01

Численное моделирование влияния испаряющихся капель воды на температурный режим бимолекулярной экзотермической реакции

© Н.М. Корценштейн

Объединенный институт высоких температур РАН,
125412 Москва, Россия
e-mail: naumkor@yandex.ru

Поступило в Редакцию 29 апреля 2026 г.
В окончательной редакции 22 июня 2026 г.
Принято к публикации 30 июня 2026 г.

Представлены результаты численного моделирования температурного режима бимолекулярной экзотермической реакции при наличии испаряющихся капель воды в замкнутом теплоизолированном объеме. Рассмотрение проведено в рамках теплового механизма взаимодействия между испарением капель и химической реакцией с учетом температурной зависимости константы скорости реакции согласно закону Аррениуса. Выяснено влияние на температурный режим соотношения концентраций реагентов бимолекулярной реакции, начальных значений температуры газа, массовой доли и радиуса капель. Проанализирована возможность стабилизации температурного режима бимолекулярной экзотермической реакции испаряющимися каплями воды. Проведено сравнение с аналогичными результатами, полученными ранее для мономолекулярной реакции.

Ключевые слова: бимолекулярная экзотермическая реакция, закон Аррениуса, температурный режим, капли, испарение, численное моделирование.

DOI: 10.61011/JTF.2026.12.64063.138-26

Введение

Экзотермические реакции являются основой для многих химических процессов. Контроль температуры таких реакций важен из-за наличия положительной обратной связи: повышение температуры ускоряет реакцию, что приводит к дальнейшему повышению температуры из-за выделения тепла [1]. Одним из решений этой проблемы является использование фазоизменяемых материалов (PCMs- phase-changing materials) [2]. В этом случае тепло, выделяющееся в результате экзотермической реакции, поглощается при плавлении PCMs. Можно предположить, что использование испаряющихся капель воды было бы более эффективным решением для достижения этой цели. Во-первых, теплота испарения воды значительно выше, чем у PCMs. Во-вторых, в отличие от PCMs вода не требует специального производства. Численное моделирование, выполненное в [3] для проверки этого предположения, было ограничено мономолекулярной экзотермической реакцией. В настоящей работе представлены результаты моделирования температурного режима бимолекулярной экзотермической реакции в присутствии испаряющихся капель воды, что раскрывает потенциал этого предложения. Несмотря на продолжающиеся исследования в области испарения капель (см., например, [4–8]), вопросу испарения капель в присутствии химических реакций в газовой фазе не уделялось должного внимания в существующей литературе. Настоящее исследование частично восполняет этот пробел. Как и в [3], в центре внимания настоящей работы находится тепловой механизм взаимодействия между испарением капель и химической реакцией. Рассмотрение только теплового механизма, с одной стороны, позволит провести рассмотрение в общем виде, не конкретизируя рассматриваемую реакцию. С другой стороны, при таком рассмотрении теплота испарения воды должна быть существенно выше теплового эффекта реакции, что, в частности, реализуется при термической переработке древесной биомассы [9].

1. Постановка задачи и математическая модель

Целью настоящей работы является сравнение температурных режимов газофазной экзотермической реакции и возможности его контроля испаряющимися каплями для двух случаев. Для случая мономолекулярной реакции результаты представлены в работе [3]. Для случая бимолекулярной реакции результаты получены в данном исследовании в постановке, совпадающей с постановкой в работе [3], т.е. рассматривалось протекание в газовой фазе бимолекулярной экзотермической реакции вида

$$A + B \rightarrow C \qquad (1)$$

в замкнутом теплоизолированном объеме в присутствии испаряющихся капель. Капли одного размера неподвижны и равномерно распределены в объеме (рис. 1). Заданными величинами являются начальные значения массовых долей компонентов газокапельной смеси, температура газа, радиус и температура капель. Определить изменение температуры газовой фазы во времени как результат конкуренции экзотермической бимолекулярной

