

## ТЕПЛО- И МАССООБМЕН В МИКРОСИСТЕМАХ ПРИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ И ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

**В. В. Кузнецов<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, г. Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия*

*vladkuz@itp.nsc.ru*

**Резюме.** Рассмотрены закономерности капиллярной гидродинамики и тепломассообмена при кипении, испарении и конденсации в каналах малого размера, полученные в результате выполнения экспериментальных и теоретических работ. Развита новые методы расчета теплообмена при кипении и пленочном испарении в микроканалах и миниканалах, включая критические явления в стесненных условиях. Теоретически и экспериментально установлены закономерности развития фазового взрыва и взрывного кипения микрообъемов жидкости в условиях высокой внешней плотности энергии. Получены закономерности многостадийных химических реакций в микроканальных реакторах с тонкопленочным нанокатализатором, включая реакции конверсии углеводородов в водород, изучена их кинетика. Обнаружено сильное воздействие тепловых и диффузионных процессов на скорость и последовательность гетерогенных реакций в микроканалах, разработаны методы управления реакциями.

### **1. Введение.**

Исследования процессов тепло- и массопереноса в микросистемах с фазовыми превращениями и химическими реакциями бурно развиваются в последнее время. Это связано с ростом технологических приложений, которые требуют передачи больших потоков тепла и массы в ограниченном объеме, например в компактных парогенераторах/конденсаторах энергетических и криогенных устройств, системах охлаждения микропроцессоров, МЭМС технологиях, микрореакторах. При уменьшении масштаба течения возникает широкий спектр явлений, которые не типичны на большом масштабе и слабо изучены. Степень их появления зависит не только от масштаба течения, но и от формы каналов, капиллярных сил, скоростей течения, тепловых потоков, давления и т.д.

В литературе, критерий перехода к микромасштабу точно не определен. Существующие определения [1], не дают точного критерия перехода от макро- до микромасштабному поведению и дают лишь приблизительную оценку размера, при котором такой переход может происходить. В качестве исходной классификации будем рассматривать все системы с

характерным размером меньше капиллярной постоянной  $\delta_c = \sqrt{2\sigma/g(\rho_{liq} - \rho_{gas})}$  как системы с потенциальной возможностью проявления микромасштабных эффектов. Здесь  $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $\rho$  – плотности жидкости и газа,  $g$  – ускорение силы тяжести. Каналы, с поперечным размером меньше капиллярной постоянной, будут рассматриваться как миниканалы, а каналы, с поперечным размером много меньше капиллярной постоянной, – как микроканалы.

Проведенные исследования показали, что двухфазное течение в мини и микроканалах существенно отличается от течения в обычных каналах. Три основных режима течения: течение с изолированными пузырями, течение со сжатыми пузырями, и кольцевое/снарядное течение, наблюдались в [2-4] как для адиабатного случая, так и при кипении движущейся жидкости. Механизмы теплообмена при кипении, испарении и конденсации в миниканалах и микроканалах рассмотрены в [5-7]. Несмотря на значительное число работ, выполненных в области кипения движущейся жидкости в каналах малого размера, данные экспериментальных исследований достаточно противоречивы. В ряде работ получено, что в микроканалах коэффициенты теплоотдачи при кипении зависят, в основном, от теплового потока и давления и слабо зависят от расхода и паросодержания [5,7]. В других работах отмечено, что для миниканальных систем вклад пузырькового кипения в теплоотдачу не является определяющим, коэффициенты теплоотдачи растут с ростом скорости и паросодержания, а влияние теплового потока мало, например [6]. Опубликованные методы расчета теплообмена основаны либо на модификации моделей, созданных для кипения в обычных трубах [7], или специально разработанных корреляциях для расчета теплообмена в микроканалах [8]. Тем не менее, в [8] было отмечено, что применение существующих методов расчета для различных режимов теплообмена при кипении движущейся жидкости в миниканалах и микроканалах, и в особенности в микроканальных теплообменниках, не может считаться успешной.

Важным направлением развития микроканальных технологий является разработка МЭМС на основе управляемого распада микрообъемов метастабильной жидкости для быстрого изменения ее фазового состава. К ним относятся оптические переключатели и затворы, метатели капель в технологии струйной печати. Для успешного применения таких систем необходимо развитие основ взрывного кипения и фазового взрыва жидкости в условиях высокой внешней плотности энергии. Вскипание жидкости на плоских микро нагревателях и тонких проволочках рассмотрено в работах [9,10]. Хотя эти исследования были направлены на исследование различных аспектов взрывного кипения, начальная стадия фазового перехода жидкость-пар, и характеристики пузырькового распада жидкости остаются слабо изученными. Это связано с тем, что времена фазового перехода не превышают сотен наносекунд и традиционные методы исследования кипения жидкости здесь не применимы.

Еще одним важным применением микросистем является их использование при создании компактных химических реакторов. Здесь рассматриваются как газожидкостные реакторы с прецизионными устройствами ввода реагирующих компонент, так и высокотемпературные реакторы с тонкопленочными катализаторами, в том числе для получения водорода и его комплексного использования в топливных элементах. По сравнению с традиционными системами, микроканальные реакторы имеют существенно меньшие эффективные длины переноса, что в значительной степени устраняет диффузионные ограничения, ускоряет скорости реакций и позволяет интегрировать потоки тепла и реагирующих компонент. В ряде работ показано, микроканалы позволяют проводить паровую конверсию метана с образованием водорода при времени пребывания 10 мс или менее, например [12]. Механизм и кинетика химических превращений метана при избытке пара активно обсуждается в литературе [12-14], в то же время, существует очень мало экспериментальных работ, направленных на рассмотрение вопросов тепло- и массообмена при химических превращениях в микроканалах.

