

УДК 533.9.15

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В АРГОНО-ВОДОРОДНОЙ ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ $BCl_3$ И $BF_3$

© 2019 г. Л. В. Шабарова<sup>а</sup>, \*, А. Д. Плехович<sup>а</sup>, А. М. Кутыин<sup>а</sup>, П. Г. Сенников<sup>а</sup>, Р. А. Корнев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Деятовых РАН,  
Россия 603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

\*E-mail: shabarova@ihps.nnov.ru

Поступила в редакцию 02.08.2018 г.

После доработки 24.10.2018 г.

Принята к публикации 26.10.2018 г.

Разработана методика моделирования газодинамических и тепловых условий в процессе конверсии в ВЧИ-плазмохимическом реакторе. Модель включает в себя турбулентное течение смеси идеальных вязких сжимаемых газов с учетом индуктивного нагрева газа посредством теплопроводности, конвекции и излучения, а также с учетом влияния силы электромагнитного поля на движение плазмы. Образование порошкообразных частиц реализуется в соответствии с результатами термодинамических расчетов, а распределение частиц в потоке описывается механизмом диффузии. Приведены результаты моделирования конверсии летучих хлорида и фторида бора в ВЧИ-плазмотроне с вихревой стабилизацией потока.

*Ключевые слова:* вычислительный эксперимент, идеальный газ, диффузия, термодинамика, водородное восстановление, высокочастотный индукционный разряд, бор

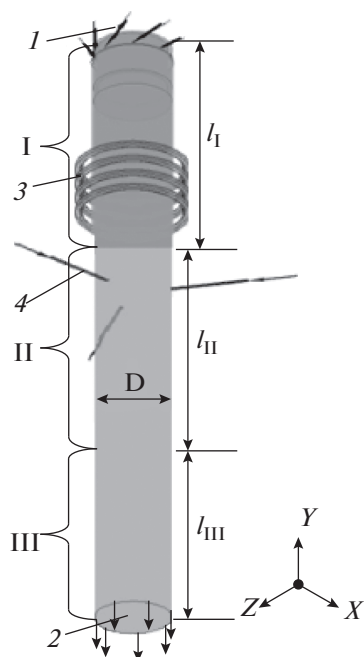
DOI: 10.1134/S0023119319020141

Высокочистые летучие галогениды бора находят широкое применение в газофазных технологиях получения бора и его соединений. Процессы водородного восстановления галогенидов могут осуществляться как в условиях резистивного нагрева (CVD метод), так и под действием заряженных высокоэнергетических частиц. Их источником может служить синхротронное излучение или плазма (неравновесная и равновесная), поддерживаемая различными типами разряда (метод PECVD). Последний обладает рядом преимуществ особенно в случае восстановления прочных молекул фторида бора.

Целью данной работы было изучение возможности применения термической квазиравновесной аргоно-водородной плазмы, поддерживаемой высокочастотным индукционным разрядом атмосферного давления, для восстановления хлорида и фторида бора. Основная часть работы посвящена анализу эффективности газодинамических и тепловых условий для протекания реакций в плазме, поддерживаемой ВЧИ разрядом в смеси аргона, водорода и летучих фторидов. Учитывая характерные для высоких температур квазиравновесные условия протекания процесса, мы ис-

пользовали подход, основанный на сочетании результатов термодинамических расчетов для температурных условий плазмохимического синтеза с CFD-моделированием плазмохимического реактора [1–3]. Совместное использование инструментов вычислительной гидродинамики и данных термодинамических расчетов [4] позволяет предсказать оптимальные режимы работы и конструкцию ВЧИ-плазмотрона, что позволяет минимизировать материальные и временные затраты при планировании экспериментов.

В работе [5] методами вычислительной гидродинамики исследовано течение аргоно-водородной плазмы в ВЧИ-плазмотроне мощностью до 50 кВт с вихревой подачей плазмообразующего газа, определены тепловые и кинетические условия индуктивного нагрева плазмы. В настоящей работе представлена методика моделирования газодинамических, тепловых и термодинамических условий в аналогичном ВЧИ-плазмохимическом реакторе с учетом термодинамически обусловленного состава продуктов превращения газореагентов  $BCl_3$  и  $BF_3$  и целевого продукта — конденсированного бора.