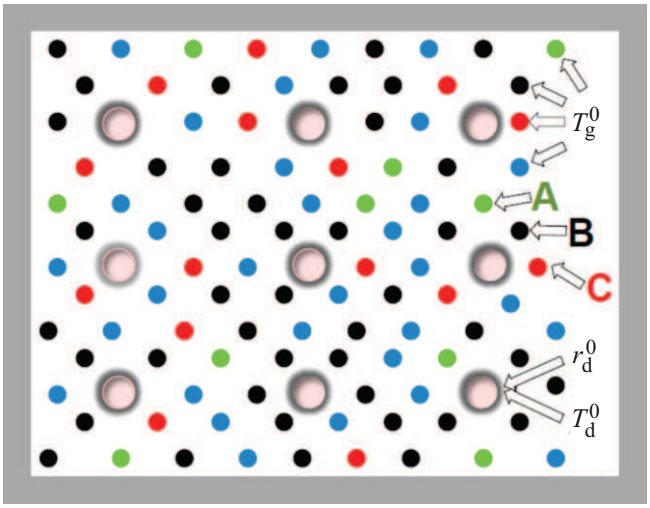


Рис. 1. Схема постановки задачи: замкнутый теплоизолированный объем, содержащий смесь реагирующих газов, капель и пара. Крупные кружки — испаряющиеся капли. Мелкие кружки — молекулы газовой фазы сорта A (зеленого цвета), B (черного цвета) и C (красного цвета), а также молекулы пара (голубого цвета).

реакции и эндотермического испарения капель является задачей исследования. Решение задачи основано на численном моделировании.

Подробное описание математической модели, использованной для решения подобной задачи в случае мономолекулярной реакции, представлено в [3]. Там же приведен анализ принятых допущений и верификация модели. Для рассматриваемого случая бимолекулярной реакции использована модификация модели из [3] путем включения в нее уравнения кинетики бимолекулярной реакции (1):

$$\frac{dg_{\mathrm{C}}}{dt} = k(T_g) g_{\mathrm{A}} g_{\mathrm{B}}, \tag{2}$$

которое может быть представлено в виде

$$\frac{d\xi}{dt} = k(T_g) \frac{\left(1 - \beta\xi \frac{\mu_{\mathrm{A}}}{\mu_{\mathrm{B}}}\right)}{(1+\beta)\left(1 + \frac{\mu_{\mathrm{A}}}{\mu_{\mathrm{B}}}\right)} (1 - \xi). \tag{3}$$

Здесь $k(T_g)$ — константа скорости бимолекулярной реакции с температурной зависимостью, согласно закону Аррениуса:

$$k(T_g) = A \exp(-E/RT_g), \tag{4}$$

где A, [s^{-1}], — предэкспоненциальный множитель; E, [J/mol], — энергия активации, R, [J/(mol·K)] — универсальная газовая постоянная, T_g — температура в газовой фазе. ξ — степень конверсии, определяемая как

$$\xi = 1 - \frac{g_{\mathrm{B}}}{g_{\mathrm{B}}^0}, \quad 0 \le \xi \le 1, \tag{5}$$

g_i — являются массовыми долями реагирующих компонентов, μ_i — являются молярными массами компонентов ($I = \mathrm{A}, \mathrm{B}, \mathrm{C}$), параметр β — задается соотношением массовых долей компонентов в начальный момент времени

$$\beta = \frac{g_{\mathrm{B}}^0}{g_{\mathrm{A}}^0} \quad 0 \le \beta \le \beta_{st}, \tag{6}$$

β_{st} — соответствует стехиометрическому составу компонентов для реакции (1):

$$\beta_{st} = \frac{\mu_{\mathrm{B}}}{\mu_{\mathrm{A}}}. \tag{7}$$

В случае бимолекулярной реакции изменилось также уравнение энергии для газовой фазы — в него вошел параметр β:

$$c_g \frac{dT_g}{dt} = \frac{\beta(1 - g_d^0)}{1+\beta} \frac{\mu_{\mathrm{C}}}{\mu_{\mathrm{B}}} Q_{ex} \frac{d\xi}{dt} - Q_{gd}. \tag{8}$$

Здесь

$$c_g = g_{\mathrm{A}} c_{\mathrm{A}} + g_{\mathrm{B}} c_{\mathrm{B}} + g_{\mathrm{C}} c_{\mathrm{C}} + g_v c_v \tag{9}$$

— теплоемкость газовой фазы в целом, [J/(kg·K)]; c_i — изохорная теплоемкость i-го компонента, нижний индекс „v“ относится к пару; Q_{ex}, [J/kg], — тепловой эффект химической реакции; Q_{gd}, [W/kg], — количество тепла, передаваемое в единицу времени в единице массы смеси от газа к каплям,

$$Q_{gd} = \left(\frac{3g_d}{\rho_1 r_d^2}\right) \frac{\mathrm{Nu}}{2} \lambda_g (T_g - T_d), \tag{10}$$

где λ_g — коэффициент теплопроводности газа, [W/(m·K]; Nu — число Нуссельта, при отсутствии обдува капель газом $\mathrm{Nu} = 2$.

