

## **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МЕТОДОЛОГИИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ЯДЕР ПЕРЕНОСА В МНОГОФАЗНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ С ХИМИЧЕСКИМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ**

Один из принципиальных аспектов проблемы расчета интенсивности потоков тепла и массы в сложных реакционно-диффузионных системах связан с тем, что применение закона действующих масс становится в этом случае неправомерным и нужно использовать условия равновесия в общем виде, т.е. [1]

$$\sum v_i \mu_i = 0, \quad (1)$$

где  $v_i$  – стехиометрические коэффициенты;  $\mu_i$  – химические потенциалы компонентов реакций.

Для учета термодинамической неравновесности в потоках реагирующих сред расчет химических потенциалов в этом случае необходимо производить на основе соотношений [1]

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j, Z}, \quad (2)$$

где  $G$  – потенциал Гиббса.

Описание интенсивных режимов, характерных для быстропротекающих и высокоградиентных процессов, требует использования обобщенных уравнений переноса.

При этом возникают трудности определения коэффициентов переноса, обусловленные нелокальностью зависимости между движущими силами и потоками, и задача заключается в выводе нелокальных и запаздывающих соотношений, устанавливающих связь между потоками и термодинамическими силами.

Пространственная нелокальность может быть обусловлена особенностями взаимодействия структурных элементов среды, а запаздывание связано с конечной скоростью распространения возмущений в среде и с конечной скоростью взаимодействия элементов среды.

Общая структура потока имеет следующий вид [2, 3]:

$$J_n(R, t) = J_n(R, t_0) + J_{n_0}(R, t) + \sum \iint dt_1 dR' N_{ni}(R, R', t, t_1) F_i(R', t), \quad (1)$$

где  $N_{ni}$  – релаксационные ядра переноса;  $F_i$  – термодинамические силы.

Перспективен расчет релаксационных ядер переноса с методами, использующими различные аппроксимации, основанные на информации о физическом механизме процессов. Тогда потоки можно определить следующим образом [4]:

$$J_1 = \int_0^t dt_1 N_1(R, t - t_1) \nabla v(R, t_1), \quad (2)$$

$$J_2 = \int_0^t dt_2 N_2(R, t - t_2) \nabla \beta(R, t_2). \quad (3)$$

В системах с химическими реакциями потоки можно определить следующим образом:

$$J_i = - \sum_{k=1}^n \int_0^t dt_1 N_{ik}(R, t - t_1) \nabla \left( \frac{v_k(R, t_1)}{T} \right) - \int_0^t dt_1 N_{iT}(R, t - t_1) \frac{\nabla T}{T^2}, \quad (4)$$

$$J_T = - \sum_{k=1}^n \int_0^t dt_2 N_{Tk}(R, t - t_2) \nabla \left( \frac{v_k}{T} \right) - \int_0^t dt_2 N_{TT}(R, t - t_2) \frac{\nabla T}{T^2}, \quad (5)$$

где суммирование ведется по всем компонентам.

Эти уравнения необходимо дополнить соотношением для химического сродства:

$$J_I = L_C \frac{MA}{T}, \quad (6)$$

где  $J_I$  – выделяемый в соответствии с принципом Кюри скалярный источник массы, обусловленный химическими реакциями;  $L_C$  – соответствующий коэффициент Онзагера;  $M = \sum_{i=1}^n M_i$  – суммарная молекулярная масса взаимодействующих компонентов;  $A = - \sum_{i=1}^n v_i s_i$  – суммарное химическое сродство;  $s_i$  – стехиометрические коэффициенты.

При выборе более сложных ядер переноса, учитывающих более тонкие свойства среды, получаем более сложные уравнения переноса. При этом можно применить такую же процедуру исключения потоков, как при выводе полученных выше уравнений [5].

Для учета перекрестные эффекты, уравнения для релаксационных ядер переноса тепла и массы записываются в сопряженной форме [5]:

$$\frac{\partial N_m}{\partial t} = -N_m \tau_m^{-1} + N_h \tau_x^{-1}, \quad (7)$$

$$\frac{\partial N_h}{\partial t} = N_m \tau_x^{-1} - N_h \tau_h^{-1}. \quad (8)$$

Здесь  $\tau_x$  может быть определено по аналогии со временем релаксации как время возмущения. Индексы  $m$  и  $h$  означают массу и тепло соответственно.

