

**МЕТОДЫ МЕХАНИКИ СПЛОШНОЙ СРЕДЫ
ДЛЯ ОПИСАНИЯ МНОГОФАЗНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
СМЕСЕЙ С ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ И ПРОЦЕССАМИ
ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОСА**

И. Н. Дорохов, В. В. Кафаров, Р. И. Нигматулин

(Москва)

Получены уравнения механики многокомпонентной двухфазной сжимаемой дисперсной смеси, в которой протекают процессы тепло- и массопереноса совместно с химическими реакциями. Проанализированы межфазные энергетические переходы, в частности при переходе компонент из одной фазы в другую. Рассмотрены вопросы учета неидеальности фаз и условий термодинамического равновесия. Получено явное выражение для диссипативной функции, выполнен анализ линейных феноменологических соотношений и вскрыты особенности структуры прямых и перекрестных эффектов, развивающихся в системе.

Состояние исследований по механике гетерогенных смесей отражено в обзоре [1]. Здесь лишь отметим, что впервые замкнутая система уравнений для описания смеси сжимаемых фаз была сформулирована Х. А. Рахматулиным [2]. Эта система включала уравнения масс и импульсов фаз и уравнения для общего давления, при этом предложена схема силового взаимодействия между фазами, свойственная именно многофазной, а не многокомпонентной смеси. Эти представления были развиты [3] применительно к насыщенной пористой среде, состоящей из смеси двух сжимаемых фаз без фазовых переходов; в частности, предложена схема описания обмена энергией между фазами и термодинамические уравнения.

В работе [4] рассмотрена система гидромеханических уравнений для двухфазной однокомпонентной дисперсной смеси сжимаемых фаз, в которой происходят фазовые превращения, осложняющие межфазный обмен энергией и импульсом. Позднее эта модель была дополнена учетом поверхностных эффектов и мелкомасштабных течений около включений [5].

Уравнения баланса массы, импульса и энергии составляющих в многоскоростном виде формулировались в работах [6-10]. В ряде исследований этого плана нет четкого разделения смесей на гомогенные и гетерогенные [1] и весь анализ сводится лишь к анализу уравнений сохранения составляющих.

Следует иметь в виду, что для гомогенной смеси нет необходимости разделения уравнений импульсов и энергий по компонентам. Такое разделение (а следовательно, и задание обмена импульсом и энергией) необходимо делать лишь по фазам, т. е. в случае гетерогенной смеси, в которой, помимо прочих условий, надо учитывать доли объема и межфазной поверхности смеси, занятые каждой фазой [1] (такой проблемы при описании гомогенных смесей нет). Важной проблемой при описании гетерогенной смеси является определение правильной структуры членов, отражающих межфазное взаимодействие, происходящее на межфазных поверхностях.

1. Основные допущения. Рассмотрим двухфазную n -компонентную среду, когда внутри каждой фазы протекают химические реакции, а между фазами происходят фазовые переходы. В качестве основного допущения примем, что фазы представляют гомогенные смеси (растворы, смеси газов),

а расстояния, на которых параметры течения меняются существенно (вне поверхностей разрыва), много больше характерных неоднородностей или включений (капель, пузырей, частиц), определяющих фазовую структуру смеси. Это позволяет описывать поведение такой смеси с помощью взаимопроницающих континуумов [1,4].

Пусть ρ_{ik}° — усредненная по объему, занимаемому i -й фазой ($i = 1, 2$) плотность k -го компонента ($k = 1, 2, \dots, n$) в i -й фазе. Тогда

$$\sum_{k=1}^n \rho_{ik}^\circ = \rho_i^\circ, \quad \rho_i = \alpha_i \rho_i^\circ, \quad \sum_{i=1}^2 \alpha_i = 1 \quad (\alpha_i \geq 0), \quad \rho = \rho_1 + \rho_2$$

Здесь ρ_i° , ρ_i — истинная и средняя плотность i -й фазы, α_i — объемное содержание i -й фазы, ρ — плотность смеси.

Под скоростью фазы будем понимать ее среднемассовую по компонентам, содержащимся в данной фазе, скорость

$$v_i = \frac{1}{\rho_i} \sum_{k=1}^n v_{ik} \rho_{ik}$$

где v_{ik} — скорость k -го компонента в i -й фазе.

Примем гипотезу локального равновесия в пределах каждой из фаз, что позволяет ввести для каждой из них свою температуру T_i , внутреннюю энергию u_i , энтропию s_i , энтальпию i_i , давление p_i и другие термодинамические функции.

Многокомпонентность фаз приводит к тому, что термодинамические функции каждой из фаз зависят не только от температуры фазы T_i , ее плотности ρ_i° , но и от состава фазы $c_{i1}, c_{i2}, \dots, c_{in}$ ($c_{ik} = \rho_{ik} / \rho_i$).

Будем рассматривать смесь сжимаемых фаз, в каждой из которых отсутствуют эффекты прочности. Первую фазу будем считать несущей, вторая фаза присутствует в виде дискретных, одинакового размера включений (капель, пузырей, частиц), механическими непосредственными взаимодействиями между которыми можно пренебречь. Тогда $\alpha_2 = \eta m a^3$, где η — коэффициент формы частиц, m — число частиц в единице объема смеси, подчиняющееся при отсутствии дробления, коагуляции и образования новых уравнению [4]

$$\partial m / \partial t + \nabla (m v_2) = 0$$

Несущая фаза описывается моделью вязкой жидкости. При этом в качестве тензоров поверхностных сил σ_i^{q1} и тензоров вязких напряжений τ_i^{q1} примем [4]

$$\sigma_1^{q1} = -p_1 \delta^{q1} + \tau_1^{q1}, \quad \sigma_2^{q1} = 0, \quad \tau_1^{q1} = \lambda_1 \nabla v_1 + 2\mu_1 e_1^{q1}$$

Здесь δ^{q1} — символ Кронекера, λ_1, μ_1 — коэффициенты вязкости, e_1^{q1} — тензор скоростей деформаций несущей фазы. Причем наличие включений влияет на значения λ_1 и μ_1 [4].

