش r طبق رابطه زیر تعریف می‌شود.

$$\mathcal{R}_{kin,r}=A_r T_p^{\beta_r} e^{-\left(E_r/RT_p\right)} \quad (۷۲)$$

نرخ کاهش گونه شیمیایی سطح ذره برای مرتبه واکنش $N_r = ۱$ بصورت زیر بدست می‌آید:

$$\bar{\mathcal{R}}_{j,r}=A_p\eta_r Y_j p_n\frac{\mathcal{R}_{kin,r}D_{0,r}}{D_{0,r}+\mathcal{R}_{kin,r}} \quad (۷۳)$$

و برای مرتبه واکنش $N_r = ۰$ داریم:

$$\bar{\mathcal{R}}_{j,r}=A_p\eta_r Y_j\mathcal{R}_{kin,r} \quad (۷۴)$$

www.cfd-mrk.ir

۲-۳ بسط استوکیومتری در واکنشگرهای فاز گازی چندگانه(Extension for Stoichiometries with Multiple Gas Phase Reactants)

زمانیکه بیش از یک واکنشگر فاز گازی در واکنش سهم داشته باشد، استوکیومتری واکنش باید برای این حالت بصورت زیر بسط داده شود:

$$\begin{aligned}\text{particle species}j\text{(s)} \quad &+\text{gas phase species1}+\text{gas phase species2}+\ldots \\ &+\text{gas phase species}n_{max}\rightarrow\text{products}\end{aligned} \tag{۷۵}$$

برای تشریح و توصیف نرخ واکنش $\vec{r}$ از گونه شیمیایی سطح ذره j در حضور n_{max} گونه شیمیایی فاز گازی، نیاز است برای هر واکنش ذره جامد، گونه شیمیایی انتشار محدود (diffusion-limited) تعریف شود تا گرادیان غلظت بین بالک و سطح ذره ماکزیمم باشد. برای باقی گونه‌های شیمیایی غلظت بالک و سطح یکسان در نظر گرفته می‌شود. غلظت شیمیایی انتشار محدود شده با پارامتر $C_{d,b}$ و $C_{d,s}$ و غلظت سایر گونه‌های شیمیایی بصورت C_k نشان داده می‌شود. برای استوکیومتری‌ها با واکنش‌های فازی چندگانه، فشار جزئی بالک، p_n، در معادلات (۶۹) و (۷۳) همان فشار جزئی بالک گونه‌ی شیمیایی محدود شده $p_{r,d}$ برای واکنش r می‌باشد. نرخ سینتیک واکنش شیمیایی در چنین حالتی طبق رابطه (۷۶) محاسبه می‌شود

$$\mathcal{R}_{kin,r}=\frac{A_r T^{\beta_r} e^{-(E_r/RT)}}{\left(p_{r,d}\right)^{N_{r,d}}}\prod_{n=1}^{n_{max}} p_n^{N_{r,n}} \tag{۷۶}$$

p_n فشار جزئی بالک گونه شیمیایی گازی n و $N_{r,n}$ مرتبه واکنش در گونه شیمیایی n می‌باشد. موقعی که این مدل فعال باشد، ثابت $C_{۱,r}$ در معادله (۷۱) و ضریب تأثیر η_r در معادله (۶۹) در کادر محاوره‌ای Reaction وارد می‌شود.

۳-۳ واکنش شیمیایی جامد-جامد

واکنش درگیر با واکنش‌های متشکل از صرفا سطح ذره را می‌توان مدلسازی نمود که در آن واکنشگرها و محصولات واکنش هر دو ذره می‌باشند.

$$\text{particle species1(s)}+\text{particle species2(s)}+\ldots\rightarrow\text{products}$$

www.cfd.mk.ir

نرخ واکنش برای این حالت همان معادله (۷۴) است.

۳-۴ واکنش‌های تجزیه جامد (Solid Decomposition)

واکنش‌های تجزیه گونه‌های شیمیایی سطح ذره را می‌توان طبق رابطه کلی زیر مدلسازی نمود:

$$\text{particle species1(s)}+\text{particle species2(s)}+\ldots\ +\text{particle species}n_{max}\text{(s)} \rightarrow \text{gas species}j+\text{products} \quad (۷۷)$$

که نرخ واکنش در این حالت با استفاده از معادلات (۶۹) و (۷۶) جائیکه گونه‌های شیمیایی انتشار-محدود (Diffusion-Limited) جزء محصولات گازی واکنش بشمار می‌روند، محاسبه می‌شود. اگر بیش از یک محصول گازی حاصل واکنش وجود داشته باشد، نیاز است تا گونه‌های شیمیایی انتشار محدود برای واکنش ذرات به گونه‌ای تعریف گردد تا گرادیان غلظت بین بالک و سطح ذره ماکزیمم شود.