Остальные уравнения модели взяты из [3] без изменения. В том числе уравнение энергии для капель

$$g_d c_d \frac{dT_d}{dt} = \frac{dg_d}{dt} \left(\Delta u_{vd}(T_d) + c_v(T_g - T_d)\right) + Q_{gd}, \tag{11}$$

где Δu_{vd} — изменение внутренней энергии в процессе испарения, [J/kg]:

$$\Delta u_{vd}(T) = L(T) - p_v^s(T)/\rho_v^s(T), \tag{12}$$

L — теплота испарения, [J/kg]; p_v^s — давление пара в состоянии насыщения, [Pa]; ρ_v^s — плотность пара в состоянии насыщения, [$\mathrm{kg/m}^3$].

Уравнения материального баланса для пара (v) и капель (d):

$$\frac{dg_v}{dt} = -\frac{dg_d}{dt}, \tag{13}$$

$$\frac{dg_d}{dt} = \frac{3g_d}{r_d} \frac{dr_d}{dt}, \tag{14}$$

где r_d — радиус капли.

Для описания изменения радиуса капли при испарении использовано выражение [10]:

$$\frac{dr_d}{dt} = -\frac{\rho_{vg} D_v}{\rho_l r_d} \left(\ln \frac{(1-\alpha_1)}{(1-\alpha_2)}\right). \tag{15}$$

Здесь

$$\alpha_1 = \frac{\rho_v}{\rho_{vg}}, \quad \alpha_2 = \frac{\rho_v^s}{\rho_{vg}}, \quad \rho_{vg} = \rho_v + \rho_g \frac{\mu_v}{\mu_g}, \qquad (16)$$

где ρ_i — плотность i-го компонента смеси, ρ_v^s — плотность насыщенного пара, [kg/m^3]; D_v — коэффициент диффузии молекул пара [m^2/s].

Решение системы уравнений (3), (8), (11), (14) позволяет определить температуры газа и капель, массовую долю капель и степень конверсии. Массовые доли компонентов газовой фазы определяются через найденное значение ξ и g_d, а также заданные значения β и g_d^0:

$$g_{\mathrm{B}}^0 = \frac{\beta(1 - g_d^0)}{1 + \beta}, \qquad (17)$$

$$g_{\mathrm{A}} = g_{\mathrm{B}}^0 \left(\frac{1}{\beta} - \frac{\mu_{\mathrm{A}}}{\mu_{\mathrm{B}}} \xi \right), \qquad (18)$$

$$g_{\mathrm{B}} = g_{\mathrm{B}}^0 (1 - \xi), \qquad (19)$$

$$g_{\mathrm{C}} = g_{\mathrm{B}}^0 \frac{\mu_{\mathrm{C}}}{\mu_{\mathrm{B}}} \xi, \qquad (20)$$

$$g_v = g_d^0 - g_d. \qquad (21)$$

2. Результаты и обсуждение

Численное моделирование на основе представленной модели было реализовано на основе авторской программы CONDKINET-1 [11]. Свойства реагентов A и B бимолекулярной реакции моделировались азотом. При этом, как следует из (7), $\beta_{st} = 1$. Теплофизические свойства компонентов (вода, водяной пар, азот) взяты из [12], а параметры экзотермической реакции приняты на основе значений для суммарной реакции процесса торрефикации [9]: $Q_{ex} = 74.000$ J/kg, $E = 180.000$ J/mol, $\mathrm{A} = 10^{13}\,\mathrm{s}^{-1}$. Предметом анализа были: 1) температурный режим в реагирующем газе при отсутствии капель; 2) температурный режим в реагирующем газе при наличии испаряющихся капель; 3) возможность стабилизации температуры реагирующего газа испаряющимися каплями.