Определение закономерностей течения и тепломассообменных процессов на микромасштабе, и условий, при которых влияние масштаба на тепломассообмен при фазовых превращениях и химических реакциях становится определяющим, рассмотрено в данной работе. На основе экспериментальных и теоретических работ установлены закономерности капиллярной гидродинамики двухфазных газожидкостных течений в прямоугольных микроканалах, развиты методы расчета теплообмена при кипении, испарении и конденсации движущихся флюидов в мини и микроканалах различной формы, установлены закономерности взрывного кипения и фазового взрыва жидкости при высокой внешней плотности энергии, тепло- и массообмена при гетерогенных каталитических реакциях в микроканальных реакторах получения водорода.

## **2. Двухфазные газожидкостные течения в миниканалах и микроканалах.**

Исследование течения смеси вода/азот проводилось в прямоугольных прозрачных миниканалах с поперечным сечением 1.78x3.75 мм, 0.67x2 мм, и микроканале с поперечным сечением 370x217 мкм [15]. Поддержание заданного расхода жидкости и газа проводилось контроллером Bronkhorst Hi-Tech. Вода и газообразный азот поступали из резервуаров, находящихся под давлением в Т-образный смеситель, расположенный на входе в рабочий участок. При изучении структуры течения был использован метод двойного лазерного сканирования потока и скоростная видеосъемка. Для подсветки длинной стороны канала лучи лазеров были расположены на расстоянии 53 мм при размере светового пятна, равном размеру

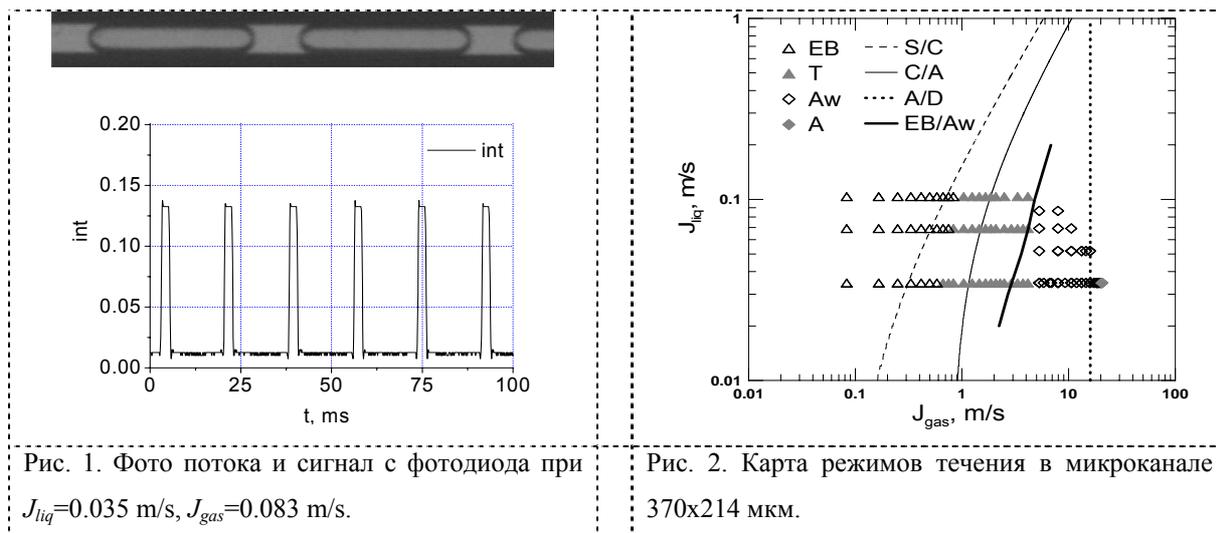


Рис. 1. Фото потока и сигнал с фотодиода при  $J_{liq}=0.035$  m/s,  $J_{gas}=0.083$  m/s.

Рис. 2. Карта режимов течения в микроканале 370x214 мкм.

канала. Интенсивность проходящего света измерялась фотодиодами и регистрировалась высокоскоростным АЦП с максимальной частотой дискретизации 200 кГц. Видеосъемка течения проведена цифровой видеокамерой AOS X-PRI.

В ходе опытов, для горизонтального микроканала выделены следующие режимы течения: периодический режим с удлиненными пузырями-снарядами (EB), непериодический режим с удлиненными пузырями (T) (переходный режим), псевдокольцевое течение с волнами (AW) и псевдокольцевое течение без волн (A). При увеличении приведенной скорости газа происходит последовательный переход от периодического течения с удлиненными пузырями-снарядами к переходному течению, в котором периодичность нарушается, и к кольцевому течению с регулярными волнами. На рис. 1 приведен сигнал с фотодиода и визуализация течения для периодического режима с удлиненными пузырями при  $J_{liq}=0.035$  м/с,  $J_{gas}=0.083$  м/с. Применение метода двойного лазерного сканирования позволило определить статистические характеристики распределений скоростей снарядов, их длин, и длин жидких перемычек.

Псевдокольцевое течение с волнами характеризуется тем, что газовое ядро движется в центре канала, а жидкость движется на стенках канала в виде устойчивой волновой пленки. Изучены волновые характеристики пленки жидкости и показана тенденция к объединению волн и формированию нестационарных жидких перемычек, что обуславливает высокую степень неравновесности потока. Подобные режимы течения наблюдались и в миниканале при его горизонтальной и вертикальной ориентации. Отличием миниканала от микроканала является развитие межфазной неустойчивости задней стенки пузыря при высоких скоростях газа, и переход к вспененному течению.