۳-۵ واکنش رسوب جامد (Solid Deposition)

واکنش رسوب یک ماده شیمیایی جامد روی یک ذره را با فرض زیر می‌توان مدل کرد:

$$\text{gas species1}+\text{gas species2}+\ldots+\text{gas species}n_{max} \rightarrow \text{solid species}j\text{(s)}+\text{products} \quad (۷۸)$$

تحلیل‌های عددی و معادلات (۶۹) و (۷۶) برای محاسبه نرخ واکنش سطحی، همراه با کسر جرمی تنظیم شده برای مقدار واحد برگرفته از معادلات (۶۹، ۷۳ و ۷۴) بکار می‌روند.

در نرم افزار Fluent برای ماده شیمیایی سطح ذره‌ای که باید روی یک ذره رسوب کند، لازمست جرم محدودی از این ماده روی سطح موجود بوده و در شرایط اولیه لحاظ گردد. این مهم اجازه فعال سازی واکنش رسوب بصورت منتخب به ذرات خاص تزریق شده می‌دهد. به این ترتیب برای شروع واکنش رسوب گونه‌های جامد بر روی سطح یک ذره لازمست ذره در کادر محاوره‌ای Set Injection Properties Dialog Box در این نرم افزار تعریف گردد تا حاوی کسر جرمی کوچکی از گونه‌های شیمیایی جامد رسوب کننده باشد. برای جزئیات بیشتر به راهنمای استفاده از کاربر نرم افزار Fluen مراجعه شود.

www.cfd-mrk.ir

۳-۶ واکنش‌های کاتالیزه شده جامد گازی روی سطح ذرات (Gaseous Solid Catalyzed Reactions on the Particle Surface)

واکنش‌های کاتالیزه شده گونه‌های شیمیایی گازی روی سطح ذرات، با استفاده از معادلات (۶۹ و ۷۶) همراه با محاسبه نرخ واکنش سطح با کسر جرمی تنظیم شده برای مقدار واحد از طریق معادلات (۶۹، ۷۳و ۷۴)، مدلسازی می‌شوند.

www.cfd-mrk.ir

۴ واکنش‌های الکترو شیمی

واکنش شیمیایی انتقال-شارژ (Charge-Transfer) یک واکنش شیمیایی بین مواد شیمیایی خنثی، یون‌های شارژ شده و الکترون‌ها می‌باشد. پدیده الکترو شیمیایی در باتری‌ها، پیل‌های سوختی، خوردگی و الکترو رسوب رخ می‌دهد. واکنش‌های انتقال شارژ در فاز اینترفیس (Phase-Interface) بین الکترودهای آند و کاتد و یک الکترولیت اتفاق می‌افتد. این اینترفیس به عنوان سطح فارادیک (Faradaic surface) نیز شناخته می‌شود. مدل واکنش الکتروشیمیایی تنها برای جریان‌های تک فازی قابل استفاده است.

۴-۱ تئوری مدل واکنش الکتروشیمی

فرم کلی rامین واکنش الکتروشیمیای بصورت زیر است:

$$\sum_{k=1}^{N} \nu'_{k,r} M_k^{z_k} \leftrightarrow \sum_{k=1}^{N} \nu''_{k,r} M_k^{z_k} + \left(\sum_{k=1}^{N} \left(\nu''_{k,r} - \nu'_{k,r} \right) z_k \right) e^- \qquad (۷۹)$$

که

M_k: ماده شیمیایی جامد یا مایع kام،

N: تعداد کل گونه‌ها (مواد) شیمیایی،

$\nu''_{k,r}$ و $\nu'_{k,r}$، ضرایب استوکیومتری برای ماده شیمیای kام به عنوان یک واکنشگر یا محصول واکنش r،

Z_k: عدد شارژ ماده شیمیایی kام و

e^-: الکترون می‌باشند.

برای گونه‌های شیمیایی خنثی، عدد شارژ Z_k صفر است. در نرم افزار Fluent نرخ واکنش انتقال شارژ واکنش شیمیای r در اینترفیس‌های فارادیک با استفاده از معادله باتلر-والمر (Butler-Volmer) تعیین می‌گردد.

www.cfd-mrk.ir

$$i_{F,r}=i_{o,r}\prod_{k=1}^{N}\left(\frac{Y_{k,r}}{Y_{k,r}^{ref}}\right)^{\gamma_{k,r}}\left[\exp\left(\frac{\alpha_{a,r}F\eta_r}{RT}\right)-\exp\left(\frac{-\alpha_{c,r}F\eta_r}{RT}\right)\right] \quad (۸۰)$$

یا اینکه با استفاده از رابطه جایگزین شیب‌های تافل (Tafel Slopes) محاسبه می‌شود.

$$i_{F,r}=i_{o,r}\prod_{k=1}^{N}\left(\frac{Y_{k,r}}{Y_{k,r}^{ref}}\right)^{\gamma_{k,r}}\left[exp\left(\frac{2.303}{\beta_{a,r}}\eta_r\right)-exp\left(-\frac{2.303}{\beta_{c,r}}\eta_r\right)\right] \quad (۸۱)$$