2.1. Температурный режим в реагирующем газе при отсутствии капель

Данные, представленные на рис. 2 и 3, иллюстрируют влияние параметра β на динамику протекания реакции и температурный режим. Как видно из рис. 2, скорость протекания бимолекулярной реакции зависит от параметра β. При $\beta = 0.1$ время завершения реакции примерно на порядок меньше соответствующего значения при $\beta = 1$. Указанный эффект связан со структурой уравнения (3), описывающего кинетику бимолекулярной реакции: увеличение параметра β одновременно уменьшает числитель и увеличивает знаменатель в выражении для скорости реакции. Сопоставление сплошных

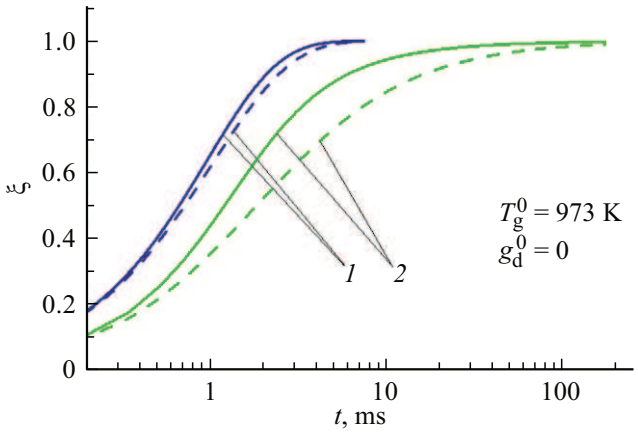


Рис. 2. Зависимость степени конверсии в бимолекулярной реакции от времени при отсутствии капель: *1* — $\beta = 0.1$ (синие кривые), *2* — $\beta = 1$ (зеленые кривые). Сплошные линии соответствуют результатам, полученным с учетом температурной зависимости константы скорости реакции, согласно закону Аррениуса, штриховые — без учета.

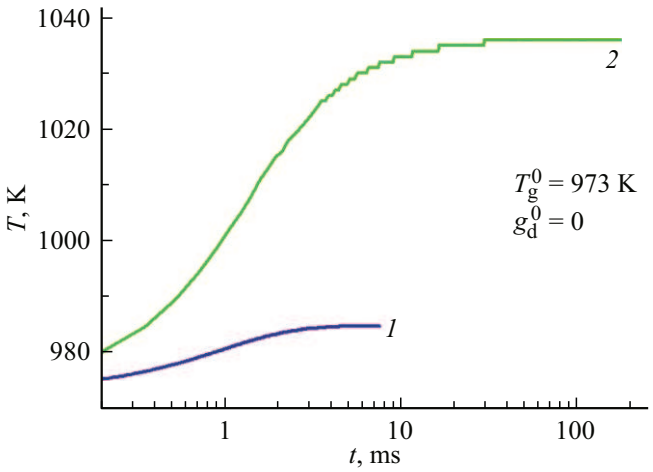


Рис. 3. Зависимость температуры реагирующей смеси газов от времени при отсутствии капель. Обозначения кривых согласно рис. 2.

и штриховых кривых на рис. 2 иллюстрирует влияние повышения температуры в ходе реакции на ее кинетику в соответствии с формулой Аррениуса. Видно, что это влияние также зависит от величины параметра β. При $\beta = 0.1$, когда существенная доля компонента A является инертным разбавителем, подъем температуры незначительный (рис. 3), и его влияние на кинетику реакции невелико. Максимальное влияние тепловыделения имеет место для стехиометрической смеси вследствие максимального подъема температуры в этом случае (рис. 3).

2.2. Температурный режим в реагирующем газе при наличии капель

Данные, представленные на рис. 4, 5, иллюстрируют влияние массовой доли капель и параметра β на дина-

мику протекания реакции и температурный режим. При варьировании массовой доли капель учитывалось ограничение, связанное с предположением о независимом испарении капель, заложенным в уравнении (14) используемой системы уравнений. Согласно [3], ограничение на массовую долю капель составляет $g_d^0 \le 0.5$ (оно не зависит от размера капель). В работе рассматриваются существенно меньшие значения g_d^0. Видно (рис. 4), что при массовой доле капель, равной 0.01, разогрев газа за счет тепловыделения в реакции опережает его охлаждение испаряющимися каплями. Увеличение массовой доли капель до величины 0.05 приводит к опережающему охлаждению газа и достижению более низкой его температуры. Следствием указанного положения является замедление реакции при увеличении массовой доли капель (рис. 5). Следует отметить, что протекание реакции при $\beta = 0.1$ происходит быстрее, чем при $\beta = 1$.

