



УДК 536.2

**Барышева О.Б.** – кандидат технических наук, доцент

E-mail: obbars@mail.ru

**Казанский государственный архитектурно-строительный университет**

## **ПРИМЕНЕНИЕ ЛОКАЛЬНОГО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ К НЕКОТОРЫМ НЕРАВНОВЕСНЫМ ПРОЦЕССАМ В ЭНЕРГОУСТАНОВКАХ**

### **АННОТАЦИЯ**

В проводимой работе и исследованиях рассматривается возможность применения термодинамического равновесия к некоторым неравновесным процессам, протекающим в области «низких» температур высокотемпературных энергосиловых установок, где, как известно, «работают» не все допущения, которые приняты для высокотемпературной области. Полученные результаты сравниваются с имеющимися экспериментальными данными. Анализ результатов дает положительный результат по некоторым теплофизическим свойствам.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** локальное термодинамическое равновесие, состав, неравновесное состояние системы, теплопроводность, модель межмолекулярного взаимодействия Леннарда-Джонса.

**Barysheva O.B.** – candidate of engineering sciences, associate professor

**Kazan State University of Architecture and Engineering**

## **APPLICATION OF LOCAL THERMODYNAMICS EQUILIBRIUM TO SOME NON-EQUILIBRIUM PROCESSES IN ENERGY POWER SETTINGS AND HEAT ENGINE**

### **ABSTRACT**

In the conducted work and researches possibility of application of thermodynamics equilibrium is examined to some non-equilibrium processes, to flowings, in area of «low» temperatures of the high temperature energy power settings, where, as is generally known, all shutting out, which are accepted for a high temperature area, «work». The got results are compared to present experimental information. The analysis of results is given by a positive result on some thermophysical properties.

**KEYWORDS:** local thermodynamics equilibrium, composition, non-equilibrium state of the system, heat conductivity, model of co-operation between molecules of Lennard-Jones.

Для термически изолированных систем в случае бесконечно больших скоростей обратимых химических реакций диссоциации и рекомбинации, когда время пребывания продуктов сгорания в реакционной зоне велико для определения состава в камерах сгорания энергоустановок, используют приближение химического равновесия. Для химически равновесного газа характерно отсутствие градиентов температуры, концентраций, скорости. Но при определении параметров процессов переноса (например, теплопроводности) предполагается наличие таких градиентов, которые должны вызывать нарушение химического равновесия даже для стационарных условий! В таком случае, если не рассматривать больших градиентов и турбулентные пульсации потоков, то возможно использование понятия о локальном термодинамическом равновесии (ЛТР). Рассмотрим ближе это понятие.

При наличии постоянного по времени градиента, например, температуры, устанавливается стационарное распределение температур в рабочем объеме, обусловленное источником и стоком тепла, связанное с теплопроводностью (как молекулярной, так и радиационной). Если на длине  $L$ , составляющей несколько длин свободного пробега  $l$ , изменение температуры ( $\Delta T$ ) мало по сравнению со средней температурой  $\bar{T}$  на участке  $L$ , то можно считать, что высокотемпературный газ находится в состоянии ЛТР. Реальное распределение температуры  $T$  можно аппроксимировать ступенчатой функцией и для каждого участка рассматривать термодинамические функции при  $T = \bar{T}$ , которые необходимы, в частности, для расчета константы равновесия при определении состава. В диссоциированном газе выделение тепла в реакциях рекомбинации при понижении температуры будет

способствовать, как и молекулярная теплопроводность, уменьшению первоначально возникшего градиента температуры, что делает допущение о ЛТР более реалистичным.

Представление о ЛТР введено для распространения методов классической термодинамики на неравновесные процессы. Время релаксации растет с увеличением размеров системы, а малые части приходят в состояние равновесия раньше, чем устанавливается равновесие между этими частями.

В общем случае критериями допущения о равновесии в высокотемпературном газе при наличии процессов переноса может служить неравенство вида

$$l_A |\text{grad } A| / A \ll 1, \quad (1)$$

где  $A$  – величина, изменение которой определяет скорость процесса переноса, вносящего наибольший вклад в нарушение равновесия (в рассматриваемом случае неизотермичного нагретого газа – это температура);  $l_A$  – свободный пробег частицы, относящийся к данному процессу.

Смысл неравенства (1) – на расстоянии  $l_A$  соответствующий параметр  $A$  (температура, концентрация, импульс) претерпевает малое отклонение от равновесного состояния.