На рис. 2 приведена карта режимов течения для канала 370x217 мкм, построенная с использованием статистических характеристик потока. Тонкими линиями показан расчет границ режимов течения по модифицированной модели Mishima-Ishii [15], которая выделяет снарядное (S), вспененное (C), кольцевое (A) течение, и течение с каплями (D). Эта модель позволяет рассчитать границы режима течения в миниканале, но в микроканале опытные

данные значительно отличаются от расчета. Это связано с тем, что в модели не учитываются эффекты доминирования капиллярных сил в каналах, с поперечным размером существенно меньше капиллярной постоянной.

Для устойчивого кольцевого течения в микроканале межфазное трение должно быть достаточно высоким для перемещения жидкости вниз по потоку. В противном случае, часть жидкости будет двигаться в жидких перемычках, стабилизированных капиллярными силами. Предполагается, что переход к псевдокольцевому течению в микроканале возникает, если толщина пленки в кольцевом потоке равна остаточной толщине пленки за пузырьем  $\delta_{sl}$ . Для режима с удлинёнными пузырями остаточная толщина пленки в пузырье может быть определена с помощью закона Тэйлора [16]:

$$\delta_{sl}/D = 0.67Ca^{2/3}/(1 + 3.35Ca^{2/3}), \quad (1)$$

где капиллярное число  $Ca = U_{sl}\mu_f/\sigma$  определено через скорость удлинённого пузыря  $U_{sl} = C_0U_m$ , параметр распределения  $C_0$ , приведенную скорость жидкости  $U_m$ , кинематическую вязкость жидкости  $\mu_f$  и диаметр канала  $D$ . Измерение средней скорости удлинённых пузырей показало, что параметр распределения для прямоугольного микроканала  $C_0 = 1.1$ , и в качестве диаметра канала  $D$  предложено использовать его гидравлический диаметр. Соответствующая толщина пленки при кольцевом течении была определена по модели [17] без учета уноса капель. Жирной линией на рисунке 5 показаны результаты расчета перехода к псевдокольцевому течению, которые лучше соответствуют экспериментальным данным, чем модель [15] для миниканала.

## 2. Теплообмен при пленочном испарении в миниканале.

Компактные испарители и конденсаторы, в особенности криогенных систем, образованы каналами малого размера и характеризуются высокой удельной поверхностью (более  $1000 \text{ м}^2/\text{м}^3$ ) и высокими тепловыми потоками при малом тепловом напоре. Известно, что кольцевое течение является доминирующим в компактных испарителях/конденсаторах. В [18] было показано, что в прямоугольных каналах малого размера капиллярные силы стягивают жидкость в углы канала, и толщина пленки в окрестности угла канала стремится к нулю. Это обуславливает трудности численного моделирования испарения жидкости в миниканалах на основе коммерческих CFD.

Для устранения особенности в области сверхтонкой пленки, рассмотрим модель псевдокольцевого течения в прямоугольном канале, основанную на разделении течения в углу канала и пленочного течения на стенке. Течение жидкости в углу канала ограничено межфазным мениском, радиус  $R_m$  которого изменяется во времени. После получения решений в этих областях они должны быть согласованы с помощью условия сопряжения. В модели есть малый параметр  $\varepsilon = \delta_0/a \ll 1$ , где  $\delta_0$  - начальная толщина пленки жидкости и  $a$  - половина

ширины длинной стороны канала, который позволяет значительно упростить уравнения Навье-Стокса. При наличии фазового перехода эти уравнения дополняются кинематическим условием на поверхности пленки, граничными условиями и интегральным уравнением сохранения массы для системы пленка-мениск. Для пленочного опускного течения, уравнения Навье-Стокса сводятся к эволюционному уравнению:

$$\left(\gamma m^3 + 1.5 \frac{\kappa}{\varepsilon} m^2\right)_x + (m^3 m_{yyy})_y = \frac{3}{\varepsilon^4} \left( Ga \left(\frac{m_y}{m}\right)_y - \frac{G_0 \Theta_{w,i}}{m \varepsilon} \right), \quad (2)$$

$$\gamma = 1 - (dp_g/dx)/\rho_f g, \quad \kappa = \tau / \rho_f g a, \quad Bo = \rho_f g a^2 / \sigma, \quad Ga = A_0 / (6\mu a^2 \sigma).$$

Здесь  $m = \delta/\delta_0$  – толщина пленки, продольная  $x$  и поперечная  $y$  координаты обезразмерены через  $aBo/\varepsilon$  и  $a$  соответственно,  $\tau$  – трение на поверхности жидкости,  $A_0$  – константа Гамакера,  $G_0 = \lambda_f T_* \nu_f / (h_{fg} \sigma a)$ ,  $\Theta_{w,i} = (T_{w,i} - T_s) / T_*$ ,  $h_{fg}$  – скрытая теплота парообразования,  $T_{w,i}$  – внутренняя температура стенки и  $T_s$  – температура насыщения. Характерная температура равна  $T_* = T_{w,e} - T_s$  при заданной температуре внешней стенки  $T_{w,e}$ , и  $T_* = H \cdot a^2 / \lambda_f$  при заданной мощности тепловыделения в стенке  $H$ . Поток массы на межфазной поверхности был определен по модели кондуктивного переноса тепла в пленке:  $G_{film} = \lambda_f (T_{w,i} - T_s) / (\delta h_{fg})$ . Уравнение (2) записано для опускного течения, но может быть использовано также и для восходящего течения, при смене знака для трения на поверхности жидкости  $\tau$ .