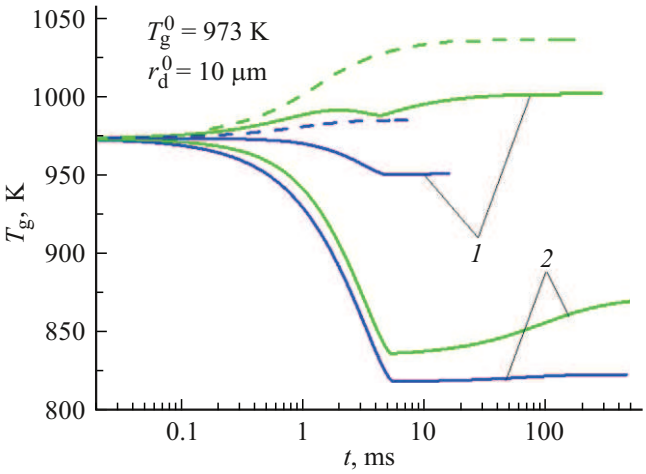


Рис. 4. Зависимость температуры реагирующей смеси газов от времени при различных начальных значениях массовой концентрации капель (*1* — 0.01, *2* — 0.05) и параметра β: 0.1 (синие кривые) 1 (зеленые кривые). Штриховые кривые соответствуют отсутствию капель.

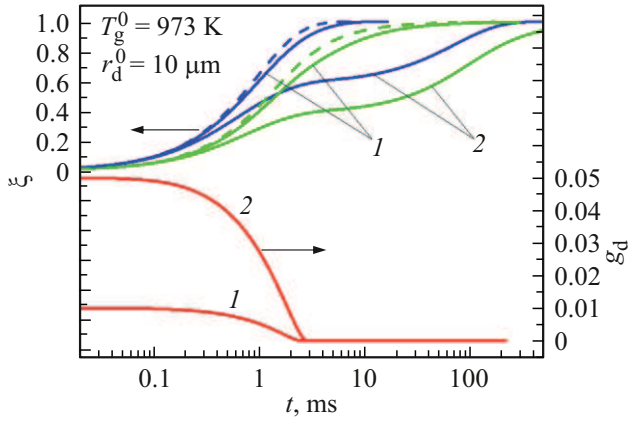


Рис. 5. Зависимость степени конверсии и массовой доли капель (красные кривые) от времени. Обозначения кривых согласно рис. 4.

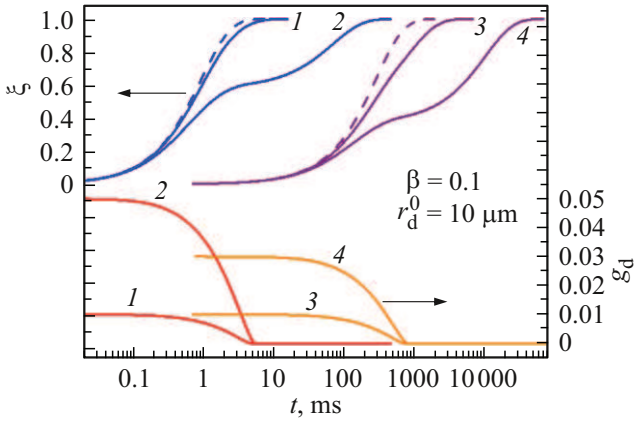


Рис. 6. Зависимость степени конверсии и массовой доли капель от времени при различных начальных значениях массовой доли капель и температуры газа: *1* — 0.01, 973 K; *2* — 0.05, 973 K; *3* — 0.01, 773 K; *4* — 0.03, 773 K. Штриховые кривые соответствуют отсутствию капель. Красные и оранжевые кривые — испарение капель.