**Рис. 1.** Схема ВЧИ-плазмохимического реактора: 1 – входные трубки для подачи смеси  $\text{Ar} : \text{H}_2$  (8 трубок); 2 – выход; 3 – четырехвитковый индуктор; 4 – входные трубки для подачи газа носителя и газа реагента (3 трубки); I – зона индуктивного нагрева плазмы; II – реакционная зона; III – охлаждаемый канал;  $D = 0.1$  м,  $l_I = 0.3$  м,  $l_{II} = 0.4$  м,  $l_{III} = 4$  м.

## МЕТОДИКА ЧИСЛЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Термодинамическое моделирование многокомпонентной плазмохимической системы выполнено с помощью программного комплекса Chemical Thermodynamics Calculator [6], объединяющего компьютерную реализацию метода Гиббса с его расширением на анализ так называемых условно-равновесных состояний вместе с банком термодинамических функций. В расчетах использован банк данных (БД) ИВТАН ТЕРМО [7]. Отметим, что высокие температуры плазмохимического синтеза бора, в значительной степени снимают кинетические ограничения на достижение равновесного состояния, приближая процесс к квазиравновесному [8].

Моделирование газодинамических процессов проведено для плазмохимического реактора мощностью до 50 кВт с вихревой подачей плазмообразующего газа, представленного на рис. 1. Модель включает в себя плазматрон I, в котором реализуется формирование и индуктивный нагрев аргоно-водородной плазмы; реакционную камеру II, в которую осуществляется подача газаносителя ( $\text{H}_2$ ) и газа-реагента и происходят реакции водородного восстановления; охлаждаемый канал III, в котором целевой продукт конверсии конденсируется.

Моделирование газодинамики плазмохимического реактора целесообразно разбить на два этапа. На первом этапе решается задача течения аргоно-водородной индуктивно-связанной плазмы в зоне плазматрона I. Соответствующие методика и результаты приведены в работе [5].

На втором этапе решается задача течения плазмообразующей смеси и поступающих из входных трубок 4 газа-носителя и газов-реагентов в зонах II и III (рис. 1). Определенные в результате решения задачи в зоне I поля скоростей и температур плазмы используются при задании граничного условия на границе плазматрона и реакционной камеры при решении задачи в зонах II и III. Ниже изложена математическая постановка газодинамической и тепловой задачи в зонах II и III (рис. 1) с учетом образования целевого продукта (B) на основании термодинамических расчетов.

Рассматривается задача о гомогенном турбулентном движении вязких сжимаемых идеальных газов с учетом теплообмена за счет теплопроводности и конвекции. На основании [5] и предварительных тестовых расчетов в модели приняты следующие допущения:

- образование конденсированной фазы бора в газодинамической модели определяется термодинамически обусловленной концентрацией в данной ячейке расчетной области газов-реагентов;
- распределение порошкообразных частиц бора в газовой смеси описывается уравнением диффузии.

Задача решается в трехмерной постановке. Расчетная область включает в себя реакционную зону плазмохимического реактора (зона II рис. 1) и охлаждаемый канал (зона III). Течение газов описывается системой уравнений (1)–(3) [9]:

$$\text{div}(f_i \rho_i \bar{V}) - S_{\text{reag}} = 0, \quad (1)$$

$$\text{div}(\rho \bar{V} \times \bar{V}) = -\text{grad} p + \text{div} \left( \mu_e \left( \text{grad} \bar{V} + (\text{grad} \bar{V})^T - \frac{2}{3} \delta \text{div} \bar{V} \right) \right), \quad (2)$$

$$\text{div}(\rho c_p T \times \bar{V}) = \text{div}(\lambda_e \nabla T) + \frac{\partial p}{\partial t}. \quad (3)$$

В (1)–(3) индекс  $i = 1$  соответствует аргоно-водородной плазмообразующей смеси,  $i = 2$  – газу-носителю  $\text{H}_2$ ;  $i = 3$  – газу-реагенту;  $f_i$ ,  $\rho_i$ ,  $\mu_i$ ,  $\lambda_i$  – объемная доля, плотность, динамическая вязкость и теплопроводность соответствующей среды ( $\sum_{i=1}^3 f_i = 1$ ;  $\rho = \sum_{i=1}^3 f_i \rho_i$ );  $V$  – скорость;  $p$  – давление,  $c_p$  – удельная теплоемкость при постоянном давлении ( $c_p = \sum_{i=1}^3 f_i c_{pi}$ ),  $T$  – температура,  $\mu_e, \lambda_e, \mu, \lambda, \mu_t, \lambda_t$  – соответственно эффективные, ламинарные и турбулентные вязкость и тепло-

проводность ( $\mu_e = \mu + \mu_r$ ,  $\lambda_e = \lambda + \lambda_r$ ,  $\mu = \sum_{i=1}^3 f_i \mu_i$ ,  $\lambda = \sum_{i=1}^3 f_i \lambda_i$ ),  $S_{\text{reag}}$  – массовый источниковый член (сток) газа-реагента в единице объема. Система уравнений (1)–(3) замыкается транспортной SST моделью турбулентности Ментера.