2. Дифференциальные уравнения. Введем оператор субстанциональной производной для каждой фазы (здесь и далее везде суммирова-

ние только по верхним индексам, относящимся к проекциям на координатные оси) и определим диффузионный поток k -го компонента в i -й фазе

$$(2.1) \quad \frac{d_i}{dt} \equiv \frac{\partial}{\partial t} + v_i \nabla \equiv \frac{\partial}{\partial t} + v_i^q \frac{\partial}{\partial x^q} \equiv \frac{\partial}{\partial t} + v_i^q \nabla^q$$

$$j_{ik} = \rho_{ik} (v_{ik} - v_i) = \rho_{ik} w_{ik}, \quad \sum_{k=1}^n \rho_{ik} w_{ik} = 0$$

где w_{ik} — диффузионная скорость k -го компонента в i -й фазе.

Уравнения сохранения массы k -го компонента имеют вид

$$(2.2) \quad d_i \rho_{ik} / dt + \rho_{ik} \nabla v_i = - \nabla j_{ik} + J_{k(ji)} - J_{k(ij)} + \sum_{r=1}^N v_{k(ir)} I_{(ir)}$$

Здесь и всюду в дальнейшем индекс i принимает значения 1, 2; пара индексов (ij) принимает значения (12) и (21) соответственно; $J_{k(ij)}$ — «наблюдаемая» макроскопическая скорость перехода k -го компонента через границу раздела фаз в направлении $i \rightarrow j$ (за счет фазовых превращений); $I_{(ir)}$ — скорость r -й химической реакции ($r = 1, 2, \dots, N$) в i -й фазе; $v_{k(ir)} = \beta_{k(ir)} M_k$; $\beta_{k(ir)}$ — стехиометрический коэффициент при k -м компоненте, участвующем в r -й химической реакции в i -й фазе; M_k — молекулярная масса k -го компонента.

Переходя к массовым концентрациям, уравнения (2.2) можно записать в виде

$$(2.3) \quad \rho_i \frac{d_i c_{ik}}{dt} = - \nabla j_{ik} + J_{k(ji)} - J_{k(ij)} + \sum_{r=1}^N v_{k(ir)} I_{(ir)} - c_{ik} (J_{(ji)} - J_{(ij)})$$

Первые четыре члена в правых частях уравнений (2.3) учитывают изменение концентрации k -го компонента за счет его притока в объем или удаления из объема рассматриваемой фазы. Последние члены связаны с изменением концентрации k -го компонента из-за изменения массы рассматриваемой фазы, происходящего за счет суммарных потоков вещества через границу раздела фаз.

Суммируя (2.2) по всем компонентам, получим уравнения сохранения массы первой и второй фазы

$$(2.4) \quad d_i \rho_i / dt + \rho_i \nabla v_i = J_{(ji)} - J_{(ij)}$$

где принято во внимание, что]

$$\sum_{k=1}^n \sum_{r=1}^N v_{k(ir)} I_{(ir)} = 0, \quad J_{(ji)} = \sum_{k=1}^n J_{k(ji)}, \quad J_{(ij)} = \sum_{k=1}^n J_{k(ij)}$$

Уравнения движения первой и второй фаз имеют вид [4]

$$(2.5) \quad \rho_i \frac{d_i v_i}{dt} = - \alpha_i \nabla p + \nabla^q \tau_i^q - f_{(ij)} + J_{(ji)} (v_{(ij)} - v_i) - J_{(ij)} (v_{(ij)} - v_i) + \sum_{k=1}^n \rho_{ik} F_{ik}$$

(для второй фазы второе слагаемое в правой части отсутствует, $f_{(21)} = - f_{(12)}$). Здесь F_{ik} — внешняя массовая сила, действующая на

частицы k -го компонента в i -й фазе; $f_{(ij)}$ — сила, отнесенная к единице объема смеси и обусловленная скоростной неравновесностью между фазами (несовпадением v_1 и v_2); $v_{(ij)}$ — средняя скорость массы, пересекающей границу раздела фаз в направлении $i \rightarrow j$. Уравнения (2.5) записаны, исходя из однодавленческой модели ($p_1 = p_2 = p$) и предположения о малости динамических и инерционных эффектов [1] диффузионных скоростей

$$\rho_{1k} w_{1k} w_{1k} \sim \rho_{2k} w_{2k} w_{2k} \sim 0$$

При формулировке уравнений баланса внутренней энергии фаз предпочтительнее [4, 11] исходить из уравнений притока тепла, которые для рассматриваемого случая примут вид

$$(2.6) \quad \rho_i \frac{d_i u_i}{dt} = \frac{\alpha_i p}{\rho_i^0} \frac{d_i \rho_i^0}{dt} + \kappa_i f_{(ji)} (v_j - v_i) + \tau_i^{ql} e_i^{ql} + \\ + J_{(ji)} \frac{(v_{(ji)} - v_i)^2}{2} - J_{(ij)} \frac{(v_{(ij)} - v_i)^2}{2} + \sum_{k=1}^n F_{ik} j_{ik} - \\ - \sum_{k=1}^n J_{k(ji)} x_{ik(ji)} - \sum_{k=1}^n J_{k(ij)} x_{ik(ij)} + q_{(ji)} - \nabla q_i + \rho_i Q_i$$

(для второй фазы третье слагаемое в правой части отсутствует; $q_{(12)} = -q_{(21)}$; если $i = 1$, то $j = 2$ и наоборот). Здесь первые пять слагаемых справа в первом уравнении (при $i = 1$) и четыре во втором уравнении ($i = 2$) представляют работу внутренних сил в единице объема соответственно первой и второй фазы за единицу времени.