Поскольку в неравенстве (1)  $\text{grad } A$  – расчетная величина, то для качественной оценки можно также использовать временной  $\tau_p$  и пространственный масштабы установления равновесного состояния:

$$\tau_p \sim (CQ \cdot v)^{-1} \ll \tau, \quad (2)$$

$$l_p \sim (CQ)^{-1} \ll l, \quad (3)$$

где  $C$  – концентрация (число частиц в единице объема) реагирующих частиц газовой смеси,  $Q$  – эффективное сечение реакций,  $\tau_p$  и  $l_p$  – характерное время изменения параметров и размер химического реактора (камеры сгорания).

В качестве объекта для исследования выберем высокотемпературную энергоустановку, для камеры сгорания которой характерны следующие параметры время  $\tau \sim 10^{-3}$  с, температура  $T = 3500$  К, давление  $p = 10$  МПа, молекулярная масса смеси  $m = 25$  кг/кмоль. Концентрация составляет  $C = 73,389 \cdot 10^{26} p(\text{физ. атм.})/T = 2,1 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ , а средняя арифметическая скорость теплового движения частиц равна  $v = \sqrt{8kT/(\pi m)} = 1722$  м/с, где  $k$  – постоянная Больцмана,  $m$  – масса частицы.

Для модели молекул в виде твердых непроницаемых сфер и в предположении о максвелловской функции распределения частиц по скоростям и уровням внутреннего возбуждения эффективное сечение реакции  $Q$  можно оценить по следующей зависимости:

$$Q = \begin{cases} 0, & \text{если } E < E_n, \\ \frac{\pi d^2}{4} \left(1 - \frac{E_n}{E}\right), & \text{если } E \geq E_n, \end{cases} \quad (4)$$

где  $E_n$  – пороговое значение энергии реакции,  $E$  – энергия хаотического движения частиц.

В соответствии с (4) диаметр молекулы  $d \sim \sigma$ , где  $\sigma$  – параметр потенциала межмолекулярного взаимодействия, значения  $Q$  составят величины  $Q \sim 10^{-19} \dots 10^{-20} \text{ м}^2$ . С учетом представленных здесь величин получим  $\tau_p \sim 10^{-9}$  с, а  $l_p \sim 10^{-5} \dots 10^{-6}$  м. Это говорит о том, что в областях камер сгорания, где степень диссоциации продуктов сгорания велика, условия установления равновесного состояния выполняются с большим запасом! При контакте диссоциированного газа с относительно холодной стенкой ( $\sim 1000$  К) в пограничном слое возникают существенные градиенты температуры и концентраций. В отсутствие пристеночного слоя с пониженной температурой, величина удельного теплового потока может достигать значений  $q \sim 10^8$  Вт/м<sup>2</sup>. При температуре диссоциированного газа  $T = 3500$  К коэффициент теплопроводности составляет  $\lambda \sim 1$  Вт/(м·К) [3]. При данных параметрах толщина теплового пограничного слоя будет иметь порядок величины  $\delta \sim \lambda \cdot \Delta T / q \sim 10^{-5}$  м.

Предположим, что толщины теплового и концентрационного пограничных слоев соизмеримы, тогда толщина теплового пограничного слоя  $\delta$  будет примерно того же порядка, что и длина «пробега» рекомбинации  $l_p$ .

Поэтому в пристеночной области камеры сгорания продукты сгорания будут представлять собой неравновесную и неидеальную (в смысле уравнения состояния) смесь газов, и условия локального термодинамического равновесия здесь точно не будут соблюдаться!

Другой причиной возникновения неравновесного состояния в диссоциированных газах может быть выход излучения. Однако для условий камер высокотемпературных энергоустановок при отсутствии конденсированных частиц в продуктах сгорания доля радиационного теплового потока относительно невелика, а само излучение практически «заперто» в камере сгорания и, соответственно, не может существенно нарушать условия ЛТР.

Для равновесного состояния среды для разных точек термодинамической системы характерно отсутствие различий в значениях температур, т.е. градиенты температуры  $\text{grad } T$  и концентраций компонентов равны нулю, следовательно,  $\text{grad } \varphi = 0$ , где  $\varphi$  – химический потенциал. Это, в частности, означает, что для каждого произвольно выбранного объема среды, содержащего продукты сгорания одного моля топлива, справедливо уравнение материального баланса (или сохранения вещества), отражающее равенство количества химических элементов в продуктах сгорания и в химической формуле условной молекулы топлива:

$$\sum_{j=1}^l a_{ij} n_j + n_i = b_{it} = \text{const}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, m, \quad (5)$$

где  $a_{ij}$  – число атомов  $i$ -го химического элемента в молекуле  $j$ ;  $b_{it}$  – число атомов  $i$ -го химического элемента в формуле условной молекулы топлива;  $n_i$ ,  $n_j$  – соответственно числа молей химического элемента (атома)  $i$  и молекулы  $j$ .