Будем искать решение этой системы в виде

$$N_m = C_1 \exp(\lambda t); \quad N_h = C_2 \exp(\lambda t). \quad (9)$$

Отсюда получаем характеристическое уравнение:

$$\lambda^2 + \left( \frac{1}{\tau_h} + \frac{1}{\tau_m} \right) \lambda + \left( \frac{1}{\tau_h \tau_m} - \frac{1}{\tau_x^2} \right) = 0. \quad (10)$$

Зададим начальные условия при решении системы в виде

$$N_m(t_0) = N_{m0}, \quad N_h(t_0) = N_{h0}. \quad (11)$$

При этих условиях решение системы уравнений выглядит следующим образом:

$$N_m = \frac{N_{m0}}{\lambda_2 - \lambda_1} \left[ \left( \lambda_2 + \frac{1}{\tau_m} \right) \exp(\lambda_1 s) - \left( \lambda_1 + \frac{1}{\tau_m} \right) \exp(\lambda_2 s) \right] + \frac{N_{h0}}{\tau_x (\lambda_1 - \lambda_2)} \times (\exp(\lambda_1 s) - \exp(\lambda_2 s)); \quad (12)$$

$$N_h = \frac{N_{h0}}{\lambda_2 - \lambda_1} \left[ \left( \lambda_2 + \frac{1}{\tau_h} \right) \exp(\lambda_1 s) - \left( \lambda_1 + \frac{1}{\tau_h} \right) \exp(\lambda_2 s) \right] + \frac{N_{m0}}{\tau_x (\lambda_1 - \lambda_2)} \times (\exp(\lambda_1 s) - \exp(\lambda_2 s));$$

$$-\left(\lambda_1 + \frac{1}{\tau_h}\right)\exp(\lambda_2 s) \Big] + \frac{N_{m0}}{\tau_x(\lambda_1 - \lambda_2)} \times$$

$$\times (\exp(\lambda_1 s) - \exp(\lambda_2 s)), \quad (13)$$

где  $s = t - t_0$ .

Полученные решения показывают, что первые слагаемые в уравнениях связаны с прямыми потоками, а вторые представляют собой потоки, связанные с перекрестными потоками.

Таким образом, можно определить характерные формы для прямых и перекрестных ядер переноса:

$$N_m^{dir} = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \left[ \left( \lambda_2 + \frac{1}{\tau_m} \right) \exp(\lambda_1 s) - \right.$$

$$\left. - \left( \lambda_1 + \frac{1}{\tau_m} \right) \exp(\lambda_2 s) \right], \quad (14)$$

$$N_h^{dir} = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \left[ \left( \lambda_2 + \frac{1}{\tau_h} \right) \exp(\lambda_1 s) - \right.$$

$$\left. - \left( \lambda_1 + \frac{1}{\tau_h} \right) \exp(\lambda_2 s) \right], \quad (15)$$

**Рис. 1.** Отношение времени нарастания возмущений в системах с перекрестными эффектами к характерному времени диффузионной релаксации.

1 -  $\alpha_2 = 0,1$ ; 2 -  $\alpha_2 = 0,2$ ;  
3 -  $\alpha_2 = 0,4$ ; 4 -  $\alpha_2 = 0,625$

$$N_\times = \frac{1}{\tau_x(\lambda_2 - \lambda_1)} (\exp(\lambda_2 s) - \exp(\lambda_1 s)). \quad (16)$$

Зависимость перекрестного ядра переноса от времени проходит через максимум. Это специфическое явление, обусловленное влиянием термодиффузии или эффекта Соре [5].

Для более подробного анализа введем безразмерные параметры, характеризующие соотношения времен релаксации прямых и перекрестных возмущений:

$$\alpha_1 = \frac{\tau_m}{\tau_h}; \quad \alpha_2 = \frac{\tau_m}{\tau_x}; \quad \alpha_2 = z\sqrt{\alpha_1}. \quad (17)$$

Отсюда получаем безразмерные характеристические показатели в виде:

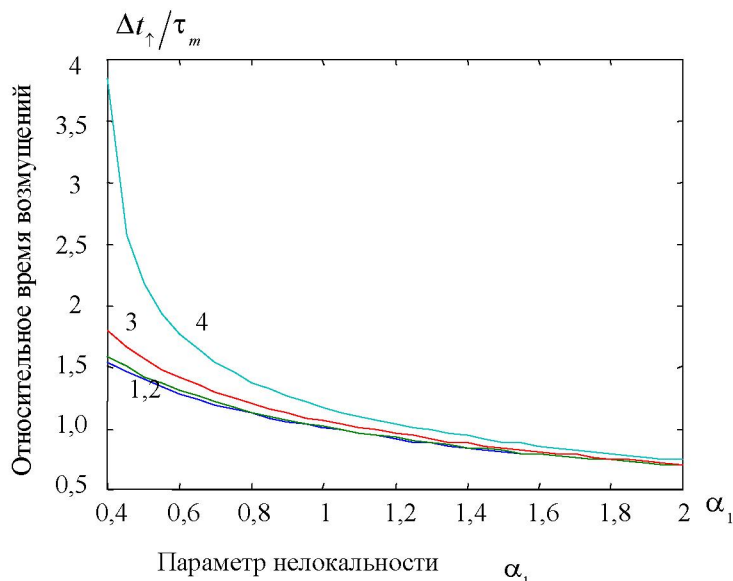
$$(\lambda_1 \tau_m) =$$

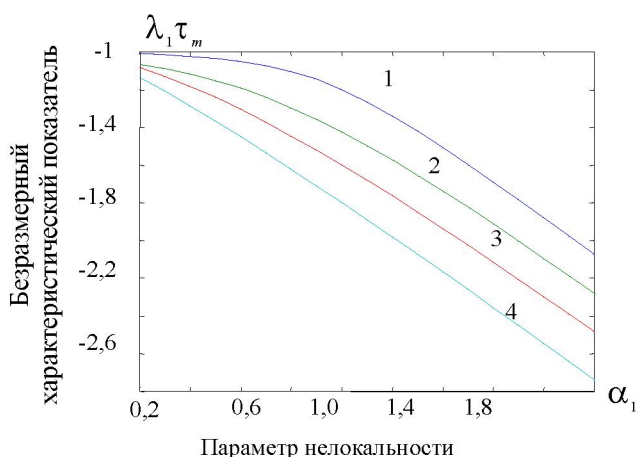
$$= -\frac{1}{2}(\alpha_1 + 1) - \frac{1}{2}\sqrt{(\alpha_1 - 1)^2 + 4z^2\alpha_1}, \quad (18)$$

$$(\lambda_2 \tau_m) =$$

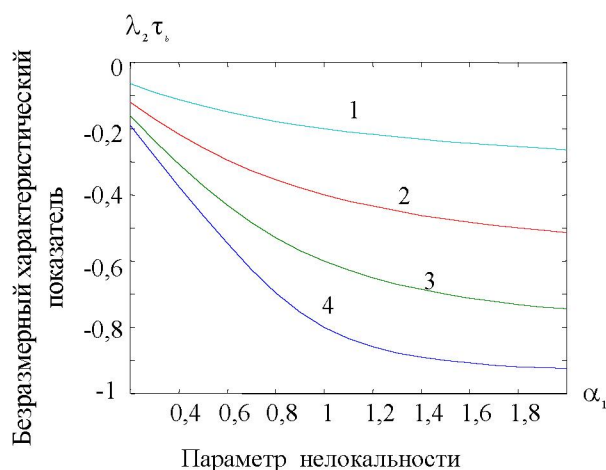
$$= -\frac{1}{2}(\alpha_1 + 1) + \frac{1}{2}\sqrt{(\alpha_1 - 1)^2 + 4z^2\alpha_1}. \quad (19)$$

На рис. 1 показаны некоторые результаты численного эксперимента по определению времени нарастания возмущения, обусловленного перекрестными эффектами типа термодиффузии и эффекта Соре.





**Рис. 2.** Зависимость безразмерного характеристического показателя  $\lambda_1 \tau_m$  от параметра  $\alpha_1$ .  
 1 –  $z = 0,2$ ; 2 –  $z = 0,4$ ; 3 –  $z = 0,6$ ; 4 –  $x = 0,8$



**Рис. 3.** Зависимость безразмерного характеристического показателя  $\lambda_2 \tau_m$  от параметра  $\alpha_1$

Из графиков видно, что с возрастанием времени перекрестной релаксации  $\tau_x$  период нарастания также становится более продолжительным.

На рис. 2 и 3 показаны результаты численного эксперимента по расчету безразмерных характеристических показателей, отнесенных ко времени диффузионной релаксации. Видно, что характеристический показатель  $\lambda_1 \tau_m$  быстро убывает с ростом параметра  $\alpha_1$ , т.е. с возрастанием времени диффузионной релаксации.