Коэффициенты κ_i ($\kappa_1 + \kappa_2 = 1$) показывают долю диссипируемой кинетической энергии смеси из-за силового взаимодействия фаз, переходящую непосредственно во внутреннюю энергию i -й фазы. Члены первых сумм в обоих уравнениях дают мощность работы внешних массовых сил при диффузии компонентов в пределах первой и второй фазы. Остальные члены — притоки тепла, причем $x_{ik(ji)}$, $x_{ik(ij)}$ — количества тепла, передаваемого от i -й фазы к веществу k -го компонента, совершающего переход $j \rightarrow i$ и $i \rightarrow j$ соответственно и отнесенные к массе k -го компонента, претерпевающего этот переход; $q_{(ji)}$ — интенсивность теплообмена (контактного) между фазами; q_i — поток тепла в пределах i -й фазы; $\rho_i Q_i$ — мощность внешних тепловых источников, действующих в объеме i -й фазы.

3. Энергетические переходы при тепло- и массообмене между фазами. Допуская аддитивность энтропии и полной энергии смеси по массам фаз и локальное равновесие в пределах фазы, введем для смеси фаз удельную энтропию s и (пренебрегая квадратами диффузионных скоростей внутри фаз) удельную полную энергию E

$$\rho s = \rho_1 s_1(p, T_1, c_{11}, \dots, c_{1n}) + \rho_2 s_2(p, T_2, c_{21}, \dots, c_{2n}) \\ \rho E = \rho_1 u_1(p, T_1, c_{11}, \dots, c_{1n}) + \rho_2 u_2(p, T_2, c_{21}, \dots, c_{2n}) + \\ + \frac{1}{2} \rho_1 v_1^2 + \frac{1}{2} \rho_2 v_2^2$$

В работе [4] введено понятие субстанциональной производной для любой величины Φ , характеризующей смесь в целом и аддитивной по

массам входящих в смесь составляющих

$$(3.1) \quad \rho \frac{D\Phi}{Dt} = \sum_{i=1}^2 \left[\rho_i \frac{d_i \Phi_i}{dt} + \Phi_i \sum_{j=1}^2 (J_{(ji)} - J_{(ij)}) \right]$$

Эта производная определяет изменение Φ в фиксированном объеме среды, не связанное с притоком массы через границы этого объема. Пользуясь (3.1), определим аккомодационные условия, которым должны удовлетворять величины $x_{ik(j)}$ и $x_{ik(ij)}$, входящие в уравнения притока тепла (2.6). Для этого запишем производную (3.1) для полной энергии двухфазной смеси $E = \Phi$, $\Phi_i = u_i + 1/2 v_i^2$.

Подставляя сюда уравнения притока тепла (2.6) и уравнения баланса кинетической энергии, вытекающие из (2.5), получим

$$(3.2) \quad \rho \frac{DE}{Dt} = \Sigma_{(21)} - \Sigma_{(12)} - \nabla \cdot (\alpha_1 p \mathbf{v}_1 + \alpha_2 p \mathbf{v}_2) + \nabla^q (\tau_1^{ql} v_1^l) - \\ - \nabla \cdot (\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2) + \rho_1 Q_1 + \rho_2 Q_2 + \sum_{k=1}^n \rho_{1k} \mathbf{F}_{1k} \mathbf{v}_{1k} + \sum_{k=1}^n \rho_{2k} \mathbf{F}_{2k} \mathbf{v}_{2k} \\ \left(\Sigma_{(ij)} = \sum_{k=1}^n J_{k(ij)} \left[u_1 - u_2 + (-1)^j (x_{1k(ij)} + x_{2k(ij)}) + p \left(\frac{1}{\rho_1^0} - \frac{1}{\rho_2^0} \right) \right] \right)$$

По определению производной DE/Dt изменение полной энергии фиксированной массы смеси, описываемое этой производной, определяется только за счет внешнего воздействия (описываемого последними девятью слагаемыми), но никак не за счет внутренних процессов. Поэтому выражения типа источников энергии из-за перехода вещества из фазы в фазу в правой части (3.2) (первая и вторая суммы в (3.2)) должны равняться нулю. Вводя энтальпии фаз $i_i = u_i + p/\rho_i^0$, отсюда получим

$$\sum_{k=1}^n J_{k(ji)} (x_{1k(ji)} + x_{2k(ji)}) = \sum_{k=1}^n J_{k(ji)} (i_i - i_j) = J_{(ji)} (i_i - i_j)$$

Конкретизация модели требует данных о том, какая часть энергии $J_{(ij)} (i_j - i_i)$ затрачивается или поглощается отдельно первой и второй фазой на переход массы в направлении $2 \rightarrow 1$ и $1 \rightarrow 2$, т. е. нужно задать аккомодационные соотношения для $x_{ik(ij)}$ и $x_{ik(ji)}$. Эти дополнительные соотношения будем постулировать. Если принять, что значения $x_{i1(ij)}$, ..., ..., $x_{in(ij)}$ не зависят от $J_{1(ij)}$, ..., $J_{n(ij)}$, то вместо $x_{ik(ij)}$ можно ввести величины $i_{k(ij)}$, которые определяют $x_{ik(ij)}$ и разделяют энергию $i_2 - i_1$ между фазами так, что

$$(3.3) \quad x_{1k(12)} = i_{k(12)} - i_1, \quad x_{2k(12)} = i_2 - i_{k(12)} \\ x_{1k(21)} = i_1 - i_{k(21)}, \quad x_{2k(21)} = i_{k(21)} - i_2$$

где величины $i_{k(ij)}$ характеризуют аккомодационные свойства фаз при переходе $i \rightarrow j$. В случае объемных химических реакций в качестве $i_{k(12)}$ и $i_{k(21)}$ можно принять, следуя [4], удельные энтальпии равновесного

перехода k -го компонента из одной фазы в другую

$$(3.4) \quad i_{k(12)} = i_{2k,s} = i_{2k,s}(c_{21,s}, \dots, c_{2n,s}, T_s), \quad i_{k(21)} = i_{1k,s} = \\ = i_{1k,s}(c_{11,s}, \dots, c_{1n,s}, T_s)$$

Здесь T_s — температура равновесного перехода k -го компонента в направлении $1 \rightleftharpoons 2$; $c_{1k,s}$, $c_{2k,s}$ — равновесные концентрации k -го компонента в фазах 1 и 2. В некоторых случаях, например при горении [12], когда химическая реакция протекает на границе раздела фаз, эти аккомодационные соотношения принимают более сложный вид.

