

В. П. Руднев, М. В. Иванова, П. В. Руднева

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ РАБОЧЕЙ СРЕДЫ В ЗАКРЫТОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

V. P. Rudnev, M. V. Ivanova, P. V. Rudneva

PHASE TRANSFORMATIONS OF A WORKING ENVIRONMENT IN A CLOSED THERMODYNAMIC SYSTEM

В технологических процессах рабочее вещество обменивается теплотой и подвергается воздействию окружающей среды. Дифференциал энтальпии рабочего вещества зависит от температуры и одной из долей компонент вещества. В тройной точке теплоты агрегатного превращения жидкости, твердого, газообразного вещества составляет алгебраическую сумму. Процесс массообмена сопряженный. Один процесс равен сумме двух других сопряженных. Это выражение получается из условий кругового изотермического процесса. Согласно самой простой схеме реального вещества, каждая компонента имеет свою тройную точку. Тройные точки компонент смеси находятся на температурной шкале вразброс. Для каждого уровня температуры в процессе агрегатного превращения участвуют определенные фракции компонент. На основании изложенного уравнение сохранения энергии может быть выражено параметрами – температурой и любой долей фазы. Расчет доли фазы многокомпонентного рабочего вещества в зависимости от температуры имеет практическое значение в технологическом процессе.

Ключевые слова: закрытая термодинамическая система, многокомпонентное рабочее вещество, фазовые превращения.

The working substance exchanges warmth and is exposed to environment influence in technological processes. The differential of enthalpy of the working substance depends on temperature and one of shares of a substance component. In a triple point of warmth of aggregate transformation of liquid, firm, gaseous substances make the algebraic sum. The process of mass transfer is a conjugate process. One process is equal to the sum of two other conjugate processes. This expression is due to conditions of a circular isothermal process. According to the simplest scheme of a real substance – every component has its own triple point. Triple points of a component mixture are randomly situated on a temperature scale. Certain fractions of components participate for each level of temperature in the process of aggregate transformation. Thus, the equation of energy conservation can be expressed by parameters – temperature and any share of a phase. The calculation of a share of a phase of multicomponent working substance depending on temperature has a practical value in a technological process.

Key words: closed thermodynamic system, multicomponent working substance, phase transformation.

В технологических процессах рабочая среда обменивается теплотой dq и подвергается воздействию окружающей среды vdP . В элементе неоднородной рабочей среды баланс энергии закрытой системы представим наиболее простым выражением, где дифференциал энтальпии рабочей среды dh запишем через переменные – температуру T и одну из долей компонент, обозначив последнюю x .

$$\frac{dq}{dT} = \frac{dh}{dT} - v \frac{dP}{dT}; \quad (1)$$

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_x dT + \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right)_T \cdot dx. \quad (2)$$

В закрытой системе производная $\left(\frac{\partial h}{\partial x} \right)_T$ может быть представлена тремя выражениями, в зависимости от того, какая величина была выбрана независимой переменной, т. е. степенью полноты фазового превращения x_α , x_γ или x_β , т. е. величинами долей фаз (доли связаны $x = \sum_{\phi} x_{\phi}$, для закрытой системы $x = 1$).

Величина массообмена не зависит от выбора независимой переменной. Обратим внимание на то, что процесс массообмена сопряженный.

Между теплотой испарения жидкости r_{12} , теплотой испарения твердого вещества r_{31} и теплотой плавления r_{32} в тройной точке существует следующая зависимость [1]:

$$r_{32} = r_{31} - r_{12}.$$

Это выражение получается непосредственно из условия равенства нулю работы, а следовательно, и количества полученной теплоты при круговом изотермическом процессе.

Если ориентироваться на индексацию, то энергия процессов застывания $r_{\alpha\beta j} \left(\frac{\partial x_{\alpha j}}{\partial x_{\gamma j}} \right) dx_{\gamma j}$ и кристаллизации $r_{\gamma\beta} dx_{\gamma j}$ приравнивается к энергии процесса сублимации среды $r_{\beta\gamma} dx_{\beta j}$. Этот процесс идет как релаксация против двух других сопряженных. Так как рассматриваемая система трехфазная и многокомпонентная, то, согласно самой простой схеме реального вещества, каждая компонента имеет свою тройную точку. Тройные точки компонент смеси находятся на температурной шкале вразброс. Для каждого уровня температуры в процессе агрегатного превращения участвуют определенные фракции компонент. Скрытая теплота фазового превращения между фазами выражена величинами показателей компонент:

$$r_{\gamma\beta} = \sum_j r_{\gamma\beta j}; \quad r_{\alpha\gamma} = \sum_j r_{\alpha\gamma j}; \quad r_{\gamma\alpha} = \sum_j r_{\gamma\alpha j}.$$

Рассмотрим агрегатные превращения в трехфазной многокомпонентной системе с позиций равновесия химических потенциалов.

Получаем для трех контактирующих фаз соотношения, являющиеся уравнениями Клайперона – Клаузиуса. Потенциальная работа $v \frac{dP}{dT}$, приходящаяся на один градус в уравнении энергии, выражается данными соотношениями.