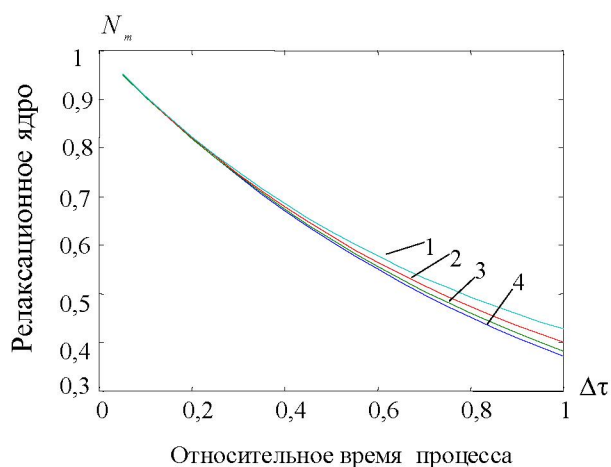
В то же время второй характеристический показатель с возрастанием времени диффузионной релаксации постепенно стабилизируется. Это обстоятельство и приводит к характерной немо-

нотонности релаксационного профиля возмущений температурного и концентрационного полей.

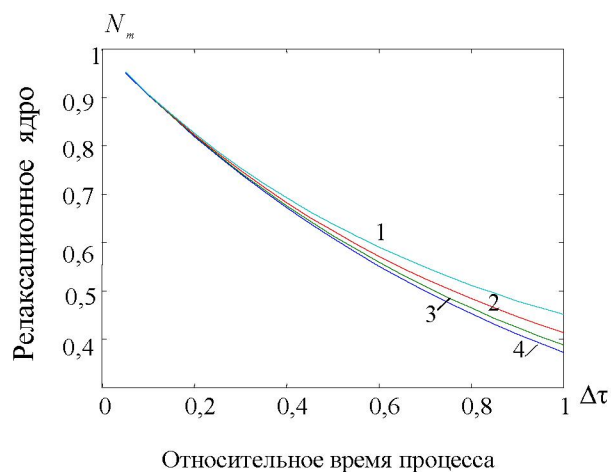
Был проведен также специальный численный эксперимент по расчету прямых и перекрестных компонент релаксационных ядер переноса.

На рис. 4 показана зависимость прямого диффузионного релаксационного ядра переноса от безразмерного времени  $\Delta\tau = \frac{t-t_0}{\tau_m}$  при значении параметра  $\alpha_1 = 0,4$  и различных параметрах  $z$ , на рис. 5 – аналогичные зависимости при  $\alpha_1 = 0,6$ .

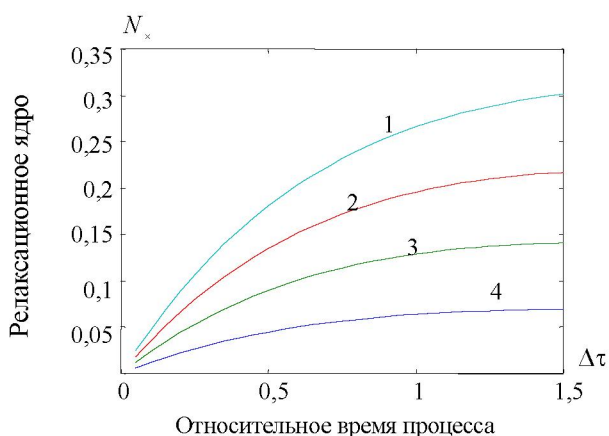
на рис. 5 – аналогичные зависимости при  $\alpha_1 = 0,6$ .



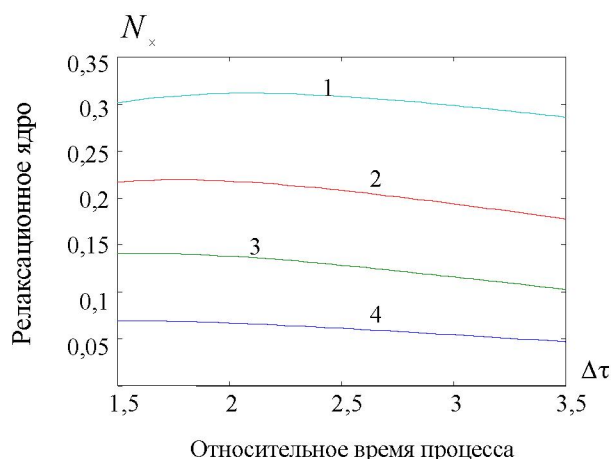
**Рис. 4.** Характерные временные зависимости прямого диффузионного релаксационного ядра переноса –  $\alpha_1 = 0,4$ .  
 1 –  $z = 0,2$ ; 2 –  $z = 0,4$ ; 3 –  $z = 0,6$ ; 4 –  $x = 0,8$