Особенность в уравнении (2) при стремлении толщины пленки к нулю устраняется введением шероховатости стенки, которая ограничивает минимальную толщину пленки. При контактном угле, отличном от нуля, в процессе решения проводится контроль ширины ривулета, соответствующего полному расходу жидкости в пленке. Если полуширина ривулета меньше, чем расстояние от центра канала до края мениска, пленка разрывается и в канале устанавливается новая конфигурация, состоящая из ривулетов, менисков и сухих пятен между ними. Радиус кривизны мениска определялся накопленным расходом жидкости из решения уравнения Пуассона. Накопление жидкости в углах останавливается, когда радиус кривизны мениска достигает своего предельного значения, и в дальнейшем расход жидкости в мениске определяется скоростью испарения и скоростью пара в канале. После получения конфигурации жидкости в канале, уравнения теплопроводности для жидкости и стенки решаются совместно с учетом влияния волн на коэффициент теплоотдачи в пленке.

На рис. 3 показан расчет формы поверхности жидкости и распределение локального коэффициента теплоотдачи по периметру внутренней стенки при испарении хладагента R21. Расчет показывает, что формирование сухих пятен и увеличение коэффициента теплоотдачи в окрестности контактной линии характерны для испарения в каналах малого размера. На рис. 10 приведено сравнение результатов расчета локального коэффициента теплоотдачи с экспериментальными данными [19] для миниканального теплообменника. Данные

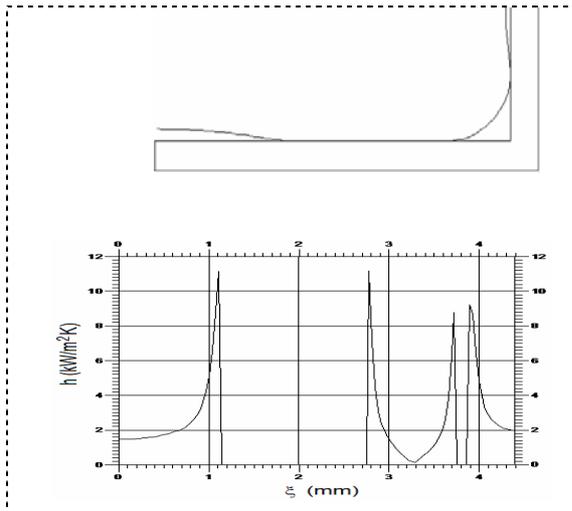


Рис. 3. Изменение локальной теплоотдачи по периметру канала 2.3x6.5 мм при опускном испарении хладона R21,  $Re_f=100$ .

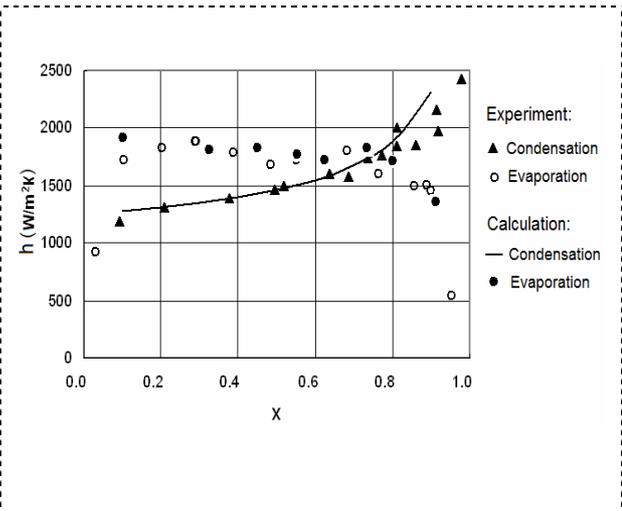


Рис. 4. Коэффициент теплоотдачи при испарении и конденсации. Восходящее течение хладона R21 при  $G=50 \text{ kg/m}^2\text{s}$ , опытные данные из [19].

представлены в зависимости от массового равновесного паросодержания  $X$ . Снижение коэффициента теплопередачи при  $X$  больше 0,25, связано с образованием сухих пятен на длинной стороне канала. При конденсации, установление предельного радиуса кривизны мениска в углах вызывает выравнивание толщины пленки вне мениска, и снижает коэффициент теплопередачи по сравнению с искривленной пленкой, которая типична для испарения.

### 3. Теплообмен при кипении движущейся жидкости в микроканальном теплообменнике.

При кипении движущейся жидкости в микроканале отрывной диаметр пузыря может быть меньше поперечного размера канала и пузырь не может оторваться от стенки, смотри рис. 1, что может иметь решающее влияние на теплообмен. Механизмы кипения движущейся жидкости в микрканалах и микроканалах были рассмотрены в [20] с использованием имеющихся экспериментальных данных и модель Liu-Winterton, 1993 [21] была расширена для применения в каналах малого размера. В этой модели коэффициент теплоотдачи рассчитывается как суперпозиция пузырькового кипения и двухфазной конвекции. В [20] было предложено принимать во внимание интенсификацию теплообмена при малых числах Вебера и использовать фактор развития кипения:

$$\Psi_{dev} = 1 + 1.2 / \exp(0.8 \cdot We_{all\_liq}^{0.35}), \quad (3)$$

как множащий коэффициент для коэффициента теплоотдачи при пузырьковом кипении. Число Вебера в (3) определяется через минимальный размер канала и расход жидкости на входе. Вместе с тем, данные [6] показывают, что повышение теплоотдачи при малых числах Вебера происходит и в случае доминирования вынужденной конвекции. С учетом этого, применим фактор (3), как множащий коэффициент, к обоим слагаемым при расчете коэффициента теплоотдачи:

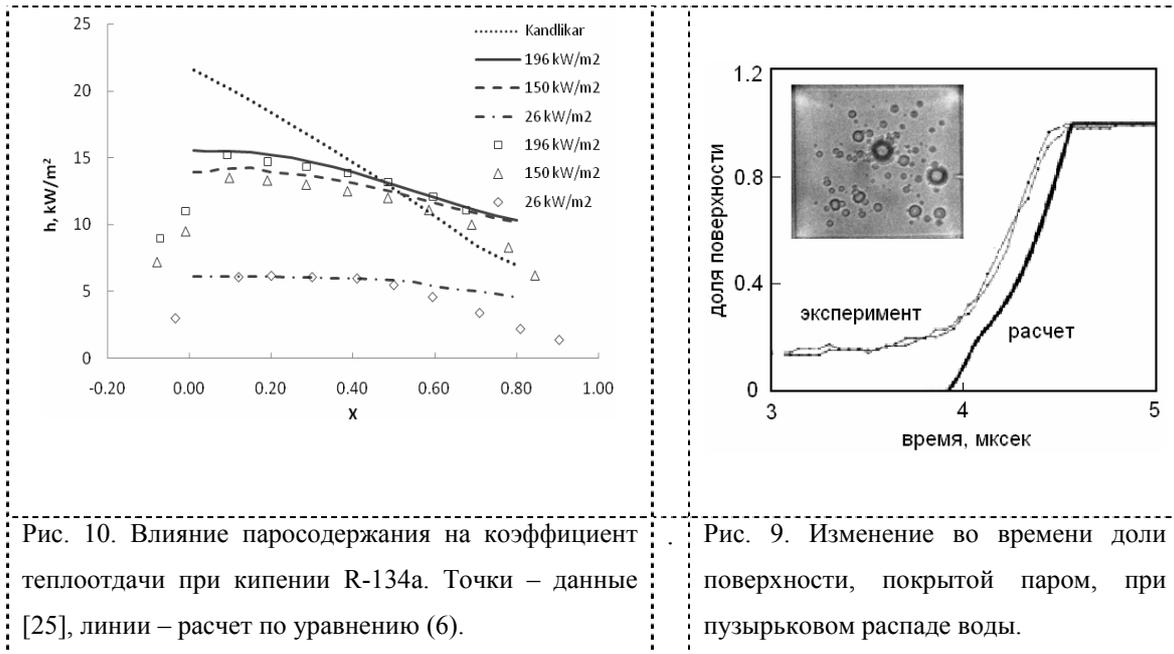


Рис. 10. Влияние паросодержания на коэффициент теплоотдачи при кипении R-134a. Точки – данные [25], линии – расчет по уравнению (6).

Рис. 9. Изменение во времени доли поверхности, покрытой паром, при пузырьковом распаде воды.

$$h^2 = (\Psi_{dev} F h_{cliq})^2 + (\Psi_{dev} S h_{nb})^2, \quad (4)$$

где F и S - факторы интенсификации конвекции и подавления кипения

$$F = [1 + x Pr_{liq} (\rho_{liq} / \rho_{gas} - 1)]^{0.35}, \quad S = (1 + 0.55 F^{0.1} Re_{liq0}^{0.16})^{-1}. \quad (5)$$

При расчете коэффициента теплоотдачи при вынужденной конвекции в ламинарной области необходим учет геометрии канала, тепловых граничных условий и теплового начального участка. Очень важным является также правильный выбор модели пузырькового кипения в (4), в особенности при его доминировании. Модель кипения должна учитывать шероховатость, теплофизические свойства поверхности и кипящей жидкости. Для R-134a модель Cooreg, 1984 [22] может быть использована для расчета теплопередачи при пузырьковом кипении с поправкой Gorenflo, 1993 [23] на теплофизические свойства поверхности и кипящей жидкости.

Для кольцевого и псевдо-кольцевого течения толщина пленки жидкости в микроканальном теплообменнике может быть сравнима с диаметром критического зародыша, что вызывает дополнительное подавление пузырькового кипения. В [20] было предложено использовать фактор подавления кипения сверхтонких пленках жидкости  $\Psi_{sup}$  как множащий коэффициент для теплоотдачи при пузырьковом кипении в модели Liu-Winterton, 1993:

$$h^2 = (\Psi_{dev} F h_{cliq})^2 + (\Psi_{sup} \Psi_{dev} S h_{nb})^2. \quad (6)$$

где  $\Psi_{sup} = \tanh^2(2.5 \cdot 10^{-3} \theta_{sup})$ ,  $\theta_{sup} = (y_{vis} / d_{tan})^{0.6} / (Bo_x^{0.4} We_{all\_liq}^{-0.08} Pr^{1/3})$ ,  $y_{vis} = 5 \nu_{liq} / \sqrt{\tau_w / \rho_{liq}}$  - толщина вязкого подслоя для жидкой пленки,  $Bo_x$  - число кипения, определенное через приведенную скорость жидкости при паросодержании X,  $d_{tan}$  - диаметр активного зародыша при кипении, рассчитанный по уравнению Davis and Anderson, 1966 [24]:

$$d_{\text{tan}} = \sqrt{\frac{(8\sigma T_{\text{sat}} \rho_{\text{gas}} \rho_{\text{liq}} \lambda_{\text{liq}})}{(\rho_{\text{liq}} - \rho_{\text{gas}}) h_{\text{fg}} q_w}}. \quad (7)$$

Для расчета напряжения трения  $\tau_w$  предложено использовать модель [15] без учета уноса жидкости.

На рисунке 8 показано влияние паросодержания на коэффициент теплоотдачи при кипении хладона R-134a в микроканальном теплообменнике. Символами показаны экспериментальные данные [25], сплошными линиями показаны расчеты по уравнению (6), пунктирная линия показывает расчет по модели [8]. Экспериментальные данные были получены для микроканального теплообменника с каналами мкм при тепловом потоке 196 кВт/м<sup>2</sup> ( $G = 334 \text{ kg/m}^2\text{s}$ ), 150 кВт/м<sup>2</sup> ( $G = 250 \text{ kg/m}^2\text{s}$ ) и 26 кВт/м<sup>2</sup> ( $G = 42 \text{ kg/m}^2\text{s}$ ). Расчет паросодержания, при котором происходит переход к псевдо-кольцевому течению по модели раздела 2, показал, что они равны 0.18, 0.2 и 0.58 соответственно. Как видно, в широкой области тепловых потоков и массовых расходов предложенная модель достаточно хорошо соответствует экспериментальным данным, исключая паросодержание больше 0,7. В этой области необходим более полный анализ подавления двухфазной вынужденной конвекции в области, где возможно полное высыхание жидкости на стенках канала.