Распределение бора описывается уравнением диффузии (4):

$$\text{div}(\rho \bar{V}c) = \text{div} \left( \sum_{i=1}^4 \rho_i D_i \text{grad} c \right) + S_{\text{reag}}, \quad (4)$$

где  $c$  и  $D_i$  – массовая концентрация и коэффициент диффузии в соответствующей среде порошкообразных частиц бора.

Величина  $S_{\text{reag}}$  определяется в соответствии с результатами термодинамических расчетов квазиравновесной плазмы:

$$S_{\text{reag}} = c_{M^*}(T) f_3 \rho_3 M^*/M_3, \quad (5)$$

где  $c_{M^*}(T)$  – изменение мольной концентрации бора в единицу времени;  $M^*$ ,  $M_3$  – молярные массы соответственно бора и газа-реагента.

Коэффициенты диффузии порошкообразных частиц В в расплавах оцениваются по формуле Стокса–Энштейна [10]:  $D_i = \frac{kT}{6\pi\mu_i R}$ , где  $R$  – радиус частицы.

Система уравнений (1)–(3) дополняется граничными условиями, соответствующими экспериментальным условиям процесса конверсии в плазмохимическом реакторе (рис. 1). На входы трубок 4 подается смесь  $\text{H}_2$  и газа-реагента комнатной температуры с заданным расходом и соотношением компонентов. На входную границу, отделяющую зоны плазмотрона I и реакционной камеры II, подается аргоно-водородная смесь с полями скоростей и температур, определенными из решения задачи в зоне плазмотрона I [6]. На выходе 2 задается нулевое избыточное давление. На всех твердых стенках ставится условие прилипания, в зоне реакционной камеры II температура боковой стенки составляет 1450 К, в зоне охлаждаемого канала III – 573 К, стенки трубок 4 – адиабатические. Граничными условиями уравнения (4) являются нулевая концентрация  $c$  на входных границах и отсутствие потока через твердые стенки расчетной области.

Значения вязкости, удельной теплоемкости и теплопроводности плазмообразующего газа и  $\text{H}_2$  задаются функциями температуры [11, 12]. Для исследованных газов-реагентов ( $\text{BCl}_3$ ,  $\text{VF}_3$ ) удельная теплоемкость определялась с использованием базы данных NIST, вязкость и теплопроводность рассчитывались по формулам, приведенным в [13].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для отработки и тестирования математической модели использованы данные о восстановлении В из  $\text{BCl}_3$  в исследуемом плазмохимическом реакторе. Расходы газов на входе в реактор соответствовали экспериментальным и составляли соответственно: 150 : 30 л/мин для плазмообразующей смеси  $\text{Ar} : \text{H}_2$ ; 2 м<sup>3</sup>/ч для газа-носителя  $\text{H}_2$ ; 200 л/ч для  $\text{BCl}_3$ . В физических экспериментах при указанных расходах и энерговыделении в плазме 38 кВт производительность при образовании конденсированной порошкообразной фазы бора составляет 60 г/час, степень конверсии  $\text{BCl}_3$  в В составляет 70%.

Предложенная модель использована при исследовании конверсии  $\text{BF}_3$  в В. Рассматривался состав газовой смеси  $\text{BF}_3 + \text{H}_2$  в молярном соотношении 1 : 19 (в соответствии с подачей тестовой смеси  $\text{BCl}_3 + \text{H}_2$ ). Геометрия плазмохимического реактора, энерговыделение в плазме и объемные расходы газов соответствовали тестовой модели конверсии  $\text{BCl}_3$ .

На рис. 2 приведены термодинамически рассчитанные зависимости количества вещества основных продуктов реакции от температуры при соответствующих расходах газов и в соответствующем задаче температурном диапазоне.