در روابط فوق $i_{f,r}$: چگالی جریان فارادیک (A/m^2)،

$i_{O,r}$: چگالی جریان تبدیل (A/m^2)،

N: تعداد کل گونه‌ها (مواد) شیمیایی،

$Y_{k,r}$: کسر جرمی گونه شیمیایی k،

$\gamma_{k,r}$: توان بدون بعد گونه شیمیایی k،

$\alpha_{a,r}$: ضریب انتقال شارژ آندی،

$\alpha_{c,r}$: ضریب انتقال شارژ کاتدی،

$\beta_{a,r}$: شیب تافل برای واکنش آندی (V)،

$\beta_{c,r}$: شیب تافل برای واکنش کاتدی (V)،

F: ثابت فارادی (C/Kmol)،

R: ثابت جهانی گازها (J/Kmol.K)،

T: دما و

η_r: اضافه ولتاژ می‌باشد که بصورت زیر محاسبه می‌شود:

www.cfd-mrk.ir

$$\eta_r = \varphi_{ed} - \varphi_{el} - E_{eq,r} \quad (۸۲)$$

که φ_{ed} و φ_{el} پتانسیل‌های الکترود و الکترولیت (V) و $E_{eq,r}$ پتانسیل تعادل می‌باشد.

واکنش کلی نشان داده شده در (۷۹) بطور همزمان در هر دو جهت پیشرو و پسرو اتفاق می‌افتد. واکنش آندی در جهتی اتفاق می‌افتد که الکترون‌ها تولید می‌شوند در حالیکه واکنش کاتدی در جهت مصرف شدن الکترون‌ها رخ می‌دهد. اولین ترم در معادله (۸۰)، نرخ جهت آندی می‌باشد و ترم دوم این معادله بیانگر نرخ جهت کاتدی است. اختلاف بین این دو نرخ، نرخ خالص واکنش را مشخص می‌کند. جهت نرخ خالص واکنش به علامت اضافه ولتاژ سطح بستگی دارد. اگر اضافه ولتاژ مثبت باشد، واکنش کلی در جهت آندی بوده و اگر منفی باشد در جهت واکنش کاتدی حرکت می‌کند. همچنین واکنش کلی معادله (۷۹) نشان می‌دهد که جریان الکتریکی با نرخ تولید/مصرف گونه‌های شیمیایی در واکنش‌های شیمیایی متناسب است. این رابطه برای ماده i در واکنش r و با استفاده از قانون فارادی بیان می‌شود.

$$S^r_{Faradaic,i} = \frac{(\nu''_{i,r} - \nu'_{i,r}) M_{W,i}}{n_r F} i_{F,r} \quad (۸۳)$$

که $S^r_{Faradic.i}$ نرخ تولید/مصرف گونه شیمیایی $M_{w,i}$ وزن ملکولی گونه شیمیایی و n_r تعداد کل الکترون‌های تولید شده توسط واکنش الکتروشیمیایی r بوده که بصورت زیر تعریف می‌شود:

$$n_r = \sum_k \left(\nu''_{k,r} - \nu'_{k,r}\right) z_k \quad (۸۴)$$

نرخ کلی تولید/مصرف گونه شیمیایی i ناشی از تمام واکنش‌های شیمیایی طبق رابطه (۸۵) محاسبه می‌شود.

$$S_{Faradaic,i} = \sum_r S^r_{Faradaic,i} \quad (۸۵)$$

مطابق قانون فارادی (۸۳) نرخ یک واکنش الکترو-شیمیایی می‌تواند در ترم‌های جریان‌های الکتریکی یا تغییرات جرم گونه‌های شیمیایی بیان شود چراکه این دو مقدار بطور مستقیم با یکدیگر متناسب هستند. براساس معادله باتلر-والمر، نیروی محرک واکنش شیمیایی اختلاف پتانسیل بین اینترفیس الکترولیت-الکترود می‌باشد. پتانسیل الکتریکی موجود در محیط از قانون بقای شارژ (Charge Conservation Law) بدست می‌آید.

www.cfd-mrk.ir

$$\nabla \cdot \mathbf{i} = 0 \tag{۸۶}$$

که i بردار چگالی جریان الکتریکی می‌باشد. در فاز جامد چگالی جریان و گرادیان در پتانسیل با قانون اهم در ارتباط است.

$$\mathbf{i} = -\sigma \nabla \varphi \tag{۸۷}$$

که σ هدایت الکتریکی و φ پتانسیل الکتریکی هستند. بنابراین میدان پتانسیل بوسیله قانون لاپلاس تعیین می‌گردد.

$$\nabla \cdot (\sigma \nabla \varphi) = 0 \tag{۸۸}$$

در فاز مایع الکترولیت، جریان الکتریکی همان شار خالص گونه‌های شیمیایی شار شده می‌باشد (معادله ۸۹).

