

КРИТЕРИИ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ К ХИМИЧЕСКОМУ РАВНОВЕСИЮ ПРИ ТЕЧЕНИИ ГАЗА В ОБОГРЕВАЕМОМ КАНАЛЕ

В. С. Белянин

(Москва)

Практическая необходимость изучения течений газа с неравновесными химическими реакциями обусловлена рядом практических приложений. При анализе таких течений большое значение приобретает получение простых количественных оценок влияния химической неравновесности реакций на термодинамические параметры потока.

В данной работе анализ проводится для квазиодномерного стационарного потока химически реагирующего газа в канале постоянного сечения с внешним подводом тепла. Такая задача характерна для многочисленных элементов различных современных установок, в которых используются химически реагирующие газы.

1. При определении характеристик потока газа важную роль играет релаксационный параметр ε , пропорциональный отношению времени химической релаксации к газодинамическому времени пребывания. Этот параметр в общем случае при вынужденном течении газа может изменяться в очень широких пределах от $\varepsilon \approx \infty$ в начале канала, когда могут возникнуть условия «замороженного» течения с начальным составом, до $\varepsilon \approx 0$ в области, где параметры асимптотически стремятся к своим равновесным значениям. Выделение областей течения с предельным характером химического процесса (замороженным или равновесным) удобно для приближенных расчетов и широко используется на практике, особенно при анализе течений в соплах [1, 2].

Уравнения, описывающие стационарное квазиодномерное изобарное течение реагирующего газа в обогреваемом канале, рассмотрены в работе [3]. Аналитическое решение уравнений в случаях $\varepsilon \gg 1$ и $\varepsilon \ll 1$ выполнено в работе [4]. Область течения, соответствующая $\varepsilon \sim 0(1)$, существенно неравновесна, и найти аналитическое решение уравнений не представляется возможным. В этом случае можно использовать численные методы расчета, которые, однако, довольно громоздки. Поэтому часто при оценке влияния неравновесных процессов на характер течения полагают, что температура и состав в действительном химически неравновесном течении находятся в «вилке» между их значениями в замороженном и равновесном потоках. Такая оценка позволяет приблизительно установить границы, в которых находятся параметры неравновесного потока.

Однако часто желательно иметь более точные способы определения возможных границ значений параметров в химически неравновесном потоке, не прибегая при этом к точному учету неравновесных процессов, которые значительно усложняют математическое описание задачи.

Одним из первых Пеннер [5, 6] получил критерий приближения к равновесию при адиабатическом расширении газа в сопле. Им показано, что отклонение температуры от равновесного значения (T_e) (при почти равновесных условиях течения) можно приближенно представить выражением

$$T_e - T = \tau_{\max} dT/dt, \quad (1)$$

где τ_{\max} — максимальная величина времени релаксации. Этот критерий применил Логан [7] для определения равновесных областей при течении диссоциирующего газа около тупых тел. Другие методы приближен-

ного расчета околоравновесных течений в адиабатических соплах, основанные на линеаризации уравнений химической кинетики или сравнении различных его членов, приведены в работах [1, 2, 8].

В настоящей работе анализируется релаксационный процесс при стационарном течении газа в обогреваемом канале постоянного сечения, т. е. с внешним тепловым воздействием на поток. Получены критерии, позволяющие оценивать локальные значения температуры и состава химически неравновесного потока по свойствам равновесного (при известной константе скорости реакции). При этом предполагается, что термические свойства компонентов газовой смеси описываются уравнениями состояния идеального газа.

2. Химически равновесное квазиодномерное изобарное течение с одной реакцией при заданных значениях давления p в канале, массового расхода $G = \rho \omega F$ и линейной мощности теплоподвода q описывается уравнениями [3]

$$dT_e/dx = 1/C_{pe} \cdot q/G \equiv f_e[T_e(x), \xi_e(x)], \quad T_e(0) = T^0, \quad (2)$$

$$F_e(T_e(x), \xi_e(x)) \equiv \left[\prod_j \left(\frac{c_{j0}}{\mu_j} + \nu_j \xi \right)^{\nu_j} - \frac{(\rho \mu)^{\Delta \nu}}{K_p} \prod_k (\nu_k \xi)^{\nu_k} \right] \frac{\xi_{\max}}{X} = 0. \quad (3)$$

Здесь C_p — удельная изобарная теплоемкость; ξ — удельная степень завершенности реакции; μ — молекулярная масса, c_i — массовая доля i -го компонента; ν_i — стехиометрический коэффициент i -го компонента; $\Delta \nu$ — изменение числа молей при реакции; X — длина канала; x — координата вдоль оси канала; индекс e относится к состоянию химического равновесия, j — к исходному компоненту, i — к любому компоненту в смеси.

Массовые доли компонентов связаны с переменной ξ соотношением

$$c_i = c_{i0} + \nu_i \mu_i \xi,$$

где $\nu_i > 0$ для продуктов реакции; $\nu_i < 0$ для исходных веществ; c_{i0} — массовые доли компонентов при $\xi = 0$.