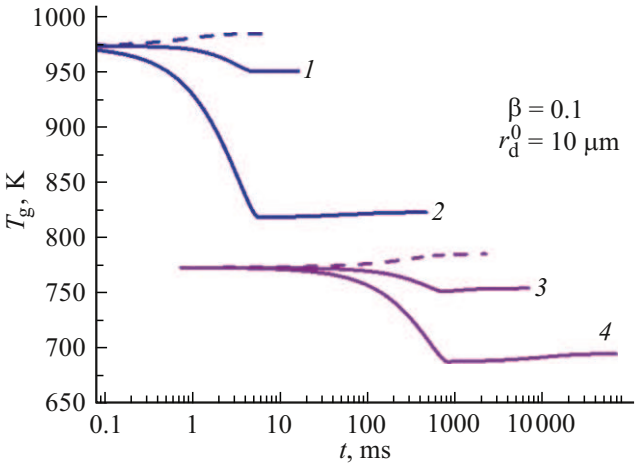


Рис. 7. Зависимость температуры реагирующей смеси газов от времени. Обозначения кривых согласно рис. 6

Указанный эффект был также отмечен выше в случае отсутствия капель.

Данные, представленные на рис. 6, 7, иллюстрируют влияние начальной температуры газа и массовой доли капель на протекание реакции и температурный режим. Видно, что снижение начальной температуры газа с 973 до 773 K существенно замедляет процессы протекания реакции и испарения капель (рис. 6), а также температуры газа (рис. 7). Следует отметить, что переход от опережающего разогрева газа к опережающему его охлаждению (кривые *2* и *4* на рис. 6 и 7) происходит при более низкой массовой доле капель, когда начальная температура газа снижается. Соответствующие значения составляю 0.05 при 973 K и 0.03 при 773 K.

Данные, представленные на рис. 8, 9, иллюстрируют влияние начального радиуса капель на протекание реак-

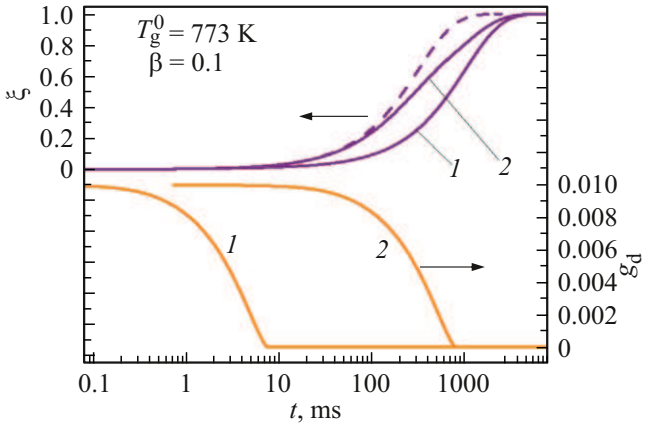


Рис. 8. Зависимость степени конверсии и массовой доли капель от времени при различных начальных значениях радиуса капель: *1* — 10, *2* — 100 μm. Штриховая кривая соответствует отсутствию капель. Оранжевые кривые — испарение капель.

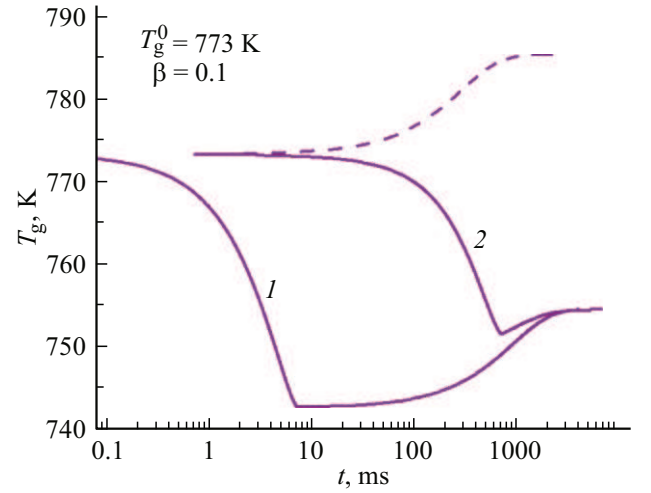


Рис. 9. Зависимость температуры реагирующей смеси газов от времени. Обозначения кривых согласно рис. 8.