### 3. Взрывное кипение и фазовый взрыв микрообъемов жидкости.

Критерием перехода к фазовому взрыву является достижение температуры жидкости при нагреве термодинамической спинодали, близкой к 0.9  $T_c$ . Проблемой достижение этой температуры является экспоненциальный рост тепловых флуктуаций и уменьшение времени ожидания вскипания в окрестности термодинамической спинодали, которая была решена при использовании микрообъемов жидкости.

Экспериментально исследован пузырьковый распад воды и спиртов при импульсном нагреве плоским многослойным микронагревателем, покрытым субмикронным карбидокремниевым слоем, и танталовым наноструктурным покрытием. Для изучения взрывного кипения развита оптическая методика регистрации зародышеобразования, кипения и динамики образующейся паровой полости. Она основана на измерении интенсивности лазерного пучка, зеркально отражённого от поверхности нагревателя. Нагреватель с поверхностью 100x110 мкм<sup>2</sup> представляет собой четырехслойную пленку, последовательно нанесенную методом PECVD на плоской подложке из стекла. Одиночные прямоугольные импульсы тока подавались на микронагреватель для его нагрева с длительностью, достаточной для создания условий пузырькового распада жидкости.

С использованием оптического метода исследована начальная стадия фазового перехода жидкость-пар и получены характеристики пузырькового распада слоев жидкости при высоких скоростях наброса тепловой мощности, включая динамику заполнения поверхности пузырями, температуру начала пузырькового распада и его длительность, рис. 9. Измерение амплитуды

излучаемой волны давления экспериментально доказало волновой механизм фазового взрыва неравновесной системы, обусловленный взаимосвязью гидродинамических, тепловых и акустических явлений при интенсивном фазовом переходе. Установлено влияние свойств наноструктурной поверхности на температуру инициации и динамику взрывного кипения, что показывает важность учета гетерогенного механизма зародышеобразования в математической модели пузырькового распада жидкости.

Построена теория самосогласованного зародышеобразования и роста пузырей в поле волны давления, возникающей при распаде жидкости на гладкой и наноструктурной поверхности. Частота появления зародышей паровой фазы по модели гомогенного зародышеобразования [26] определяется следующим образом:

$$J = N_1 B \exp(-W_*/kT), \quad W_* = 16\pi\sigma^3 / 3(P_s - P_l)^2 (1 - \rho_{gas} / \rho_{liq}) \quad (8)$$

где  $N_1$  – число молекул в единице объёма,  $B$  – кинетический коэффициент, учитывающий динамику роста парового пузырька,  $P_l$  – давление жидкости. Полное число пузырьков, возникших к моменту времени  $\tau$ , определяется интегралом, где учтен гетерогенный и гомогенный механизм зародышеобразования:

$$n(\tau) = S_0 \int_0^\tau dt (1 - s_v(t)) \{ J_{het}(T_w(t), P_l) + \int_0^\infty dz J(T_l(t, z), P_l) \} \quad (9)$$

Здесь  $S_0$  – площадь поверхности нагревателя, и  $s_v(t)$  – занятая паровыми пузырьками доля поверхности, исключаемая из последующего зародышеобразования. Гетерогенный механизм зародышеобразования определяется распределением нано-каверн и является определяющим для наноструктурированной поверхности.

Предложена следующая континуальная модель самосогласованного зародышеобразования и роста паровых пузырьков в неоднородном поле температур. Пусть зародышеобразование имеет место в окрестности плоского нагревателя и приводит к увеличению давления из-за инерции окружающей нагреватель жидкости. Среднее давление на нагревателе можно определить, используя расчет акустического излучения при ускоренном движении фиктивного поршня в сжимаемой жидкости с диаметром, соответствующим площади нагревателя. С учетом уравнения для роста пузырька, это дает самосогласованную теорию пузырькового распада жидкости. Рост пузырей в окрестности спинодали рассмотрен с учетом сжимаемости жидкости и неоднородности поля температуры, обсужден механизм подвода тепла от окружающей жидкости и через микрослой, в том числе при образовании сухих пятен при высокой внешней плотности энергии. Температура жидкости определялась решением задачи теплопроводности для многослойного нагревателя с учётом тепла, идущего на парообразование.

В рамках данной модели проведено численное исследование пузырькового распада воды и спиртов на гладкой и наноструктурированной поверхности. На рис. 9 показано сравнение расчёта относительной доли поверхности нагревателя, покрытой паровыми пузырьками, с

экспериментальными данными для воды. В расчете учитывалось снижение работы зародышеобразования в уравнении (8) из-за плохого смачивания водой поверхности карбида кремния. Установлено, что для наноструктурной поверхности температура начала взрывного кипения зависит от размера нано-каверн, а характеристики пузырькового распада мало изменяются по сравнению с гладкой поверхностью. Это показывает возможность управления пузырьковым распадом жидкости при изменении свойств поверхности нагревателя.

#### 4. Многостадийные химические реакции в микроканалах с наноструктурами.

В микроканалах реализуется экстремально высокое соотношение поверхность/объем (до  $10^5 \text{ м}^2/\text{м}^3$ ) и низкое внешнее диффузионное сопротивление, что предопределяет их уникальные свойства для проведения химических превращений, в том числе при получении водорода для питания топливных элементов. Рассмотрим закономерности многостадийных химических реакций в микроканалах с тонкопленочным нано-катализатором при конверсии углеводородов и спиртов в водород. В таких каналах внешние и внутренние диффузионные ограничения в значительной степени подавлены и реакции протекают в кинетическом режиме.