Соотношения (3.3) и (3.4) фактически постулируют тот факт, что i -я фаза при переходе $i \rightarrow j$ непосредственно затрачивает или поглощает энергию, необходимую для приведения при окружающем давлении массы, претерпевающей этот переход, из данного состояния до состояния в виде j -й фазы при равновесии, а остальная энергия, необходимая для доведения этой массы из равновесного состояния до рабочего состояния j -й фазы, затрачивается (поглощается) самой i -й фазой.

Аккомодационные соотношения (3.3), (3.4) требуют определения парциальных удельных энтальпий компонентов в фазах при равновесии. Для смеси газов (паров) при невысоких давлениях, а также для жидких растворов, теплота смешения компонентов в которых мала, парциальные характеристики смеси близки к соответствующим характеристикам чистых компонентов. Однако в неидеальных смесях (т. е. значительно отклоняющихся от закона Дальтона — для газов (паров) или от закона Рауля — для растворов жидкостей парциальные характеристики зависят от состава смеси и представляются в виде [13])

$$(3.5) \quad i_{ik} = i_{ik}^0 + \Delta i_{ik}, \quad \Delta i_{ik} = RT_i \frac{\partial \ln \gamma_{ik}}{\partial T_i}$$

Здесь Δi_{ik} — «избыточная» энтальпия или поправка на неидеальность фазы, являющаяся функцией состава и температуры фазы (теплота смешения k -го компонента в i -й фазе); R — газовая постоянная; γ_{ik} — мера неидеальности i -й фазы или коэффициент активности k -го компонента в i -й фазе, связь которого в неявной форме с равновесным составом i -й фазы (выраженным в мольных долях C_{ik} , $k = 1, 2, \dots, n$) при фиксированном давлении и температуре вытекает из уравнения Гиббса — Дюгема [13]

$$(3.6) \quad \sum_{k=1}^n C_{ik} \frac{\partial \ln \gamma_{ik}}{\partial C_{ik}} = 0$$

Ввиду отсутствия явной формы строгой аналитической зависимости коэффициента активности от состава смеси, обычно прибегают к приближенным формам связи между этими величинами. Одна из наиболее удобных форм такой связи — соотношения, вытекающие из модели Вильсона [14] (для жидкой фазы).

$$(3.7) \quad \ln \gamma_{1k} = 1 - \ln \left(\sum_{g=1}^n C_{1g} \Lambda_{kg} \right) - \sum_{l=1}^n \left(C_{1l} \Lambda_{kl} \left| \sum_{g=1}^n C_{1g} \Lambda_{lg} \right. \right) \\ \Lambda_{kg} = \frac{V_{1g}}{V_{1k}} \exp \left[\frac{(\lambda_{kk} - \lambda_{kg})}{RT_1} \right]$$

Здесь $(\lambda_{kk} - \lambda_{kg})$ — постоянный параметр, характеризующий различие в энергиях сцепления $k - k$ и $k - g$ молекулярных пар; V_{ik} — удельный мольный объем чистого

k -го компонента в жидкой фазе. Для бинарной смеси из (3.7) получим

$$(3.8) \quad \begin{aligned} \ln \gamma_{11} &= -\ln(C_{11} + C_{12}\Lambda_{12}) + C_{12} \left(\frac{\Lambda_{12}}{C_{11} + C_{12}\Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}C_{11} + C_{12}} \right) \\ \ln \gamma_{12} &= -\ln(C_{12} + C_{11}\Lambda_{21}) - C_{11} \left(\frac{\Lambda_{12}}{C_{11} + C_{12}\Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{C_{11}\Lambda_{21} + C_{12}} \right) \end{aligned}$$

Из (3.7) и (3.8) следует, что для определения Λ_{kg} и, следовательно, коэффициентов активности в жидкой фазе достаточно экспериментальных данных по равновесию бинарных смесей компонентов, составляющих данную многокомпонентную смесь. Коэффициент активности k -го компонента в газовой смеси, находящейся в равновесии с жидкой фазой, определяется соотношением [13]

$$(3.9) \quad \gamma_{2k} = \Phi_{2k} / (\gamma_{1k} C_{1k} p_k^\circ)$$

Здесь p_k° — давление паров чистого компонента, зависимость которого от температуры обычно аппроксимируется степенным полиномом или уравнением Антуана [15] (3.10), где a_1, \dots, a_6 — постоянные коэффициенты; Φ_{2k} — коэффициент фугитивности, определяемый равенством [16] (3.11)

$$(3.10) \quad \ln p_k^\circ(T_2) = a_1 + \frac{a_2}{a_3 + T_2} + a_4 T_2 + a_5 T_2^2 + a_6 \ln T_2$$

$$(3.11) \quad \ln \Phi_{2k} = \frac{1}{RT_2} \int_0^p \left(\frac{\partial V_2}{\partial n_{2k}} - \frac{RT_2}{p} \right) dp$$

Производная (от объема V_2 газовой смеси по числу молей n_{2k} k -го компонента) берется при постоянном давлении и температуре, а величины V_2 , T_2 , p , n_{2k} связаны между собой вириальным уравнением состояния реальных газов

$$(3.12) \quad \frac{pV_{2M}}{RT_2} = 1 + \frac{\psi_2}{V_{2M}} + \frac{\psi_3}{V_{2M}^2} + \dots \quad \left(V_{2M} = V_2 \left/ \sum_{k=1}^n n_{2k} \right. \right)$$

где ψ_2, ψ_3, \dots — второй, третий и т. д. вириальные коэффициенты, зависящие в случае неидеальной смеси от ее состава и температуры [16].