Проведены предварительные расчеты газодинамики плазмохимического реактора по модели (1)–(3) без учета образования и движения бора ( $S_{\text{reag}} = 0$ ) для соответствующих экспериментальным условий подачи  $\text{BCl}_3$ . Некоторые результаты моделирования приведены на рис. 3. Отсутствие геометрической симметрии при вводе смеси  $\text{H}_2$  и  $\text{BCl}_3$  приводит к нарушению осевой симметрии температурного поля (рис. 3а). Поступающие из трубок 4 (рис. 1) газы вовлекаются в общий вихревой поток (рис. 3б), что приводит к спиральному характеру распределения  $\text{BCl}_3$  в объеме реактора (рис. 3в).

Ввиду малости концентрации  $\text{BCl}_3$  в реакторе, его вклад в общую газодинамику процесса и в аддитивные свойства сплошной среды мал по сравнению с плазмообразующим газом и газом-носителем. Поэтому в газодинамической модели при конверсии  $\text{BCl}_3$  из всех продуктов реакции, полученных по результатам термодинамического расчета, учитывались только газообразный бор и его конденсированная форма. Общее изменение молярной концентрации В при расчете массового источника  $S_{\text{reag}}$  составляет:

$$c_{M^*} = c_{\text{MBcond}}(T) + c_{\text{MBg}}(T) + c_{\text{MBg}^+}(T), \quad (6)$$

где  $c_{\text{MBcond}}(T)$ ,  $c_{\text{Bg}}(T)$ ,  $c_{\text{Bg}^+}(T)$  – изменения молярных концентрации соответственно конденсиро-