С другой стороны, для обратимых процессов переноса массы, энергии и т.д. (характерных для равновесного состояния среды) справедливо равенство нулю общего потока любого химического элемента  $i$  как в свободном (атомарном) состоянии, так и в составе различных молекул:

$$\sum_j a_{ij} \vec{W}_j + \vec{W}_i = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, m, \quad (6)$$

где  $\vec{W}_i$  и  $\vec{W}_j$  – соответственно диффузионные мольные потоки атомов  $i$  и молекул  $j$ , содержащих  $i$ -ый химический элемент. Равенство (6) справедливо для стационарного состояния среды при наличии градиента температур, при этом соблюдается ЛТР.

Равенство (5) используется при расчете равновесного состава продуктов сгорания химических топлив, а равенство (6) – при выводе составляющей коэффициента теплопроводности, учитывающей перенос энергии химических реакций. Основное различие между двумя равенствами (5) и (6) заключается в том, что в зависимости (5), в отличие от (6), не входят параметры потенциальных функций межмолекулярного взаимодействия. Отсюда и получение разных значений (одних и тех же веществ) частных производных состава по температуре при постоянном давлении, входящих в состав формул для вычисления коэффициента теплопроводности.

Было сделано предположение, что для получения взаимосогласованных результатов при использовании равенств (5) и (6) необходимо при определении равновесного состава пользоваться уравнениями состояния реальных газов, включающими одни и те же параметры межмолекулярного взаимодействия. Таким уравнением состояния является уравнение в вириальной форме, которое для случая  $v, T = \text{const}$  записывается в виде

$$pv / (R_0 T) = 1 + B(T)\rho + C(T)\rho^2 + D(T)\rho^3 + \dots, \quad (7)$$

для случая  $p, T = \text{const}$  записывается в виде

$$pv / (R_0 T) = 1 + B\rho + (C - B^2)\rho^2 + (D - 3BC + 2B^3)\rho^3 + \dots, \quad (8)$$

где  $B, C, D$  – соответственно второй, третий, четвертый вириальные коэффициенты;  $\rho$  – плотность газовой смеси [1].

Область применения вириального разложения определяется сходимостью ряда. При высоких температурах использование вириального уравнения ограничивается областью начала ионизации газа. В критической точке вириальное разложение расходится. Ниже критической температуры сходимость ряда сохраняется вплоть до плотности насыщенного пара. При использовании вириального уравнения следует учитывать, что число членов в нем бесконечно, но на практике используют разложения с конечным числом членов и коэффициенты такого полинома могут отличаться от вириальных коэффициентов. Разница между вторым вириальным коэффициентом и вторым коэффициентом полинома низкого порядка обычно невелика, т.к. второй вириальный коэффициент является определяющим из чисел ряда. Поэтому для условий камер сгорания энергоустановок вполне можно ограничиться использованием уравнения состояния, включающего только второй вириальный коэффициент.

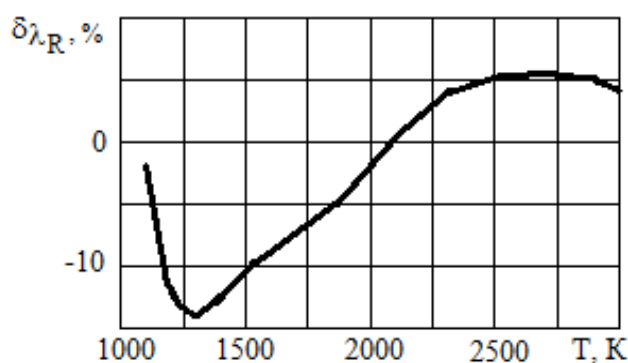


Рис. 1. Отклонения, полученные при вычислении составляющей коэффициента теплопроводности реагирующей смеси  $\lambda_R$ , найденное для смеси реальных газов по отношению к  $\lambda_R$  идеально газовой смеси: двухкомпонентное жидкое топливо – несимметричный диметилгидразин (НДМГ) + азотный тетраксид (АТ), коэффициент избытка окислителя  $b=0,9$ .

Проведенные в работе [2] исследования по учету влияния межмолекулярного взаимодействия на термодинамические параметры продуктов сгорания показали, что заметные отклонения (до 15...20 %) в свойствах продуктов сгорания химических топлив от соответствующих значений для идеально-газового состояния характерны для теплоемкости, скорости звука, термических коэффициентов и теплопроводности. Уровень температур, где влияние межмолекулярного взаимодействия наиболее ощутимо, лежит ниже 1800 К. Это говорит о том, что в данной области температур наиболее выражены реакции диссоциации и рекомбинации.