Из (3.5)—(3.12) видно, что нахождение парциальных удельных энтальпий компонентов при равновесии требует знания равновесного состава и температуры фаз. Основной расчет парожидкостного равновесия многокомпонентных систем служит равенство фугитивностей компонентов в фазах [16] $f_{ik} = f_{2k}$ или

$$(3.13) \quad f_{1k} = \gamma_{1k} C_{1k} f_{1k}^\circ = \Phi_{2k} C_{2k} p = f_{2k}$$

Здесь f_{1k}° — фугитивность k -го компонента в жидкой фазе в стандартном состоянии, определяемая по принципу соответственных состояний [17]. Исходной информацией для расчета многокомпонентного равновесия по соотношениям (3.13), (3.7)—(3.12) служат физико-химические свойства чистых компонентов и экспериментальные данные по равновесию бинарных смесей компонентов. Расчет носит итерационный характер и обычно реализуется на ЦВМ [15, 17]. Сначала для заданной температуры смеси рассчитываются коэффициенты активности многокомпонентной системы по уравнению (3.7), а затем по соотношению (3.13) с учетом (3.9)—(3.12) — равновесный состав многокомпонентной системы. Если при этом сумма рассчитанных концентраций компонентов в паровой фазе отличается от единицы больше чем на заданную величину ϵ , то значение равновесной температуры корректируется и расчет повторяется.

4. Термодинамический анализ. Производство энтропии.] Гипотеза локального равновесия в пределах фазы (п.1) позволяет записать соотношение Гиббса для элемента i -й фазы при его движении вдоль пути

центра масс

$$(4.1) \quad T_i \frac{d_i s_i}{dt} = \frac{d_i u_i}{dt} + p \frac{d_i}{dt} \left(\frac{1}{\rho_i^\circ} \right) - \sum_{k=1}^n \mu_{ik} \frac{d_i c_{ik}}{dt}$$

где μ_{ik} — химический потенциал k -го компонента в i -й фазе.

Полагая $\Phi = s$ в (3.1) и учитывая соотношения Гиббса (4.1), получим выражение субстанциональной производной Ds/Dt для энтропии двухфазной многокомпонентной среды, в которой протекают химические реакции и процессы межфазного переноса

$$(4.2) \quad \rho \frac{Ds}{Dt} = \frac{\rho_1}{T_1} \frac{d_1 u_1}{dt} + \frac{\rho_2}{T_2} \frac{d_2 u_2}{dt} - \frac{\alpha_1 p}{\rho_1^\circ T_1} \frac{d_1 \rho_1^\circ}{dt} - \\ - \frac{\alpha_2 p}{\rho_2^\circ T_2} \frac{d_2 \rho_2^\circ}{dt} - \frac{\rho_1}{T_1} \sum_{k=1}^n \mu_{1k} \frac{d_1 c_{1k}}{dt} - \frac{\rho_2}{T_2} \sum_{k=1}^n \mu_{2k} \frac{d_2 c_{2k}}{dt} + \\ + (J_{(12)} - J_{(21)})(s_2 - s_1)$$

Подставляя (2.6) в (4.2) с учетом соотношений (3.3), (3.4) и принимая во внимание термодинамические равенства [18]

$$(4.3) \quad \sum_{k=1}^n c_{ik} \mu_{ik} = u_i + \frac{p}{\rho_i^\circ} - T_i s_i = i_i - T_i s_i \quad (i = 1, 2) \\ T_i d_i (\mu_{ik} / T_i) = (d\mu_{ik})_i - i_{ik} dT_i / T_i \quad (i = 1, 2)$$

в которых индекс $i = 1, 2$ для круглых скобок указывают на то, что дифференциал берется при соответствующих постоянных температурах T_1 и T_2 , получим выражение для Ds/Dt в виде

$$(4.4) \quad \rho \frac{Ds}{Dt} = \frac{\rho_1 Q_1}{T_1} + \frac{\rho_2 Q_2}{T_2} - \nabla \cdot \left[\frac{1}{T_1} \left(\mathbf{q}_1 - \sum_{k=1}^n \mu_{1k} \mathbf{j}_{1k} \right) \right] - \\ - \nabla \cdot \left[\frac{1}{T_2} \left(\mathbf{q}_2 - \sum_{k=1}^n \mu_{2k} \mathbf{j}_{2k} \right) \right] + \frac{\tau_1^{ql} e_1^{ql}}{T_1} + \mathbf{f}_{(12)} (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \left(\frac{\kappa_1}{T_1} + \frac{\kappa_2}{T_2} \right) + \\ + q_{(12)} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) - \mathbf{q}_1^* \nabla \cdot \left(\frac{1}{T_1} \right) - \mathbf{q}_2^* \nabla \cdot \left(\frac{1}{T_2} \right) - \\ - \frac{1}{T_1} \sum_{k=1}^n \mathbf{j}_{1k} [(\nabla \mu_{1k})_1 - \mathbf{F}_{1k}] - \frac{1}{T_2} \sum_{k=1}^n \mathbf{j}_{2k} [(\nabla \mu_{2k})_2 - \mathbf{F}_{2k}] - \\ - \frac{1}{T_1} \sum_{r=1}^N B_{1r} I_{(1r)} - \frac{1}{T_2} \sum_{r=1}^N B_{2r} I_{(2r)} + \sum_{k=1}^n J_{k(12)} \left[\left(\frac{\mu_{1k}}{T_1} - \frac{\mu_{2k}}{T_2} \right) + \right. \\ \left. + i_{2k,s} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + \frac{(\mathbf{v}_{(12)} - \mathbf{v}_2)^2}{2T_2} - \frac{(\mathbf{v}_{(12)} - \mathbf{v}_1)^2}{2T_1} \right] + \\ + \sum_{k=1}^n J_{k(21)} \left[\left(\frac{\mu_{2k}}{T_2} - \frac{\mu_{1k}}{T_1} \right) + i_{1k,s} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \right. \\ \left. + \frac{(\mathbf{v}_{(21)} - \mathbf{v}_1)^2}{2T_1} - \frac{(\mathbf{v}_{(21)} - \mathbf{v}_2)^2}{2T_2} \right] \\ \left(B_{ir} = \sum_{k=1}^n \mu_{ik} \nu_{k(ir)}, \mathbf{q}_i^* = \mathbf{q}_i - \sum_{k=1}^n i_{ik} \mathbf{j}_{ik}, \quad i = 1, 2 \right)$$