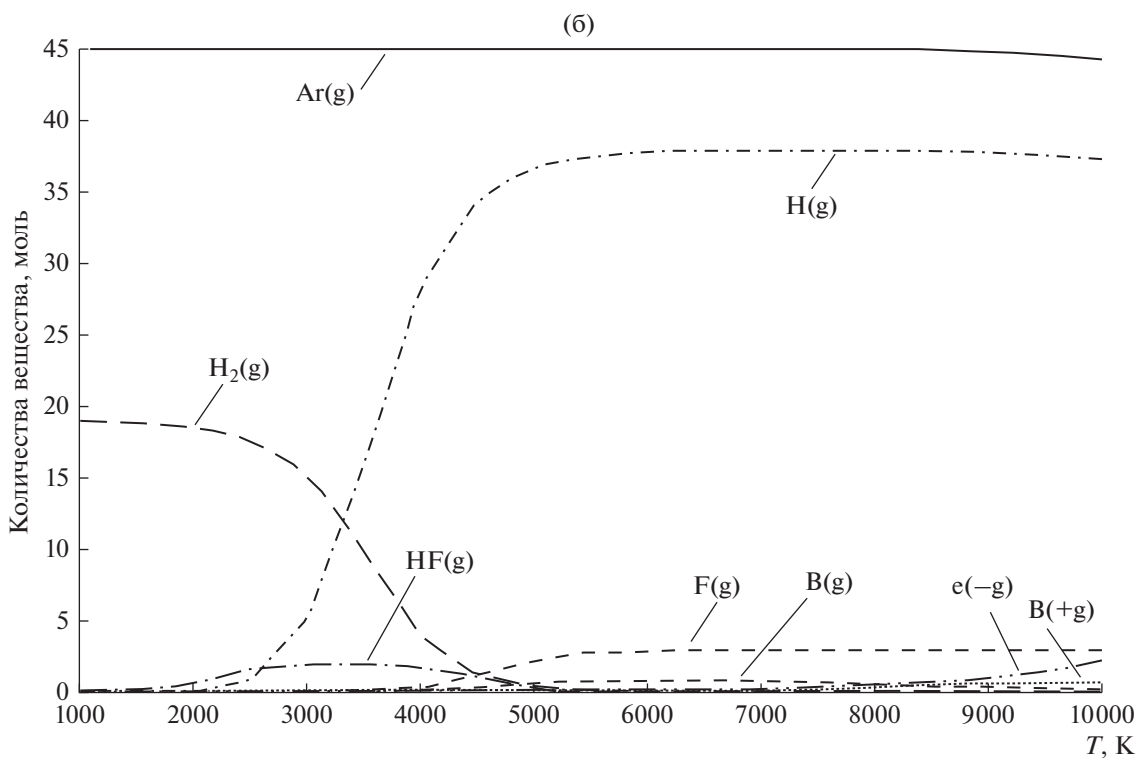
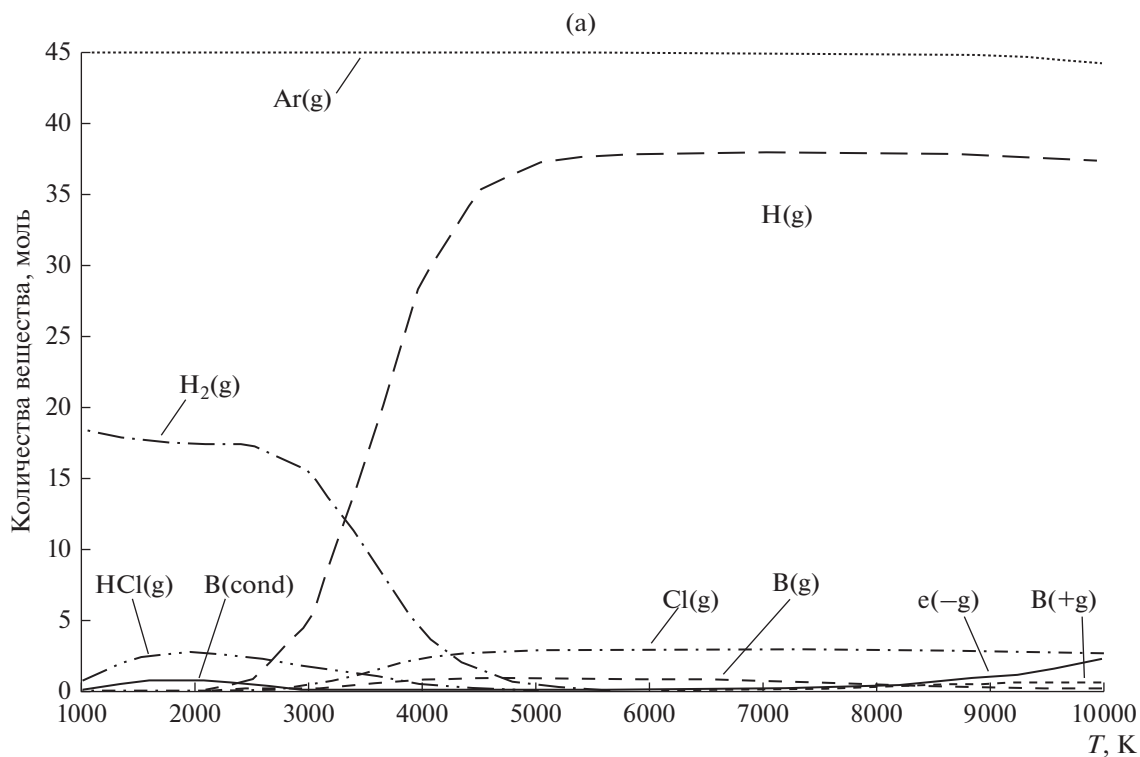
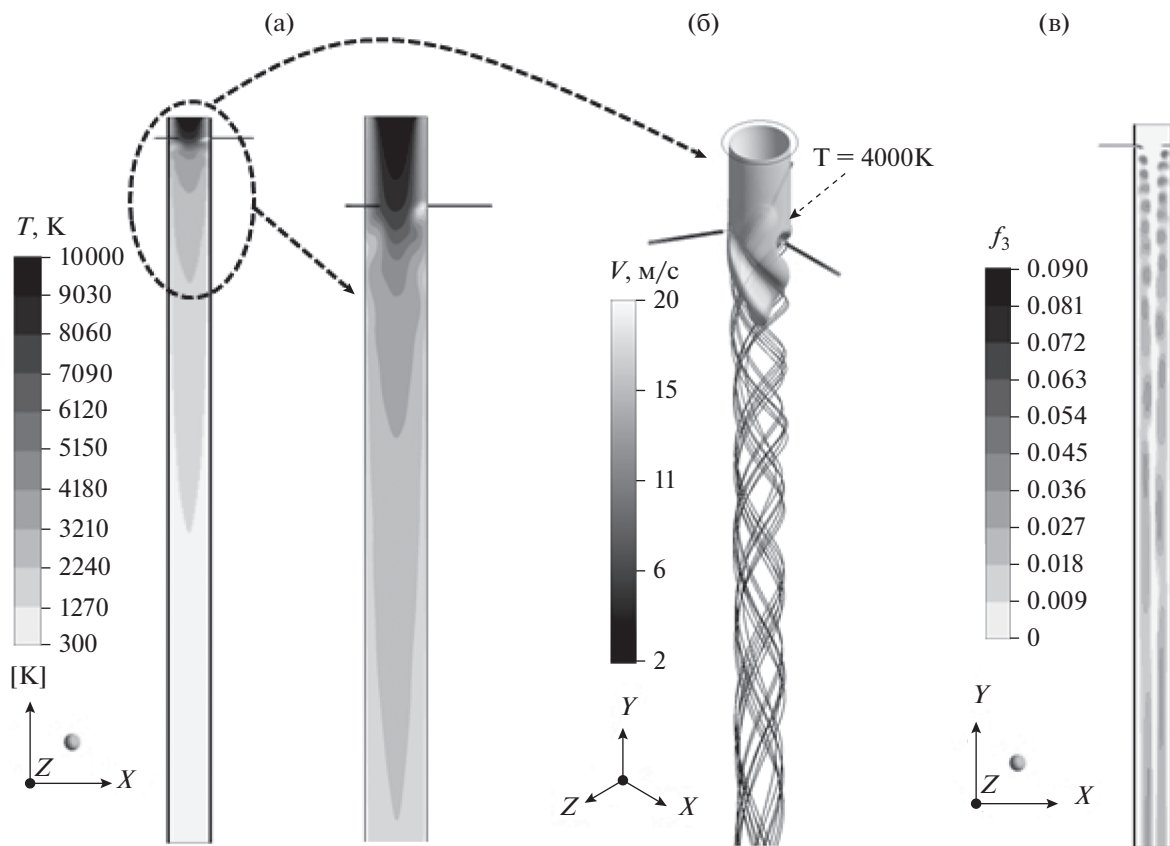