$$\mathbf{i} = F \sum_k z_k \mathbf{N}_k = F \left(- \sum_k z_k D_k \nabla c_k + \mathbf{u} \sum_k z_k c_k - \nabla \varphi \sum_k z_k^2 m_k F c_k \right) \tag{۸۹}$$

در رابطه فوق N_k به عنوان گونه شیمیایی k تولید شده از طریق انتشار، جابجایی و یا حرکت گونه‌ها (جامد یا مایع) در میدان الکتریکی، u سرعت میدان جریان، C_k غلظت گونه شیمیایی k، D_k ضریب انتشار گونه شیمیایی k و همچنین m_k قابلیت تحرک گونه شیمیایی k تعریف می‌شوند. بطور کلی رفتار تئوری الکتروشیمیایی بسیار پیچیده‌تر از آنست که قانونمند شود. از این رو برای ساده‌تر کردن معادله (۸۹) معمولا از فرض بی طرفی شارژ طبق معادله زیر استفاده می‌شود:

$$\sum_k z_k c_k = 0 \tag{۹۰}$$

در واقع با این فرض ترم دوم معادله (۸۹) حذف می‌گردد. بعلاوه عموما از ترم اول معادله (۸۹) در مقایسه با ترم آخر همان معادله صرف نظر می‌شود. این فرض برای مخلوط‌هایی که خوب مختلط شده‌اند یا مخلوط‌هایی با غلظت الکترولیت بالا بسیار مناسب است. در نتیجه تنها ترم آخر از معادله (۸۹) باقی می‌ماند. از طرفی هدایت یونی نیز بصورت زیر تعریف می‌شود:

$$\sigma = F^2 \sum_k z_k^2 m_k c_k \tag{۹۱}$$

در نهایت معادله بقای شارژ بصورت معادله (۹۲) ساده می‌شود.

www.cfd-ark.ir

$$\nabla \cdot \left(\sigma \nabla \varphi \right) = 0 \qquad (۹۲)$$

بنابراین همان معادله لاپلاس برای هر دو ناحیه جامد و مایع حل می‌شود. لازم به توضیح است بی طرفی شارژ صراحتا اعمال نمی‌شود. در عوض فرض می‌شودگونه‌های ناشناخته‌ای با بار مخالف یکسان وجود دارند که شارژ گونه‌های موجود را بی اثر می‌سازند. ممکن است میدان الکتریکی در الکترولیت، گونه‌های شارژ شده را تحت تأثیر قرار داده و به آن نیرو وارد کند. این مهم بصورت یک ترم اضافه (رابطه ۹۳) در معادله انتقال گونه‌های شیمیایی لحاظ می‌گردد.

$$S_{migration,i} = \nabla \cdot D_i \frac{z_i F}{RT} \rho Y_i \nabla \varphi \qquad (۹۳)$$

پدیده الکترو شیمی می‌تواند بصورت دو منبع مجزای حرارتی در معادله انرژی تأثیر گذار باشد. ترم اول ناشی از واکنش انتقال-شارژ در اینترفیس فارادی و بصورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\dot{q}_{Faradaic} = \sum_r \left| i_{F,r} \eta_r \right| \qquad (۹۴)$$

که $i_{F,r}$ چگالی جریان فارادی و η_r اضافه بار (پتانسیل) تعریف شده در معادله (۸۲) می‌باشد. ترم دوم نیز گرمایش ژول ناشی از حرکت شارژهاست.

$$\dot{q}_{Joule} = \sigma \left| \nabla \varphi \right|^2 \qquad (۹۵)$$

www.cfd-mrk.ir

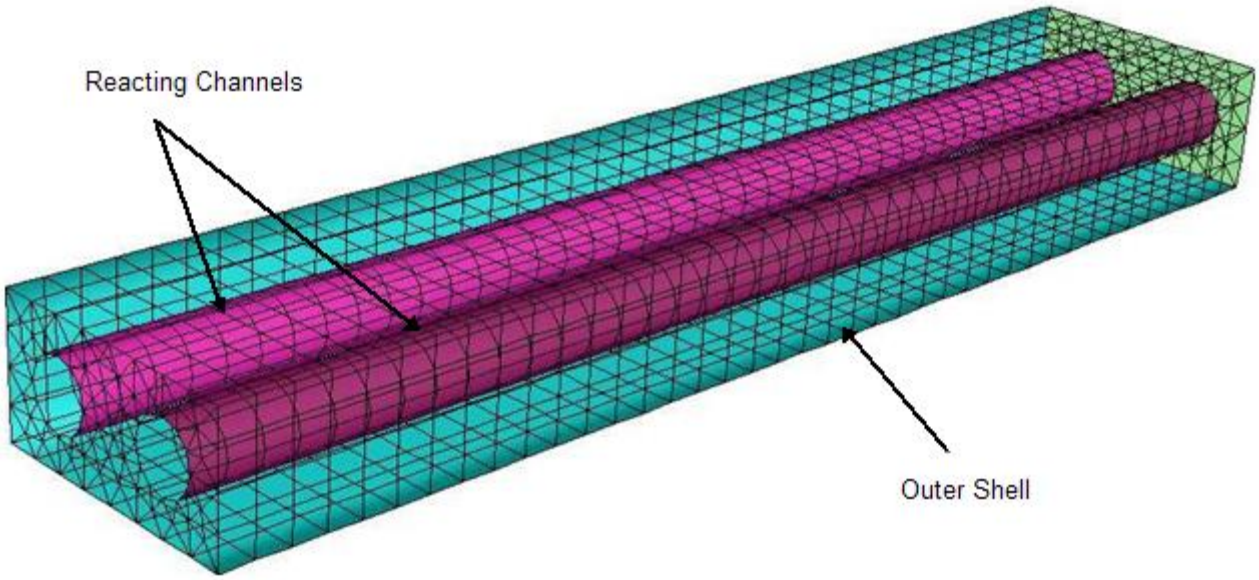
۵ مدل کانال واکنشی (Reacting Channel Model)