В соответствии со вторым законом термодинамики производную Ds / Dt можно представить в виде суммы двух слагаемых

$$Ds / Dt = D^{(e)}s / Dt + D^{(i)}s / Dt$$

где первое слагаемое определяет приращение энтропии смеси за счет притока энтропии извне из-за энергообмена с внешней средой (первые четыре слагаемых в правой части (4.4)), а второе $D^{(i)}s / Dt$ (всегда неотрицательное) определяет приращение энтропии за счет внутренних необратимых процессов внутри фаз и между фазами

$$\rho \frac{D^{(i)}s}{Dt} = \rho \frac{Ds}{Dt} - \rho \frac{D^{(e)}s}{Dt} = \sigma, \quad \sigma \geq 0$$

Диссипативная функция σ состоит из последних одиннадцати слагаемых в выражении (4.4) и представляет собой сумму произведений термодинамических сил

$$\begin{aligned} Z &= \frac{e_1^{ql}}{T_1}, \quad X_1 = (v_1 - v_2) \left(\frac{\kappa_1}{T_1} + \frac{\kappa_2}{T_2} \right), \quad X_2 = -\frac{\nabla T_1}{T_1^2}, \quad X_3 = -\frac{\nabla T_2}{T_2^2} \\ X_4 &= -\frac{(\nabla \mu_{11})_1 - F_{11}}{T_1}, \dots, X_{n+3} = -\frac{(\nabla \mu_{1n})_1 - F_{1n}}{T_1} \\ X_{n+4} &= -\frac{(\nabla \mu_{21})_2 - F_{21}}{T_2}, \dots, X_{2n+3} = -\frac{(\nabla \mu_{2n})_2 - F_{2n}}{T_2} \\ Y_1 &= \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}, \quad Y_2 = -\frac{B_{11}}{T_1}, \dots, Y_{N+1} = -\frac{B_{1N}}{T_1} \\ Y_{N+2} &= -\frac{B_{21}}{T_2}, \dots, Y_{2N+1} = -\frac{B_{2N}}{T_2}, \quad Y_{2N+2} = \left(\frac{\mu_{11}}{T_1} - \frac{\mu_{21}}{T_2} \right) + \\ &+ i_{21,s} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + \frac{(v_{(12)} - v_2)^2}{2T_2} - \frac{(v_{(12)} - v_1)^2}{2T_1}, \dots, Y_{2N+2n+1} = \\ &= \left(\frac{\mu_{2n}}{T_2} - \frac{\mu_{1n}}{T_1} \right) + i_{1n,s} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \frac{(v_{(21)} - v_1)^2}{2T_1} - \frac{(v_{(21)} - v_2)^2}{2T_2} \end{aligned}$$

на термодинамические потоки

$$\begin{aligned} J_Z &= \tau_1^{ql}, \quad J_{X_1} = f_{(12)}, \quad J_{X_2} = q_1^*, \quad J_{X_3} = q_2^*, \quad J_{X_4} = j_{11}, \dots, J_{X, n+3} = j_{1n} \\ J_{X, n+4} &= j_{21}, \dots, J_{X, 2n+3} = j_{2n}, \quad J_{Y_1} = q_{(12)}, \quad J_{Y_2} = I_{(11)}, \dots, J_{Y, N+1} = \\ &= I_{1N}, \quad J_{Y, N+2} = I_{(21)}, \dots, J_{Y, 2N+1} = I_{(2N)}, \quad J_{Y, 2N+2} = \\ &= J_{1(12)}, \dots, J_{Y, 2N+n+1} = J_{n(12)}, \quad J_{Y, 2N+n+2} = \\ &= J_{1(21)}, \dots, J_{Y, 2N+2n+1} = J_{n(21)} \end{aligned}$$

Для изотропных систем при малых отклонениях от равновесия в силу принципа Кюри справедливы линейные кинетические соотношения между потоками и термодинамическими силами одинаковой тензорной размерности

$$(4.5) \quad \begin{aligned} J_Z &= E_{11}Z, \quad J_{X_1} = \sum_{h=1}^{2n+3} L_{1h}X_h, \dots, \quad J_{X, 2n+3} = \sum_{h=1}^{2n+3} L_{2n+3, h}X_h \\ J_{Y_1} &= \sum_{\theta=1}^{2N+2n+1} D_{1\theta}Y_\theta, \dots, \quad J_{Y, 2N+2n+1} = \sum_{\theta=1}^{2N+2n+1} D_{2N+2n+1, \theta}Y_\theta \end{aligned}$$

Из соотношений взаимности Онзагера следует

$$L_{\beta h} = L_{h\beta} \quad (h, \beta = 1, 2, \dots, 2n+3), \quad D_{\theta\gamma} = D_{\gamma\theta} \quad (\theta, \gamma = 1, 2, \dots, 2N+2n+1)$$

Как видно из (4.5), по сравнению с перекрестными эффектами, развивающимися в однофазных системах [18] (например эффекты Соре, Дюфура и др.), в случае многофазных многокомпонентных систем (с химическими реакциями, фазовыми превращениями, тепло- и массообменом), подчиняющихся модели взаимопроникающих континуумов, спектр перекрестных эффектов значительно расширяется. Так, на величину диффузионных и тепловых потоков в пределах фазы оказывает влияние относительное движение фаз (коэффициенты $L_{21}, L_{31}, \dots, L_{2n+3,1}$). Поток тепла $q_{(12)}$ между фазами определяется не только разностью температур фаз, но и движущими силами межфазного переноса массы (коэффициенты $D_{1,2N+2}, \dots, D_{1,2N+2n+1}$) и химических превращений (коэффициенты $D_{12}, \dots, D_{1,2N+1}$).