Рис. 2. Температурная зависимость состава продуктов превращения при давлении 1 атм для смесей (а)  $1\text{BCl}_3 + 19\text{H}_2 + 45\text{Ar}$ ; (б)  $1\text{BF}_3 + 19\text{H}_2 + 45\text{Ar}$ .



**Рис. 3.** (а) Поле температур в осевом сечении реактора; (б) изоповерхность  $T = 4000$  К и линии тока в верхней части реактора; (в) распределение объемной доли  $\text{BCl}_3$  в осевом сечении.

ванной, газообразной и ионизированной форм бора.

Радиус порошкообразных частиц В в физических экспериментах составляет около 100 нм. Такие частицы относят обычно к классу высокодисперсных коллоидных частиц и их движение в газообразной среде носит броуновский характер, для которого справедливо диффузионное представление (4).

Диссоциация молекулярного водорода в атомарную форму при температурах выше 3000 К (рис. 2) в газодинамической модели не учитывалось, ввиду малости объема части расчетной области, температура в которой превышает 3000 К (<7% от всего объема). Образование целевого порошкообразного бора происходит согласно температурной зависимости концентрации (6), а его последующее диффузионное движение учитывается уравнениями модели (1)–(5). На рис. 4 приведены массовые концентрации В в объеме реактора и на выходной границе для  $R = 100$  нм.

Производительность, полученная по результатам вычислительного эксперимента, составляет 70.5 г/ч. Проведены расчеты с варьированием радиуса частиц от  $R = 50$  нм до  $R = 200$  нм, расчетная

производительность при этом изменялась в пределах 67.5–70.5 г/ч. Отклонение расчетной производительности от реально наблюдаемой в физических экспериментах (60 г/ч) не превышает 20%. Полученная точность расчетов недостаточна для использования разработанной методики в качестве инструмента анализа основных механизмов реакций и газодинамики реактора и для предварительной оценки производительности различных конструкций плазмохимического реактора для водородного восстановления фторидов.

Расчеты по модели (1)–(5) проведенные для конверсии  $\text{BF}_3$  в В в целом показывают, что газодинамические и тепловые условия в плазмохимическом реакторе при конверсии  $\text{BF}_3$  аналогичны условиям для конверсии  $\text{BCl}_3$  (рис. 3).

На рис. 5 приведено распределение бора в реакторе при подаче смеси  $\text{BF}_3 + \text{H}_2$  для  $R = 100$  нм. Производительность при конверсии  $\text{BF}_3$  в В составляет менее 1 г/ч при степени конверсии менее 1%.