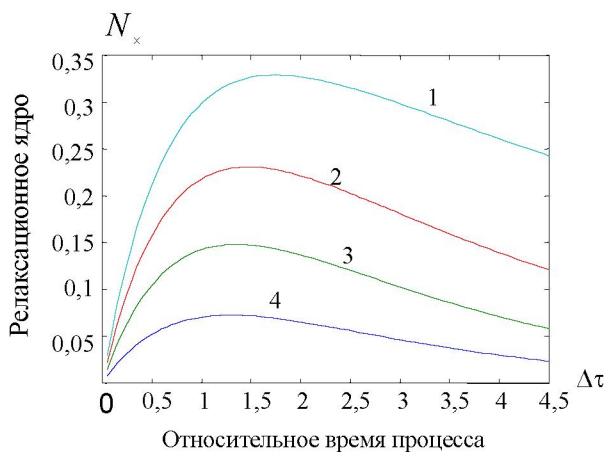
**Рис. 5.** Характерные временные зависимости прямого диффузионного релаксационного ядра переноса –  $\alpha_1 = 0,6$ .  
 1 –  $z = 0,2$ ; 2 –  $z = 0,4$ ; 3 –  $z = 0,6$ ; 4 –  $x = 0,8$



**Рис. 6.** Начальный участок развития перекрестного релаксационного возмущения –  $\alpha_1 = 0,4$ .  
 1 –  $z = 0,2$ ; 2 –  $z = 0,4$ ; 3 –  $z = 0,6$ ; 4 –  $x = 0,8$



**Рис. 7.** Критический участок развития перекрестного релаксационного возмущения –  $\alpha_1 = 0,4$ .  
 1 –  $z = 0,2$ ; 2 –  $z = 0,4$ ; 3 –  $z = 0,6$ ; 4 –  $x = 0,8$



**Рис. 8.** Развитие перекрестного релаксационного возмущения –  $\alpha_1 = 0,6$ .  
 1 –  $z = 0,2$ ; 2 –  $z = 0,4$ ; 3 –  $z = 0,6$ ; 4 –  $x = 0,8$

На рис. 6–8 представлены некоторые результаты расчетов компонент релаксационных ядер. На рис. 6 показан начальный участок возникновения и возрастания возмущения температурного или концентрационного поля, обусловленный влиянием термодиффузии или эффекта Соре при  $\alpha_1 = 0,4$  и различных значениях параметра  $z$ .

Таким образом, методика релаксационных ядер обладает большими возможностями в описании разнообразных аспектов процессов переноса тепла и массы в неравновесных физико-химических системах. При этом удается получить расчетные соотношения для интенсивности потоков тепла и массы в многокомпонентных системах с использованием минимальной эмпи-

рической информации. Описанные в работе методы особенно перспективны в инженерных расчетах быстропротекающих процессов современных химических технологий [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев Б.В. Математическая кинетика реагирующих газов. М., 1982. С. 420.
2. Муратов А.С., Мырзахметова Б.Ш. Новые подходы к моделированию процессов тепло- и массопереноса в неравновесных физико-химических системах // Труды международной конференции «Вычислительные технологии и математическое моделирование в науке, технике и образовании». Алматы, 2002. Ч. 3. С. 285-289.
3. Муратов А.С., Мырзахметова Б.Ш., Балабеков О.С. Нелинейные модели релаксационных ядер переноса на основе приближения Пригожина в системах с термодиффузией // Известия НАН РК. Сер. хим. 2003. №3. С. 103-108.
4. Муратов А.С., Мырзахметова Б.Ш., Балабеков О.С. Особенности вывода нелокальных уравнений переноса в нелинейных средах // Вестник НАН РК. 2003. №5. С. 89-92.
5. Brener A.M., Muratov A.S., Tashimov L. Non-linear model of time dependent relaxation cores for the systems with cross transfer effects. Proceedings of the Advan. Comp. Methods in Heat Transfer, VIII, Lisbon. P. 321-332, 2004.

Резюме

Жылдам технологиялық процесті химиялық аппараттардағы жылу және масса тасымалдауға қатысты релаксациялық ядро алмасу әдістемесін пайдаланудың термодинамикалық негіздемесі көрсетілген.

Summary

The thermodynamic grounds of the relaxation transfer cores methodology applied to describing heat and mass transfer in the chemical apparatuses with high rate technological processes have been submitted.

УДК 661.631

Поступила 3.07.06г.