Скорость транспорта вещества k -го компонента между фазами определяется, прежде всего, движущей силой межфазного массопереноса, состоящей из трех частей: разности потенциалов Планка ($\mu_{ik}/T_i - \mu_{jk}/T_j$), энтальпийной движущей силы $i_{k(ij)} (1/T_j - 1/T_i)$ и скоростной неравновесности между фазами $(v_{(ij)} - v_j)^2 / 2 T_j - (v_{(ij)} - v_i)^2 / 2 T_i$.

Перечисленные факторы входят аддитивно в структуру движущей силы массопереноса и поэтому равнозначны по своему влиянию на скорость массообмена между фазами. В изотермических условиях (например в случае изотермической абсорбции или экстракции) $T_1 = T_2 = \text{const}$ и скорость переноса компонента между фазами будет определяться только разностью химических потенциалов и скоростной неравновесностью между фазами.

Помимо названных прямых эффектов на интенсивность массообмена между фазами оказывают влияние и перекрестные эффекты: температурная неравновесность фаз (коэффициенты $D_{2N+k,1}$) и неравновесность химических превращений (коэффициенты $D_{2N+k,2} \dots D_{2N+k,2N+1}$). Следует также отметить такие перекрестные эффекты, как влияние градиентов температур и концентраций в фазах на силу механического взаимодействия между фазами (коэффициенты $L_{12}, \dots, L_{1,2n+3}$).

5. Полная система уравнений движения дисперсной смеси. Обычно вклад перекрестных эффектов в общую скорость процесса на порядок ниже по сравнению с прямыми эффектами [18]. Если в кинетических соотношениях (4.5) ограничиться учетом только прямых эффектов, то выражения для потоков примут вид

$$\begin{aligned}
 (5.1) \quad \tau_{12}^{ql} &= E_{11} \frac{e_1^{ql}}{T_1}, \quad f_{(12)} = L_{11} (v_1 - v_2) \left(\frac{\kappa_1}{T_1} + \frac{\kappa_2}{T_2} \right), \quad q_1^* = - \frac{L_{22}}{T_1^2} \nabla T_1 \\
 q_2^* &= - \frac{L_{33}}{T_2^2} \nabla T_2, \quad j_{1k} = - \frac{L_{1k}}{T_1} [(\nabla \mu_{1k})_1 - F_{1k}] \\
 j_{2k} &= - \frac{L_{2k}}{T_2} [(\nabla \mu_{2k})_2 - F_{2k}] \\
 q_{(12)} &= \frac{D_{11}}{T_1 T_2} (T_1 - T_2), \quad I_{(1r)} = - \frac{D_{1r}}{T_1} B_{1r}, \quad I_{(2r)} = - \frac{D_{2r}}{T_2} B_{2r} \\
 J_{k(12)} &= D_{k(12)} Y_{k(12)}, \quad J_{k(21)} = D_{k(21)} Y_{k(21)} \\
 (L_{1k} &= L_{k+3, k+3}, \quad L_{2k} = L_{n+k+3, n+k+3}, \quad D_{1r} = D_{r+1, r+1}, \quad D_{2r} = \\
 &= D_{N+r+1, N+r+1}, \quad D_{k(12)} = D_{2N+k+1, 2N+k+1}, \quad D_{k(21)} = D_{2N+n+k+1, 2N+n+k+1} \\
 Y_{k(12)} &= Y_{2N+k+1, 2N+k+1}, \quad Y_{k(21)} = Y_{2N+n+k+1, 2N+n+k+1})
 \end{aligned}$$

Кинетические коэффициенты, входящие в (5.1), должны быть определены экспериментально. Таким образом, с учетом (5.1), (3.4) и (4.1) система уравнений термогидродинамики многокомпонентных дисперсных