برخی از مسائل مهندسی درگیر جریان در مجاری بلند و باریک (مثل لوله‌ها و کانال‌ها) همراه با واکنش شیمیایی در داخل و انتقال حرارت با محیط بیرون از آن‌ها (مجاری) می‌باشد. جریان در کوره‌های کراکینگ و سوخت ریفورمره نمونه‌های بارزی از این گونه مسائل مهندسی می‌باشند. جریان در داخل مجاری به سرعت یک پروفایل شعاعی کاملا توسعه یافته و پایا را ایجاد می‌کند. بررسی دمایی و گونه‌های شیمیایی در این کانال‌ها را می‌توان با دقت مناسبی همراه با کاهش دامنه محاسباتی (بصورت پریودیک) شبیه سازی نمود. این راهکار به مراتب مؤثرتر از حل کامل و همزمان جریان در داخل و اطراف لوله‌ها و کانال‌ها می‌باشد. مدل کانال واکنشی موجود در نرم افزار Fluent امکان شبیه سازی راکتورهایی با جریان ساده اما شیمی پیچیده در کانال‌ها و لوله‌های بلند و باریک همراه با انتقال حرارت با جریان‌های پیچیده و شیمی ساده در اطراف آن‌ها (کانال‌ها و لوله‌های بلند) را با صرف هزینه‌های مناسب به مهندسان می‌دهد. باید توجه داشت که این مدل تنها برای مسائل سه بعدی، پایا و همراه با حلگر فشارمبنا (Pressure Based Solvers) سازگار است.

۵-۱ تئوری مدل کانال واکنشی

همانطور که گفته شد مدل کانال واکنشی برای هندسه‌های سه بعدی قابل استفاده است. به هر صورت تنها لازم است اطراف کانال‌ها شبکه بندی شده و باید از شبکه بندی در داخل آن‌ها صرف نظر نمود. در شکل زیر شماتیکی از یک پیکره با دو کانال با سطح مقطع دایروی نشان داده شده است. جریان در داخل کانال با واکنش شیمیایی همراه بوده در حالیکه جریان بیرون کانال می‌تواند واکنش شیمیایی داشته یا نداشته باشد. دیواره‌های کانال غیر قابل نفوذ بوده و تنها انتقال حرارت بین فضای داخلی و خارجی کانال برقرار می‌باشد.

www.cfd-mrk.ir



شکل-۱: کانال‌ها و پوسته بیرونی (Outer Shell) آن.

طی فرآیند حل درنرم افزار Fluent میدان‌های جریان در داخل کانال براساس دمای ثابت دیواره متأثر از جریان خارجی کانال و جریان در خارج کانال براساس شار حرارتی ثابت از حل مسئله در داخل کانال حل می‌شوند.

۵-۱-۱ جریان در داخل کانال واکنشی

جریان در داخل کانال واکنشی یک جریان پلاگ (Plug Flow) فرض می‌شود به این معنی که متغیرهای جریان در هر جهت محوری بصورت شعاعی یکنواخت می‌باشد. از انتشار محوری حرارت و گونه‌های شیمیایی نیز صرف نظر شده و تنها بوسیله واکنش تغییر می‌یابند. معادلات تکامل جریان پلاگ برای دما و گونه‌های شیمیایی بصورت زیر می‌باشند.

$$\frac{dT}{dt}=\frac{\sum_k W_k\dot{\omega}_k h_k+\dot{Q}_C}{\rho c_p} \qquad \frac{dY_k}{dt}=\frac{W_k\dot{\omega}_k}{\rho} \tag{۹۶}$$