Результаты расчетов для исследованной конструкции плазмохимического реактора свидетельствуют о незначительной конверсии  $\text{BF}_3$  в В. Для повышения производительности необходи-

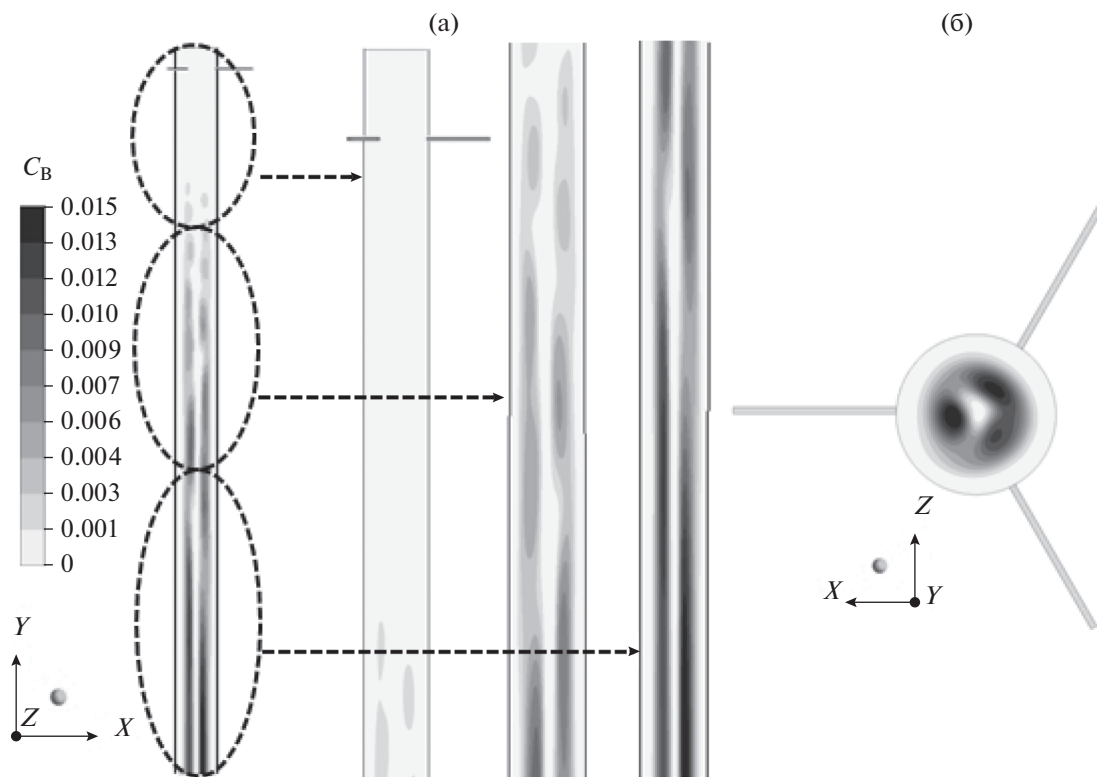


Рис. 4. Распределение массовой концентрации В при его восстановлении из  $\text{BCl}_3$  (а) в осевом сечении реактора – слева направо, в верхней, средней и нижней частях, соответственно; (б) на выходе реактора.