гетерогенных смесей примет вид

$$(5.2) \quad \begin{aligned} \frac{d_1 \rho_{1k}}{dt} + \rho_{1k} \nabla \mathbf{v}_1 &= -\nabla \mathbf{j}_{1k} + J_{k(21)} - J_{k(12)} + \sum_{r=1}^N \nu_{k(1r)} I_{(1r)} \quad (k = 1, 2, \dots, n) \\ \frac{d_2 \rho_{2k}}{dt} + \rho_{2k} \nabla \mathbf{v}_2 &= -\nabla \mathbf{j}_{2k} + J_{k(12)} - J_{k(21)} + \sum_{r=1}^N \nu_{k(2r)} I_{(2r)} \\ &\quad (k = 1, 2, \dots, n) \\ \frac{\partial m}{\partial t} + \nabla (m \mathbf{v}_2) &= 0 \\ \rho_1 \frac{d_1 \mathbf{v}_1}{dt} &= -\alpha_1 \nabla p + \nabla^q \tau_1^q - \mathbf{f}_{(12)} + J_{(21)} (\mathbf{v}_{(21)} - \mathbf{v}_1) - \\ &\quad - J_{(12)} (\mathbf{v}_{(12)} - \mathbf{v}_1) + \sum_{k=1}^n \rho_{1k} \mathbf{F}_{1k} \\ \rho_2 \frac{d_2 \mathbf{v}_2}{dt} &= -\alpha_2 \nabla p + \mathbf{f}_{(12)} + J_{(12)} (\mathbf{v}_{(12)} - \mathbf{v}_2) - J_{(21)} (\mathbf{v}_{(21)} - \mathbf{v}_2) + \sum_{k=1}^n \rho_{2k} \mathbf{F}_{2k} \\ \rho_1 \frac{d_1 u_1}{dt} &= \frac{\alpha_1 p}{\rho_1^\circ} \frac{d_1 \rho_1^\circ}{dt} + \kappa_1 \mathbf{f}_{(12)} (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) + \tau_1^{ql} e_1^{ql} + J_{(21)} \frac{(\mathbf{v}_{(21)} - \mathbf{v}_1)^2}{2} - \\ &\quad - J_{(12)} \frac{(\mathbf{v}_{(12)} - \mathbf{v}_1)^2}{2} - \sum_{k=1}^n J_{k(21)} (i_1 - i_{1k, s}) - \sum_{k=1}^n J_{k(12)} (i_{2k, s} - i_1) + \\ &\quad + q_{(21)} - \nabla \mathbf{q}_1 + \rho_1 Q_1 + \sum_{k=1}^n \mathbf{F}_{1k} \mathbf{j}_{1k} \\ \rho_2 \frac{d_2 u_2}{dt} &= \frac{\alpha_2 p}{\rho_2^\circ} \frac{d_2 \rho_2^\circ}{dt} + \kappa_2 \mathbf{f}_{(12)} (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) + J_{(12)} \frac{(\mathbf{v}_{(12)} - \mathbf{v}_2)^2}{2} - \\ &\quad - J_{(21)} \frac{(\mathbf{v}_{(21)} - \mathbf{v}_2)^2}{2} - \sum_{k=1}^n J_{k(21)} (i_{1k, s} - i_2) - \sum_{k=1}^n J_{k(12)} (i_{2k, s} - i_2) - \\ &\quad - q_{(21)} - \nabla \mathbf{q}_2 + \rho_2 Q_2 + \sum_{k=1}^n \mathbf{F}_{2k} \mathbf{j}_k \\ p_1 = p_2 = p, \quad \alpha_1 + \alpha_2 &= 1, \quad \alpha_2 = \eta m a^3, \quad \kappa_1 + \kappa_2 = 1, \quad \rho_1^\circ = \rho_1 / \alpha_1 \\ \rho_2^\circ &= \rho_2 / \alpha_2, \quad \rho_1 = \sum_{k=1}^n \rho_{1k}, \quad \rho_2 = \sum_{k=1}^n \rho_{2k}, \quad \mathbf{j}_{1k} = \rho_{1k} (\mathbf{v}_{1k} - \mathbf{v}_1) \\ \mathbf{j}_{2k} &= \rho_{2k} (\mathbf{v}_{2k} - \mathbf{v}_2) \end{aligned}$$

Уравнения (5.2) совместно с уравнениями (2.4), термодинамическими соотношениями (3.5)–(3.13) и феноменологическими уравнениями (5.1), в которых кинетические коэффициенты определяются из эксперимента, образуют замкнутую систему уравнений движения двухфазной многокомпонентной дисперсной среды, в которой протекают процессы тепло- и массообмена совместно с химическими реакциями.

Поступила 7 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Крайко А. Н., Нигматулин Р. И., Старков В. К., Стернин Л. Е. Механика многофазных сред. Гидромеханика. М., ВИНТИ, 1972, т. 6.
2. Рахматулин Х. А. Основы газодинамики взаимопроникающих движений сжимаемых сред. ПММ, 1956, т. 20, вып. 2.

3. Николаевский В. Н., Басниев К. С., Горбунов А. Т., Зотов Г. А., Механика насыщенных пористых сред. М., «Недра», 1970.
4. Нугматулин Р. И. Методы механики сплошной среды для описания многофазных смесей. ПММ, 1970, т. 34, вып. 6.
5. Нугматулин Р. И. Мелкомасштабные течения и поверхностные эффекты в гидромеханике многофазных сред. ПММ, 1971, т. 35, вып. 3.
6. Truesdell C. Sulle basi della termomechanica. I, II. Atti. Acad. Naz. Lincei Rendiconti. Cl. Sci. Fis., mat. e natur. Ser. 8, 1957, vol. 22, No. 1, p. 33—38; No. 2, p. 158—166.
7. Eringen A. C., Ingram J. D. A continuum theory of chemically reacting media. Internat. J. Engng Sci., 1965, vol. 3, No. 2, p. 197—212. (Рус. перев.: Теория сплошных сред при химических реакциях. Механика. Сб. перев., 1966, № 1).
8. Green A. E., Naghdi P. M. A theory of mixtures. Arch. Ration. Mech. and Analysis, 1967, vol. 24, No. 4, p. 243—263.
9. Müller I. A. Thermodynamic theory of mixtures of fluids. Arch. Ration. Mech. and Analysis, 1968, vol. 28, No. 1, p. 1—39.
10. Dunwoody N. T., Müller I. A. Thermodynamic theory of two chemically reacting ideal gases with different temperatures. Arch. Ration. Mech. and Analysis, 1968, vol. 29, No. 5, p. 344—369.
11. Седов Л. И. Механика сплошной среды, т. 1. М., «Наука», 1973.
12. Вайнштейн П. Б., Нугматулин Р. И. Горение смесей газов с частицами. ПМТФ, 1971, № 4.
13. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск, «Наука», 1966.
14. Wilson G. M. A new expression for the excess free energy of mixing. J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, No. 2, p. 127.
15. Кафаров В. В. Основы массопередачи. М., «Высшая школа», 1972.
16. Ветохин В. Н. Разделение многокомпонентных смесей. Итоги науки и техники. Процессы и аппараты химической технологии, т. 1. М., ВИНТИ, 1973.
17. Праузниц Дж. М., Эккерт К. А., Орай Р. В., О'Коннел Дж. П. Машинный расчет парожидкостного равновесия многокомпонентных смесей. М., «Химия», 1971.
18. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М., «Мир», 1964.