که Y_k: کسر جرمی گونه شیمیایی kام،

W_k: وزن ملکولی گونه شیمیایی kام،

$\dot{\omega}_k$: نرخ واکنش مولی خالص گونه شیمیایی kام،

h_k: آنتالپی کل گونه شیمیایی kام،

ρ: چگالی مخلوط،

T: دمای بالک،

C_p: گرمای ویژه و

$\dot{Q}_c$: منبع انتقال حرارت جابجایی می‌باشد که بصورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\dot{Q}_C = h_f \frac{A_C}{V_C}\left(T_W - T\right) \quad (۹۷)$$

h_f: ضریب انتقال حرارت جابجایی روی سطح دیواره کانال، A_C مساحت دیواره المان کانال و V_C حجم المان کانال تعریف می‌شوند. دمای دیواره کانال، T_W (که نباید با دمای بالک اشتباه گرفته شود) میانگین دمای میدان جریان بیرون کانال می‌باشد. ضریب انتقال حرارت، h_f، موجود در معادله (۹۷) اینگونه محاسبه می‌شود:

$$h_f = \frac{NuK_C}{D_C} \quad (۹۸)$$

K_C و D_C به ترتیب معرف هدایت گرمایی فاز گازی و قطر کانل هستند. عدد ناسلت، Nu، در معادله بالا از روابط تجربی جریان در لوله‌های کاملا توسعه یافته (معادلات ۹۹ و ۱۰۰) به دست می‌آید. برای جریان آرام Re<۳۰۰۰:

$$Nu = 3.66 \quad (۹۹)$$

و برای جریان آشفته (Re>۳۰۰۰) رابطه جنیلینسکی (Gnielindki) مورد استفاده قرار می‌گیرد.

$$Nu = \frac{f(\mathrm{Re}-1000)\mathrm{Pr}}{1+2.7\sqrt{f}\,(\mathrm{Pr}^{2/3}-1)}\left(\frac{T_c}{T_w}\right)^{0.36} \quad (۱۰۰)$$

که f ضریب اصطکاک است. برای لوله‌های هموار با مقطع دایروی شکل،مقدار f از رابطه زیر مشخص می‌گردد.

$$f = = \frac{0.125}{\left(0.79\log(\mathrm{Re})-1.64\right)^2} \quad (۱۰۱)$$

www.cfd-mrk.ir

معادله جریان پلاگ با یک حلگر ODE سخت (Stiff) با گام زمانی متأثر از اندازه شبکه (اندازه المان کانال) و سرعت محلی کانال حل می‌شود.

۵-۱-۲ واکنش‌های سطح در کانال واکنشی

زمانیکه گزینه واکنش سطح فعال باشد، ترم‌های چشمه اضافی ناشی از واکنش‌های سطح به معادله (۹۶) اضافه می‌شود. جزئیات منابع جرم و حرارت ناشی از واکنش‌های سطحی در مطلبی جداگانه توضیح داده می‌ش.د. مساحت سطح واکنش یک المان طبق معادله (۱۰۲) محاسبه می‌شود.

$$A_{surf}=V_C\left(A/V\right)_{Ratio} \quad (۱۰۲)$$

که V_c حجم المان و $\left({}^{A}/_{V}\right)_{Ratio}$ نسبت مساحت به حجم کاتالیست است. باید توجه داشت که در مدل کانال واکنشی منبع گرما ناشی از واکنش سطح و منابع جرم و حرارت ناشی از رسوب جرم همواره در نظر گرفته می‌شود.

۵-۱-۳ نواحی متخلخل داخل کانال واکنشی

گزینه ناحیه متخلخل در مدل کانال واکنشی از فرمولاسیون متخلخل سرعت سطحی استفاده می‌کند. نرم افزار Fluent سرعت مختلط سطحی را براساس نرخ جریان حجمی در ناحیه متخلخل حساب می‌کند. زمانیکه گزینه Porous Medium در این نرم افزار فعال گردد، ضریب انتقال حرارت محاسبه شده از معادله (۹۸) به منظور اعمال اثرات ماده جامد در ناحیه متخلخل بصورت زیر تصحیح می‌گردد:

$$h_f=\alpha\frac{NuK_C}{D_C}+\left(1-\alpha\right)\frac{K_{S,C}}{D_C} \quad (۱۰۳)$$

α تخلخل و $K_{S,G}$ هدایت گرمایی ماده جامد می‌باشد. همچنین نرخ‌های واکنش $\dot{\omega}_k$ بوسیله ضرب $\dot{\omega}_k$ در α برای محاسبه جابجایی گاز با حضور ناحیه جامد تصحیح می‌شوند. گزینه Porous Medium توانایی مدلسازی افت فشار در داخل کانال را به ما می‌دهد. افت فشار داخل کانال تنها در جهت محوری و با لحاظ نمودن مقاومت‌های چسبندگی و اینرسیایی براساس معادله زیر محاسبه می‌شود:

www.cfd-mrk.ir

$$\Delta p = \Delta p_{Viscous} + \Delta p_{Inertial} \quad (۱۰۴)$$

$$\Delta p_{Viscous} = C_{Viscous}\, \mu\, u\, \Delta x \quad (۱۰۵)$$

$$\Delta p_{Inertial} = \frac{\rho}{2} C_{Inertial}\, u^2\, \Delta x \quad (۱۰۶)$$

در روابط بالا افت فشار ناشی از مقاومت چسبندی از قانون دارسی (Darcy) تعیین می‌گردد (معادله ۱۰۵). $C_{Viscous}$ مقاومت چسبندگی در جهت محوری، $C_{Inertial}$ و Δx طول المان کانال می‌باشد.