В данной работе при исследовании термодинамических и теплофизических свойств высокотемпературных процессов рассматриваются центральные области химических реакций (камер сгорания) энергоустановок.

Максимальное отклонение на рис. 1 ~14 % характерно для диапазона температур ~1200...1300К. Такое отклонение  $\lambda_R$  в данном диапазоне температур дает, в свою очередь, отклонение по  $\lambda \sim 0,8$  %. Следовательно, влияние параметров межмолекулярного взаимодействия очевидно.

На рис. 2 проведено сравнение результатов расчета коэффициента эффективной теплопроводности с его экспериментальными данными [3]. Несмотря на то, что разложение тетраоксида диазота – процесс неравновесный, а расчет проводился в предположении о равновесном протекании реакций, эксперимент и расчет качественно хорошо согласуются между собой. Характер полученных кривых соответствует экспериментальным. Из рисунков видно, что расчетные данные лежат несколько выше экспериментальных. Максимальное отличие расчетного коэффициента теплопроводности и полученного путем проведения эксперимента для давления  $p \sim 1,03$  МПа и  $p \sim 0,48$  МПа составляет не более ~ 8...10 %.

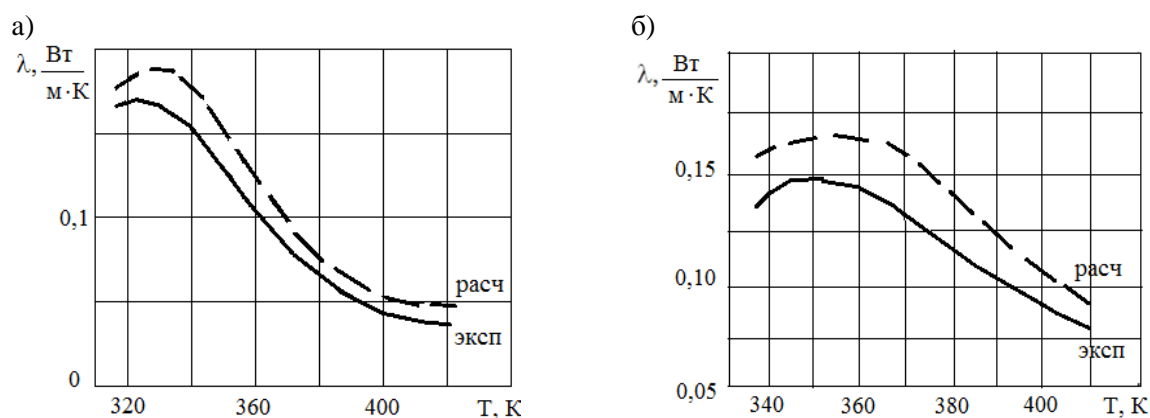


Рис. 2. Зависимость коэффициента эффективной теплопроводности от температуры при заданном давлении: а) при  $p=0,103 \text{ МПа}$ , б) при  $p=0,48 \text{ МПа}$

Полученные максимальные отклонения могут быть обусловлены многими факторами:

- использование для неравновесного процесса – разложения четырехоксида азота;
- методики расчета параметров и свойств равновесной смеси;
- ошибка проведения эксперимента, лежащая в диапазоне от 4 до 8 % [3].

**Вывод:** удовлетворительный результат тестирования, полученный при сравнении с экспериментальными значениями эффективной теплопроводности, разложения тетраоксида диазота при низких температурах и давлениях, дает основание для утверждения о возможности применения локального термодинамического равновесия к некоторым неравновесным процессам в энергоустановках с учетом допущений, описанных выше.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. /Справочник. В 10 т., т. 4. / Под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР-ВИНИТИ, 1972. – 527 с.
2. Алемасов В.Е., Дрегалин А.Ф., Черенков А.С. Основы теории физико-химических процессов в тепловых двигателях и энергетических установках. – М.: Химия, 2000. – 520 с.
3. Физико-химические и теплофизические свойства химически реагирующей системы  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$ . / Под ред. В.Б. Нестеренко. – Минск: «Наука и техника», 1976. – 344 с.

## REFERENCES

1. Thermodynamics and thermophysical properties of products of combustion. /Reference book. In 10 v., v. 4. / Under the editorship of prof. V.P. Glushko. – M.: AN SSSR-VINITI, 1972. – 527 p.
2. Alemasov V.E., Dregalin A.F., Cherenkov A.S. Bases of theory of physical and chemical processes in heat-engines and power settings. – M.: Chimiya, 2000. – 520 p.
3. Physical and chemical and thermophysical properties of the chemically reactive system  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$ . / Under the editorship of prof. V.B. Nesterenko. – Minsk: «Nauka and technika», 1976. – 344 p.