ции и температурный режим. Видно (рис. 8), что при значении начального радиуса капель 10 μm имеет место режим опережающего испарения капель по отношению к протеканию реакции. При этом на графике температуры (рис. 9) разделены периоды снижения температуры, связанного с испарением, и повышения температуры, связанного с протеканием реакции. Повышение начального радиуса капель до 100 μm приводит к замедлению их испарения и, как следствие, к одновременному протеканию процессов испарения и реакции, с более пологим ростом кривой (рис. 8). Соответствующее изменение видно на графике температуры (рис. 9). Отметим, что в случае мономолекулярной реакции при наличии капель с начальным радиусом 100 μm наблюдался бы режим опережающего протекания реакции [3]. Как видно из данных, представленных на рис. 8 и 9, размер капель является определяющим параметром для динамики реакции, а также ее теплового режима. Большую часть времени протекания реакции занимает промежуток, когда температура газа и степень конверсии для случая *2* (начальный радиус капель 100 μm) заметно выше аналогичных значений для случая *1* (начальный радиус капель 10 μm). В случае *2* реакция начинается раньше из-за более высокой температуры, однако темп реакции ниже из-за одновременного протекания испарения. В то же время в случае *1* капли успевают испариться до начала реакции, и реакция, позже начавшись из-за более низкой температуры, протекает при отсутствии испарения с более высоким темпом. В итоге время завершения реакции для случаев *1* и *2* оказывается практически одинаковым.

2.3. Возможность стабилизации температуры реагирующего газа испаряющимися каплями

Принципиальная возможность стабилизации температуры реагирующего газа испаряющимися каплями для случая мономолекулярной реакции рассмотрена в [3]. Отмечено, что для реализации возможности необходимо выполнение условия

$$\Delta t_{vap} \ll \Delta t_r. \tag{22}$$

Здесь Δt_{vap} — время охлаждения газа за счет испарения капель без учета тепловыделения в реакции, Δt_r — время разогрева газа за счет тепловыделения в реакции без учета испарения капель.

Численное решение представленной выше системы уравнений без учета тепловыделения в реакции позволило определить величину Δt_{vap}. Величина Δt_r была определена следующим образом. Уравнение энергии для газа (8) с учетом отсутствия капель можно представить в виде

$$\frac{d\theta}{dt} = k(T_g)\frac{\left(1-\beta\xi\,\frac{\mu_A}{\mu_B}\right)\mu_B}{(1+\beta)\mu_C}(1-\xi). \tag{23}$$

Здесь θ — безразмерная температура газа, определяемая как

$$\theta = \frac{\mu_B c_g (T_g - T_g^0)}{\mu_C g_B^0 Q_{ex}} \quad 0 \le \theta \le 1. \tag{24}$$

Решение уравнения (23) при малых степенях конверсии ($\xi \ll 1$) позволяет определить время разогрева газа на начальной стадии протекании бимолекулярной реакции

$$\Delta t_r = \theta\,\frac{(1+\beta)\mu_C}{k(T_g^0)\mu_B}. \tag{25}$$

При этом также выполняется условие $\theta \ll 1$. Стабилизация температурного режима как раз подразумевает небольшие отклонения температуры от заданного значения.

Значения величин Δt_{vap} и Δt_r для бимолекулярной реакции (настоящее исследование) и мономолекулярной

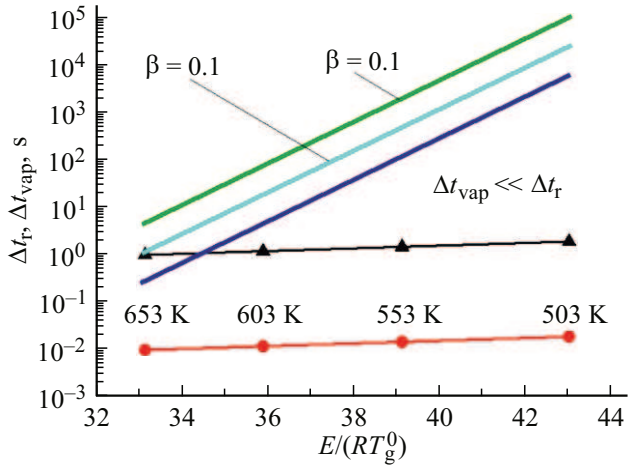


Рис. 10. Времена разогрева газа (кривые без символов) и испарительного охлаждения (символы) в зависимости от начальных значений температуры газа и радиуса капель: 10 μm — красная кривая, 100 μm — черная кривая. Синяя кривая — время разогрева газа при мономолекулярной реакции.