۴-۱-۵ جریان خارجی در پوسته

شکل پوسته خارجی می‌تواند از هر هندسه‌ای برخوردار باشد. باید توجه داشت زمانیکه پوسته خارجی در نرم افزار Fluent با استفاده از حجم محدود، شبکه بندی می‌شود. داخل کانال نباید هیچگونه شبکه‌ای داشته باشد. این جریان خارجی می‌تواند همراه با یا بدون واکنش شیمیایی باشد که عموما از مواد شیمیایی متفاوتی نسبت به ترکیبات شیمیایی پیچیده در داخل کانال تشکیل می‌شود. معادله انرژی جریان پوسته بیرونی از یک شار حرارتی ثابت در مرز دیواره کانال برخوردار است. مقدار این شار حرارتی به عنوان یک فاکتور Under Relaxation حرارت دریافت شده از کانال محاسبه می‌شود.

$$\dot{Q}_{3D} = -\alpha \dot{Q}_C - (1-\alpha)\dot{Q}_C^o \quad (۱۰۷)$$

که $\dot{Q}_c$ حرارت دریافت/از دست داده شده، α پارامتر Under relaxation تعریف شده توسط کاربر و $\dot{Q}_c^o$ شار حرارتی از تکرار قبل می‌باشد. در همگرایی حرارت دریاف/از دست داده شده از کانال برابر حرارت از دست داده شده/دریافت شده جریان خارجی پوسته می‌باشد.

www.cfd-mrk.ir

۶ مدل شبکه رآکتور(Reactor Network)

مدل شبکه رآکتور برای شبیه سازی میدان دما و گونه‌های شیمیایی در محفظه احتراق با استفاده از مکانیزم‌های سینتیک شیمیایی دقیق بکار گرفته می‌شود. شبکه رآکتور براساس حل همگرا شده مسئله در نرم افزار Fluent با یک مدل احتراق سریع نظیر احتراق غیر پیش آمیخته، پیش آمیخته جزئی و یا مدل اتلاف گردابه‌ای ایجاد شده است. مکانیزم‌های کامل شیمیایی موجود در نرم افزار CHEMKIN را می‌توان در نرم افزار Fluent فراخوانی کرده و شبکه رآکتور را حل نمود. فضای محفظه احتراق بطور خودکار به تعداد اندکی از رآکتورهای کاملا آمیخته شده و متصل به هم تقسیم می‌شود. شار جرمی عبوری از شبکه رآکتور از حل CFD مشخص شده و گونه‌های شیمیایی و دماها در شبکه رآکتور با هم حل می‌شوند. بنابراین مدل شبکه رآکتور برای شبیه سازی اثرات شیمی نرخ-محدود با مکانیزم‌های سینتیک دقیق بویژه انتشار گازهای آلاینده نظیر NOx، CO و هیدروکربن‌های سوخته نشده بسیار مناسب است. از آنجائیکه تعداد راکتورهای کاملا آمیخته شده (Stirred Reactors) بسیار کمتر از تعداد المان‌های شبکه محاسباتی می‌باشد لذا، شبیه سازی بوسیله مدل شبکه رآکتور بسیار سریع‌تر از حل کامل جریان‌های همراه با واکنش شیمیایی در تک تک المان‌ها با استفاده از مدل‌های EDC و PDF می‌باشد. عموما مدل شبکه رآکتور روی یک حل RANS پایای همگرا شده یا حل ناپایای متوسط گیری شده زمانی اجرا می‌شود. همچنین، مدل مذکور می‌تواند روی یک جریان ناپایای مبین وضعیت لحظه‌ای در زمان نیز اجرا شود. از آنجائیکه هیچ گونه کوپلینگ پسرو حل شبکه راگتور با جریان وجود ندارد، این مدل برای پیش بینی حالاتیکه شیمی دقیق تأثیر اندکی روی جریان می‌گذارد، مثل تشکیل آلودگی، بسیار مناسب است. البته این مدل برای جریان‌های شدیدا ناپایا مثل احتراق شعله یا جریان‌هایی که بشدت تحت تأثیر واکنش‌های شیمیایی قرار می‌گیرند مثل دوده با یک اندرکنش قابل توجه تابش دوده (Soot-Radiation) مفید نبوده و توصیه نمی‌گردد.