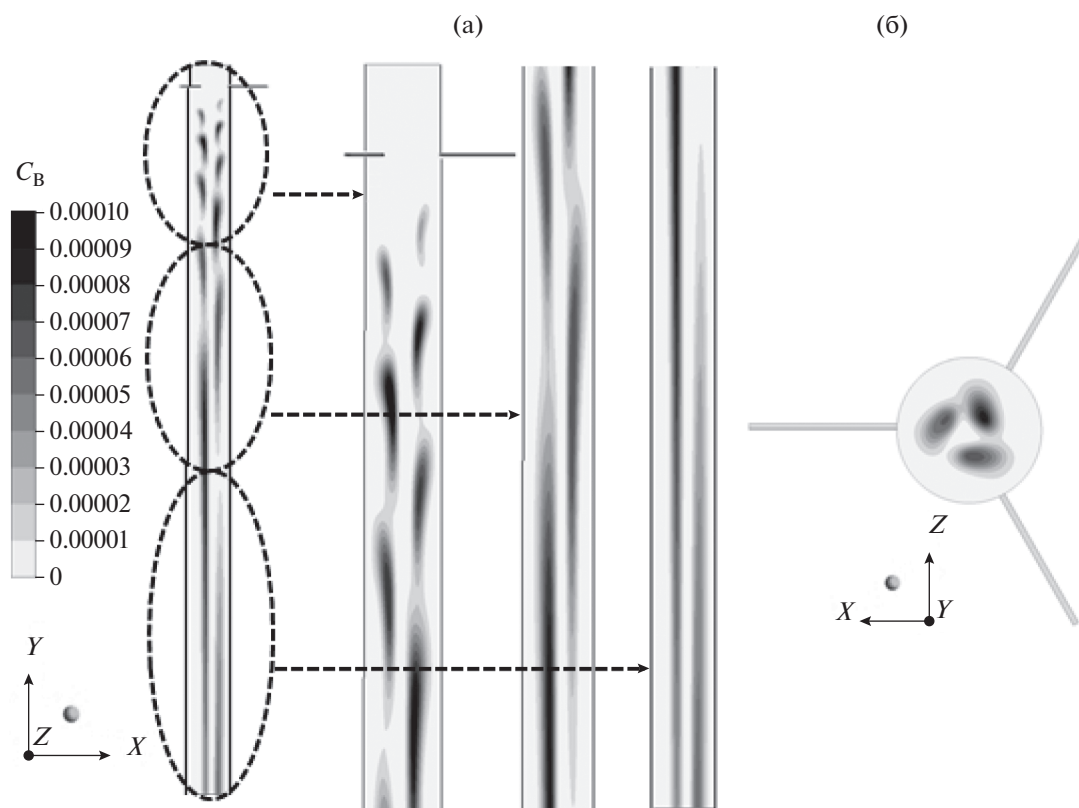


Рис. 5. Распределение массовой концентрации В при его восстановлении из  $\text{BF}_3$  (а) в осевом сечении реактора – слева направо, в верхней, средней и нижней частях, соответственно; (б) на выходе реактора.

мо изменение конструкции плазмотрона с целью обеспечения доставки летучего фторида в высокотемпературную область ( $>5000$  К). Предложенная математическая модель будет полезна при проектировании новой конструкции плазмохимического реактора.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена методика моделирования газодинамических и тепловых условий получения материалов в ВЧИ-плазмохимическом реакторе с вихревой подачей газа, основанная на сочетании термодинамических расчетов квазиравновесной плазмы [8] с моделированием конструкции реактора методами вычислительной гидродинамики.

Проведена валидация разработанной методики на плазмохимическом реакторе для конверсии  $\text{VCl}_3$  в В. Отклонение расчетной производительности от экспериментальной не превышает 20%.

Проведены термодинамические расчеты и вычислительные эксперименты для процесса водородного восстановления  $\text{VF}_3$  для исследуемой конструкции реактора. На основании расчетов получены значения прогнозируемой производительности при конверсии бора из его летучего фторида. В дальнейшем планируется использование разработанной методики моделирования при проектировании конструкции плазмотрона для повышения производительности процесса водородного восстановления летучих фторидов.

Работа выполнялась при финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-13-01027.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гришин Ю.М., Мяс Л.* // Наука и Образование. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Электрон. журн. 2016. № 05. С. 104.
2. *Rehmet C., Cao T., Cheng Y.* // Plasma Sources Science and Technology. 2016. V. 25. № 2. 025011.
3. *Ivanov D.V., Zverev S.G.* // IEEE Transactions on Plasma Science. 2017. V. 45. № 12. P. 3125.
4. *Reinisch G., Leyssale J.-M., Bertrand N., Chollon G., Langlais F., Vignoles G.* // Surface & Coatings Technology. 2008. V. 203. P. 643.
5. *Шабарова Л.В., Корнев Р.А., Сенников П.Г.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 5. С. 409.
6. *Кутыин А.М.* Термодинамические модели многокомпонентных гетерофазных систем и получение материалов из элементоорганических соединений: Диссертация доктора химических наук: 02.00.04. Н. Новгород, 2001. С. 227.
7. *Иорши В.С., Белов Г.В., Юнгман В.С.* // Программный комплекс ИВТАН ТЕРМО для Windows и его использование в прикладном термодинамическом анализе // Москва, Препринт ОИВТАН № 8. 1998. С. 415.
8. Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Гл. ред. Серии Фортон В.Е., кн. 1: Низкотемпературная плазма. Основные понятия, свойства и закономерности // М.: Наука, 2000. С. 586.
9. *Андерсон Д., Таннехил Дж., Плетчер Р.* Вычислительная гидромеханика и теплообмен: В 2-х т. Пер. с англ. М.: Мир, 1990. С. 384.
10. *Воробьев А.Х.* Диффузионные задачи в химической кинетике. М: Издательство Московского университета, 2003. С. 98.
11. *Murphy A.B.* // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2000. V. 20. № 3. P. 279.
12. *Гамбург Д.Ю.* Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение. М.: Химия, 1989. С. 672.
13. *Бретшнайдер С.* Свойства газов и жидкостей. М.–Л.: Химия, 1966. 536 с.