На основе синтеза многоядерных координационных соединений с последующим терморазложением до высокодисперсных наноразмерных оксидов и механохимических методов созданы многокомпонентные наноструктуры на основе Rh, Pd, La, Ba с высокой однородностью фазового состава, конвертирующие природные и синтетические углеводороды в водородсодержащий газ, рис. 10. Наночастицы, с размером порядка 1 нм, характеризуются повышенной поверхностной энергией, координационной ненасыщенностью и большой абсорбционной емкостью, что обусловлено соизмеримостью размера частиц с радиусом действия межатомных сил. Они не только понижают энергию активации реакций, но и управляют селективностью, что увеличивает содержание водорода в продуктах конверсии.

Многокомпонентные наноструктуры применены для получения водорода при неполном окислении, паровой и автотермальной конверсии метана, каталитическом горении метана и водорода в микроканалах, они показали высокую эффективность и временную стабильность.

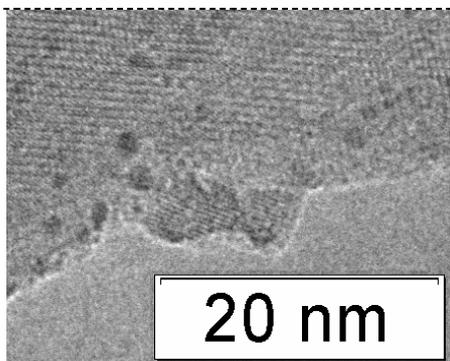


Рис. 10 Частицы родия в многокомпонентной наноструктуре.

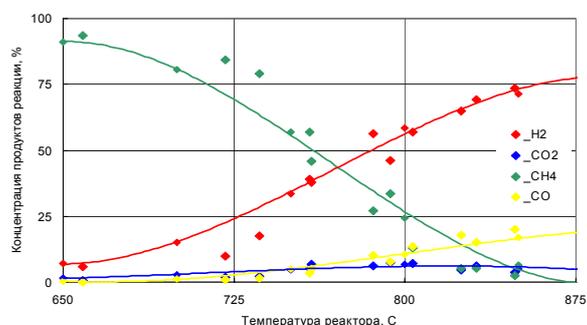


Рис. 11 Продукты паровой конверсии метана, точки – эксперимент [13], линии - расчет.

Разработаны методы математического моделирования химических и тепловых процессов в микроканале при конверсии углеводородов и спиртов в присутствии паров воды и воздуха в разных соотношениях, описанные в [27]. Обнаружено влияние тепловых и диффузионных процессов на скорость и последовательность реакций, теоретически и экспериментально изучена их кинетика, разработаны методы управления реакциями при изменении теплового режима, в том числе при задании оптимального профиля температуры по длине реактора. На рис. 11 показана зависимость концентраций продуктов конверсии метана от температуры катализатора в кольцевом микроканале с зазором 1000 мкм. Линиями показаны расчеты концентраций компонент, которые были выполнены на основе уравнений Навье-Стокса для сжимаемого газа, записанных в переменных завихренности-функция тока. Расчеты проведены для кинетической схемы [14], включающей одновременно протекающие реакции паровой конверсии метана с одним и двумя молями воды и реакцию сдвига. Энергии активации и константы скоростей реакций были определены экспериментально.

В условиях контролируемых тепловых и диффузионных полей, композитные нанокатализаторы показали высокую эффективность для получения водорода, они использованы для создания прототипов микрореакторов неполного окисления и паровой конверсии метана.

## 5. Заключение

Представленные результаты показывают высокую эффективность применения микросистем для проведения фазовых и химических превращений в системах охлаждения, криогенной технике, микрореакторах, МЭМС и т.д., что позволяет реализовать ранее недоступные технологии. При уменьшении масштаба течения возникает широкий спектр явлений, которые не типичны на большом масштабе. Для двухфазных течений в микроканалах к ним относится возникновение новых режимов течения, структура которых прецизионно управляется капиллярными силами. Для фазовых превращений в микроканалах и миниканалах характерна высокая интенсивность теплообмена при испарении искривленных пленок жидкости, теплообмена при кипении движущейся жидкости в стесненных условиях, теплообмена в конденсаторах с высокой удельной поверхностью теплообмена. Важной является экспериментально доказанная возможность реализации фазового взрыва микрообъемов жидкости и управления взрывным кипением на наноструктурной поверхности. Высокая интенсивность химических превращений в микросистемах обусловлена чрезвычайно малой эффективной длиной переноса и возможностью применения тонкопленочных нанокатализаторов, что устраняет внутренние и внешние диффузионные ограничения. Для реализации этих возможностей принципиально важными являются разработанные методы расчета фазовых и химических превращений в микросистемах, которые показывают не только преимущества их применения, но и возможные проблемы, связанные, например, с подавлением

пузырькового кипения в тонких пленках жидкости, что приводит к ухудшению теплообмена в микроканальных испарителях и системах охлаждения.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 08-08-00953а, 11-08-01140а), Сибирского отделения РАН (интеграционный проект №74), гранта Правительства России № 11.G34.31.0035 ведущему ученому В.Е Захарову.