۶-۱ تئوری مدل شبکه رآکتور

اولین گام در شبیه سازی با استفاده از شبکه رآکتور، تقسیم فضای احتراق به رآکتورهای کوچک همراه با شبکه بندی آن‌ها می‌باشد. از آنجائیکه هر رآکتور مبین بخشی از محفظه احتراق است که کاملا در هم آمیخته باشند، ایده‌آل اینست که المان‌هایی که در نزدیک‌ترین فاصله فضای ترکیبات قرار دارند با یکدیگر یک گروه را تشکیل دهند. برای بهترین عملکرد، المان‌های همگروه با یکدیگر در هر رآکتور باید از دماها و کسر جرمی تا حد امکان یکسانی برخوردار باشند.

طبق پیش فرض حالت‌های غیر پیش آمیخته و پیش آمیخته جزئی، گروه‌های سلولی در نرم افزار Fluent از دما و کسر اختلاط مشابهی برخوردارند. برای حالت انتقال گونه‌های شیمیایی، این نرم افزار المان‌های شبکه را طوری گروه بندی می‌کند که از کسر

www.cfd-mrk.ir

جرمی تا حدامکان یکسانی برای N_2 و H_2O تشکیل شده باشد. این پیش فرض باید دسته بندی مناسبی از المان‌ها برای اکثر حالت‌ها ایجاد کند. به هر صورت نرم افزار Fluent به کاربر این اجازه را می‌دهد که بطور دلخواه و با استفاده از قابلیت Custom Field Function به دسته بندی المان‌ها اقدام کند. پس از دسته بندی سلول‌های مشابه، این نرم افزار گروه‌های غیر پیوسته را تقسیم یندی کرده و پس از آن خوشه‌ها را با کمترین تعداد المان‌های نزدیکترین همسایه تا رسیدن به تعداد کافی راکتورها $N_{Reactors}$ ادامه می‌دهد.

گام دوم در شبیه سازی شبکه رآکتور، حل آن با فرآیند حاضر می‌باشد. ماتریس شار جرمی $\dot{m}$ از شارهای المان‌ها در حل CFD محاسبه شده که در آن آرایه‌های $\dot{m}_{ij}$ شار جرمی از رآکتور i به رآکتور j می‌باشد. کسر جرمی گونه شیمیایی kام در رآکتور i با عنوان Y_k^i توسط رابطه زیر قانونمند می‌شود:

$$\sum_{j=1,j\neq i}^{N_{reactor}} \dot{m}_{ij}Y_k^j - \dot{m}_i Y_k^i = V_i\dot{\omega}_k^i + S_k^i \qquad (۱۰۸)$$

که V_i حجم رآکتور i، $\dot{\omega}_k^i$ نرخ واکنش Kامین گونه شیمیایی و S_k^i ترم چشمه جرم می‌باشد. $\dot{m}$ نیز شار جرمی خالص به رآکتور i بوده و بصورت زیر محاسبه می‌گردد:

$$\dot{m}_i = \sum_{j=1,j\neq i}^{N_{reactor}} \dot{m}_{ij} \qquad (۱۰۹)$$

ترم چشمه S_k^i سهم شارهای گونه‌های شیمیایی ورودی CFD از بین مرزهای CFD و از چشمه‌های حجم مثل Discerete Phase Model: DPM را حساب می‌کند.

سیستم معادلات Y_k^i دارای ابعاد $N_{Species}$*$N_{Reactor}$ بوده که $N_{Reactor}$ تعداد راکتورهای تعریف شده توسط کاربر و $N_{Species}$ تعداد گونه‌های شیمیایی در مکانیزم‌های شیمیایی می‌باشد. نرم افزار Fluent طبق پیش فرض از الگوریتم مجزا (Segregated) برای حل این سیستم معادلات استفاده می‌کند، هرچند امکان استفاده از الگوریتم‌های کاملا کوپل شده (Fully Coupled) را نیز به کاربر می‌دهد.

www.cfd-mrk.ir

- **حل میدان دمای شبکه رآکتور**

در شبکه رآکتور هیچ گونه معادله انرژی حل نمی‌شود. بجای آن طبق پیش فرض، دما در هر رآکتور از حل معادله حالت محاسبه می‌شود. فشار رآکتور ثابت شده است و همچون فشار متوسط گیری شده جرمی در المان‌های CFD تعیین می‌شود. باید توجه داشت که چگالی هر راکتور تازمانیکه حجم و جرم رآکتور تغییر نکند ثابت می‌ماند. این روش تضمین می‌کند که از دست دادن (یا گرفتن) گرما در شبیه سازی CFD بطور مناسب در محاسبات شبکه رآکتور منظور شده است. همچنین نرم افزار Fluent از گزینه‌ای برخوردار است که دما را برای مسئله‌ای که در آن‌ها دما همانند دمای میانگین جرمی در المان‌های CFD ثابت باشد حل نمی‌کند.

www.cfd-mrk.ir