реакции (данные из [3]) показаны на рис. 10 при различных значениях начальной температуры реагирующего газа. Согласно представленным данным, диапазон начальных температур газа, в котором реализуется условие (22), существует. Можно сделать вывод о принципиальной возможности предлагаемого метода стабилизации температуры реагирующей газовой смеси как для мономолекулярных, так и для бимолекулярных реакций. Температурный диапазон в случае бимолекулярной реакции шире, чем для мономолекулярной реакции. В случае бимолекулярной реакции увеличение параметра β приводит к расширению указанного температурного диапазона. В то же время независимо от типа реакции при увеличении начального радиуса капель снижается максимальная начальная температура, отвечающая верхней границе температурного диапазона.

Заключение

В рамках теплового механизма в работе рассмотрено взаимодействие бимолекулярной экзотермической реакции и испаряющихся капель. Выяснено влияние параметра β, определяемого начальным соотношением реагентов A и B, на скорость протекания и тепловыделение при бимолекулярной реакции, а также его роль при стабилизации температуры реагирующего газа испаряющимися каплями. Сравнение результатов, полученных ранее для мономолекулярной реакции, и результатов для бимолекулярной реакции показало, что принципиальная возможность стабилизации температуры реагирующего газа испаряющимися каплями существует в обоих случаях. В то же время диапазон начальных температур газа, допускающих такую стабилизацию, в случае бимолекулярной реакции шире.

Ограничение рамками теплового механизма взаимодействия экзотермической реакции и испарения капель позволило провести рассмотрение в общем виде. В то же время учет таких не рассматривавшихся факторов, как возможное влияние на ход реакции поверхности капель и испаряющегося вещества, может быть сделан только для конкретных реакций, что станет предметом дальнейших исследований. В частности, планируется численное моделирование процесса торрефикации древесной биомассы с учетом предложенного метода регулирования температуры.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (ГЗ № 075-00270-26-00 от 12.01.2026 г).

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] A. Dakkoune, L. Vernières-Hassimi, S. Leveneur, D. Lefebvre, L. Estel. Saf. Sci., **105**, 77 (2018). DOI: 10.1016/j.ssci.2018.02.003
[2] Chenghao Li, Lei Ni, Qiang Chen, Juncheng Jiang, Kuibin Zhou. Processes, **10**, 239 (2022). DOI: 10.3390/pr10020239
[3] Н.М. Корценштейн. ЖТФ, **95** (1), 5 (2025). DOI: 10.61011/JTF.2025.01.59456.238-24 [N.M. Kortsenshtein. Tech. Phys., **70** (1), 3 (2025).]
[4] Duyang Zang, S.P. Tarafdar, Moutushi Dutta Choudhury, Yu.I. Tarasevich, Tapati Dutta. Phys. Reports, **804**, 1 (2019). DOI: 10.1016/j.physrep.2019.01.008
[5] D.V. Antonov, S. Tonini, G.E. Cossali, V.V. Dolgikh, P.A. Strizhak, S.S. Sazhin. Phys. Fluids, **35**, 073311 (2023). DOI: 10.1063/5.0158661
[6] Shangpeng Li, Huangwei Zhang. Combust. Flame, **268**, 113626 (2024). DOI: 10.1016/j.combustflame.2024.113626
[7] H. Liu, Anthony Chun Yin Yuen, Ivan Miguel De Cachinho Cordeiro, Yu Han, Timothy Bo Yuan Chen, Qing Nian Chan, Sanghoon Kook, Guan Heng Yeoh. Numer. Heat Transfer A, **79** (8), 570 (2021). DOI: 10.1080/10407782.2021.1872272
[8] W. Tausif, E. Bird, J. Hartfield, Zh. Liang. Int. J. Heat Mass Transfer, **239**, 126514 (2025). DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2024.126514
[9] A.L. Shevchenko, G.A. Sytchev, V.M. Zaichenko. J. Phys.: Conf. Ser., **2096**, 012082 (2021). DOI: 10.1088/1742-6596/2096/1/012082
[10] N.A. Fuchs. *Evaporation and Droplet Growth in Gaseous Media* (Pergamon Press, NY., 1959)
[11] N.M. Kortsenshteyn, G.Ya. Gerasimov, L.V. Petrov, Yu.B. Shmelkov. Thermal Engineer., **67** (9), 591 (2020). DOI: 10.1134/S0040601520090049
[12] Н.Б. Варгафтик. *Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей* (Наука, М., 1972)