Удельный объем рабочей среды $v = \sum_{\phi} x_{\phi} v_{\phi}$, учитывая, что система закрытая и доли фаз связаны $x_{\alpha} + x_{\beta} + x_{\gamma} = x$, для закрытой системы $x = 1$, выразим тремя соотношениями, где в каждой строке соответственно исключена одна из переменных – x_{α} , x_{β} или x_{γ} . Таким образом, в системе могут совершаться сопряженные агрегатные превращения, каждое описывается парой долей.

Например, первая строка – x_{γ} , x_{β} ; вторая строка – x_{γ} , x_{α} , а третья строка – x_{α} , x_{β} . Процесс агрегатного превращения оценивается по величине объемов фаз в изотермическом процессе. Понимается, что этот процесс либо несопряженный или это два сопряженных процесса. Деление по названным признакам получается условным.

На основании изложенного выше запишем производную энтальпии, где в качестве независимой переменной принята доля газообразной фазы x_{γ} или жидкой x_{α} . В уравнении сохранения (1) величину потенциальной энергии выразим произведением удельного объема и производной давления от температуры согласно закону Клайперона – Клаузиуса. Уравнение (1) может быть записано в трех вариантах. Воспользуемся одним из трех:

$$a = \frac{dx_{\gamma}}{dT} \pm b \frac{x_{\gamma}}{T}, \quad (3)$$

где $a = \left[\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_{x_{\gamma}} - \left(\frac{dq}{dT} \right)_x \right] \frac{1}{r_{\gamma\alpha}}$; $b = \frac{v}{v - v_{\alpha}}$ – постоянные величины; v – удельный объем рабочей среды системы. В случае $v_{\beta} \approx v_{\alpha}$ величины $x_{\alpha}(v_{\alpha} - v_{\beta})$ и $x_{\beta}(v_{\beta} - v_{\alpha})$ равны нулю.

Если пренебречь величиной произведения $x_{\beta}(v_{\beta} - v_{\gamma})$, можно получить аналогично предыдущим $\frac{v}{v - v_{\alpha}}$ и $\frac{v}{v - v_{\beta}}$ величину коэффициента $\frac{v}{v - v_{\gamma}}$. Изменением величины коэффициента

в пределах изменения независимой переменной пренебрегаем в расчетах и оперируем средней постоянной.

Частная производная энтальпии по температуре при постоянной доле x_γ представляется составляющими: теплоемкостью при постоянном давлении и членом, учитывающим дросселирование элемента рабочей среды.

Производная от потока тепла по температуре, в случае известных граничных условий – долей и значений температуры фаз рабочей среды, вычисляется по формулам (4). Данная величина далее характеризует процесс как средняя теплоемкость, учитывающая внешний и внутренний теплообмен, теплоемкость при постоянном давлении, дросселирование, фазовые превращения рабочей среды.

Интегралы уравнения (3) для кривой давления выпуклой $\frac{dP}{dT} > 0$ и вогнутой $\frac{dP}{dT} < 0$ записываются в следующем виде:

$$\frac{dP}{dT} > 0, x_\gamma = x_{\gamma 0} \left(\frac{T}{T_1} \right) + \frac{a}{b-1} T \left[1 - \left(\frac{T}{T_1} \right)^{b-1} \right]; \quad (4)$$

$$\frac{dP}{dT} < 0, x_\gamma = x_{\gamma 0} \left(\frac{T_1}{T} \right) + \frac{a}{b+1} T \left[1 - \left(\frac{T_1}{T} \right)^{b+1} \right],$$

где $x_\gamma, x_{\gamma 0}$ – доли газообразной фазы в конце и начале интервала изменения агрегатного состояния трехфазной многокомпонентной среды соответственно при текущей температуре T и начальной температуре T_1 .

Газожидкостные или газожидкостные с твердыми взвесями рабочие среды характерны для теплоэнергетики, морских и химических технологий: емкости, котлы, трубопроводы, осуществляющие процессы с неоднородными рабочими средами типичны для названных отраслей промышленности.

По данным формулам рассчитаны доли фаз и сопоставлены с экспериментальными наблюдениями. Решения (4) имеют практическое значение в процессах химической технологии различных отраслей промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вукалович М. П., Новиков И. И. Термодинамика. – М.: Машиностроение, 1972. – 672 с.

Статья поступила в редакцию 4.06.2011

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ругнев Виталий Петрович – Астраханский государственный технический университет; г-р техн. наук, профессор; профессор кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа»; тел.: 8 (8512) 614-250.

Rudnev Vitaliy Petrovich – Astrakhan State Technical University; Doctor of Technical Science, Professor; Professor of the Department "Chemical Technology of Oil and Gas Processing"; tel. 8 (8512) 614-196.

Иванова Мария Витальевна – Астраханский государственный технический университет; ассистент кафедры «Безопасность жизнедеятельности и гидромеханика»; тел.: 8 (8512) 614-441.

Ivanova Maria Vitaliyevna – Astrakhan State Technical University; Assistant of the Department "Life Security and Hydromechanics"; tel. 8(8512) 614-441.

Ругнева Полина Витальевна – Астраханский государственный технический университет; аспирант кафедры «Теплоэнергетика»; тел.: 8 (8512) 614-282.

Rudneva Polina Vitaliyevna – Astrakhan State Technical University; Postgraduate Student of the Department "Heat-and-Power Engineering"; tel. 8 (8512) 614-282.