### **Литература**

- [1] Kandlikar S.G., Garimella S., Dongqing Li et al. (2006) Heat Transfer and Fluid Flow in Minichannels and Microchannels. Elsevier.
- [2] Nakoryakov V.E., Kuznetsov V.V., Vitovsky O.V. Experimental Investigation of Upward Gas-Liquid Flow in a Vertical Narrow Annulus. Int. Journal of Multiphase Flow. 1992. Vol. 18, No. 3. pp. 313–326.
- [3]. Kawahara A., Chung P., Kawaji M. Investigation of Two Phase Flow Pattern, Void Fraction and Pressure Drop in a Microchannel. Int. J. Multiphase Flow. 2002. Vol. 28, No. 9. pp. 1411.
- [4]. Revellin R., Thome J. R. New Diabatic Flow Pattern Map for Evaporating Flows in Microchannels. Annals of the Assembly for International Heat Transfer Conference. 2006. Sidney. Australia. MIC-07.
- [5]. Thome, J.R. 2006. State-of-the-Art Overview of Boiling and Two-Phase Flows in Microchannels. Heat Transfer Eng. 2006. Vol. 27, No. 9. pp. 4-19.
- [6]. Kuznetsov V.V., Shamirzaev A.S. Boiling Heat Transfer for Freon R21 in Rectangular Minichannel. Heat Transfer Eng. 2007. Vol. 28, No. 8-9. pp. 738–745.
- [7]. Kandlikar S.G. Similarities and Differences Between Flow Boiling in Microchannels and Pool Boiling. Heat Transfer Eng. 2010. Vol. 31, No. 3. pp. 159–167.
- [8]. Kandlikar S.G., Balasubramanian P. An Extension of the Flow Boiling Correlation to Transition, Laminar, and Deep Laminar Flows in Mini-Channels and Micro-Channels. Heat Transfer Eng. 2004. Vol. 25, No. 3. pp. 86–93.
- [9]. Bertsch S.S, Groll E.A, Garimella S.V. Composite Heat Transfer Correlation for Saturated Flow Boiling in Small Channels. International Journal of Heat and Mass Transfer. 2009. Vol. 52. pp. 2110–2118.
- [10]. Павлов П.А., Никитин Е.Д. Кинетика зародышеобразования в перегретой воде. Теплофизика высоких температур. 1980. Т.18. №2. С. 354-358.
- [11]. Zhao Z., Glod S., Poulikakos D. Pressure and Power Generation during Explosive Vaporization on a Thin-Film Microheater. Int. J. Heat Mass Transfer. 2000. Vol. 43. pp. 281-296.
- [12]. Tonkovich A., Lee Y., Yang B. et al. From Seconds to Milliseconds to Microseconds Through Tailored Microchannel Reactor design of a Steam Methane Reformer. Catalysis Today. 2007. Vol. 120. No. 1. pp. 21-29.

- [13]. Kuznetsov V.V., Vitovsky O.V., Gasenko O.A. Methane Steam Reforming in an Annular Microchannel with Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. *Journal of Engineering Thermophysics*. 2009. Vol. 18. No. 3. pp. 187-196.
- [14]. Hou K., Hughes R. The Kinetics of Methane Steam Reforming Over a Ni/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. *Chem. Eng. J.* 2001. Vol. 82. pp. 311-328.
- [15]. Козулин И.А., Кузнецов В.В. Статистические характеристики двухфазного газожидкостного потока в вертикальном микроканале. *Прикладная механика и техническая физика*. 2011. №. 6. С. 129-139.
- [16]. Aussillous P., Quere D. Quick deposition of a fluid on the wall of a tube. *Phys. of Fluids*. 2000. Vol. 12. pp. 2367-2371.
- [17]. Asali J.C., Hanratty T.J., Andreussi P. Interfacial drag and film height for vertical annular flow. *AIChE J.* 1985. Vol. 31. pp 886–902.
- [18]. Kuznetsov V.V., Safonov S.A., Sunder S., Vitovsky O.V. Capillary Controlled Two-Phase Flow in Rectangular Channel. *Proc. Int. Conference on Compact Heat Exchangers for the Process Industries*. 1997. Begell House, New York. pp. 291–303.
- [19]. Kuznetsov V.V., Dimov S.V., Shamirzaev A.S. et al. Upflow Boiling and Condensation in Rectangular Minichannels. *Proc. First International Conference on Microchannels and Minichannels*. 2003. S.G. Kandlikar eds. New York. pp. 683–689.
- [20]. Kuznetsov V.V. Heat and Mass Transfer with Phase Change and Chemical Reactions in Microscale. *Proc. Int. Heat Transfer Conf. IHTC14*. 2010. ASME. Washington, DC. Keynote IHTC14-22570.
- [21]. Liu Z, Winterton R.H.S. A general correlation for saturated and subcooled flow boiling in tubes and annuli, based on a nucleate pool boiling equation. *Int. J. of Heat and Mass Transfer*. 1991. Vol. 34. pp. 2759–2766.
- [22]. Cooper M.G. Heat flow rates in saturated nucleate pool boiling—a wide ranging examination using reduced properties. *Advances in Heat Transfer*. 1984. Vol. 16. pp. 157–239.
- [23]. Gorenflo D. Pool boiling. *VDI Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen*. 1993. Dusseldorf: English translation of VDI.
- [24]. Davis E.J., Anderson G.H. The Incipience of Nucleate Boiling in Forced Convection Flow. *AIChE J.* 1966. Vol. 12. pp. 774-780.
- [25]. Bertsch S.S., Groll E.A., Garimella S.V. Effects of heat flux, mass flux, vapor quality, and saturation temperature on flow boiling heat transfer in microchannels. *Int. J. Multiphase Flow*. 2009. Vol. 35. pp. 142–154.
- [26]. Skripov V.P. (1974) *Metastable Liquids*. John Wiley & Sons. New York.
- [27]. Kuznetsov V.V., Kozlov S.P. Modeling of Methane Steam Reforming in a Microchannel with a Heat Flow Distributed in Length. *Journal of Engineering Thermophysics*. 2008. Vol. 17. No. 1. pp. 53-59.