В [4] показано, что в околоравновесной зоне решение уравнений химически неравновесного потока можно представить в виде степенных рядов по релаксационному параметру

$$\varepsilon(T) = \frac{\rho \omega}{k_f(T) (\rho/RT)^{\sum \nu_j}} \frac{\xi_{\max}}{X}. \quad (4)$$

Здесь ρ — плотность; k_f — константа скорости прямой реакции. Предположим, что такое решение содержит одну регулярную часть, т. е. не содержит пограничных членов, и с достаточной для практики точностью определяется лишь нулевым и первым приближениями. Тогда неравновесная температура T (локальная температура в канале, которая имеет место при неравновесном протекании реакции) и неравновесная удельная степень завершенности реакции определяются выражениями

$$T(x, \varepsilon) = T_e(x) + \varepsilon(T) T_1(T_e, \xi_e), \quad (5)$$

$$\xi(x, \varepsilon) = \xi_e(x) + \varepsilon(T) \xi_1(T_e, \xi_e).$$

Погрешность представления решения в виде (5) не превышает величины $C\varepsilon^2$, где C — постоянная. Функции $T_1(T_e, \xi_e)$ и $\xi_1(T_e, \xi_e)$ достаточно сложны и определяются из следующей системы дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} dT_1/dx &= \partial f_e / \partial T_e \cdot T_1 + \partial f_e / \partial \xi_e \cdot \xi_1, \\ d\xi_e/dx &= \partial F_e / \partial T_e \cdot T_1 + \partial F_e / \partial \xi_e \cdot \xi_1 \end{aligned} \quad (6)$$

при соответствующих начальных условиях [4].

3. Уравнения (5), описывающие околоравновесное течение, неудобны для практических вычислений, так как релаксационный параметр $\varepsilon(T)$ вычисляется по неравновесной температуре T , а функции $T_1(x)$ и $\xi_1(x)$ содержат интегралы по x . Если ε определить по T_e , тогда станет возможным оценить в каком-либо сечении канала неравновесные значения T и ξ по свойствам равновесного потока. Допустим, что $\varepsilon = \varepsilon(T_e)$, тогда в силу всегда выполняемых очевидных условий $T \geq T_e$, $\xi \leq \xi_e$, $\varepsilon(T_e) \geq \varepsilon(T) \geq 0$ из уравнений (5) получим неравенства

$$T - T_e \leq \varepsilon(T_e) T_1(T_e, \xi_e), \quad \xi_e - \xi \leq -\varepsilon(T_e) \xi_1(T_e, \xi_e). \quad (7)$$

Отсюда также следует, что $T_1 > 0$ и $\xi_1 < 0$.

Рассмотрим уравнение (6) и получающееся из уравнения (3) соотношение

$$\partial F_e / \partial T_e + \partial F_e / \partial \xi_e \cdot d\xi_e / dT_e = 0. \quad (8)$$

При течении в обогреваемом канале, где происходит повышение температуры газа вниз по потоку, производные $d\xi_e/dx$ и $d\xi_e/dT_e$ всегда положительны. Производная $\partial F_e / \partial \xi_e < 0$, что показано в работе [4], и поэтому из (8) получаем $\partial F_e / \partial T_e > 0$. Из сказанного следует, что если T_1 , определенное из уравнения (6) в пренебрежении вторым слагаемым, подставить в первое неравенство (7), то последнее будет только усилено. Следовательно, можно записать

$$T - T_e \leq \varepsilon(T_e) \cdot d\xi_e/dx \cdot (\partial F_e / \partial T_e)^{-1}.$$

В работе [4] введена характерная длина релаксации $x_p(T_e, \xi_e)$, которая определяется по формуле

$$x_p(T_e, \xi_e) = \rho \omega \left\{ k_f \prod_j \left(\rho \frac{c_{je}}{\mu_j} \right)^{\nu_j} \left[\sum_{i=1}^m \frac{\nu_i^2 \mu_i}{c_{ie}} - \mu \Delta v^2 \right] \right\}^{-1}. \quad (9)$$

При химическом равновесии между величинами ε , x_p и функцией F_e имеется следующая связь:

$$\varepsilon(T_e) = -x_p(T_e, \xi_e) \cdot \partial F_e / \partial \xi_e. \quad (10)$$

Учитывая соотношения (8), (10) и $d\xi_e/dx = (d\xi_e/dT_e) dT_e/dx$, приведенное выше неравенство легко преобразовать к виду

$$T - T_e \leq x_p(T_e, \xi_e) \cdot dT_e/dx. \quad (11)$$

Выражение, аналогичное (11), можно получить и для оценки значения неравновесной удельной степени завершенности реакций ξ . Используя (8) и уравнение (6), в котором пренебрегается первым слагаемым правой части, легко преобразовать второе неравенство (7) к виду

$$\xi - \xi_e \leq x_p(T_e, \xi_e) \cdot d\xi_e/dx. \quad (12)$$

Критерии (11) и (12) позволяют по свойствам равновесного потока, расчет которого не представляет особых трудностей, оценивать границы параметров химически неравновесного потока. Эти границы, согласно (11) и (12), можно записать следующим образом:

$$T_e(x) \leq T(x) \leq T_e(x) + x_p(T_e, \xi_e) \cdot dT_e/dx, \quad (13)$$

$$\xi_e(x) - x_p(T_e, \xi_e) \cdot d\xi_e/dx \leq \xi(x) \leq \xi_e(x).$$

Вследствие большой трудоемкости вычислений точных значений $T(x)$ и $\xi(x)$ условия (13) могут быть полезны для приближенных расчетов.

Чтобы оценить эффективность критериев (11) и (12) в области значений T и ξ , лежащих за пределами справедливости приближенно-

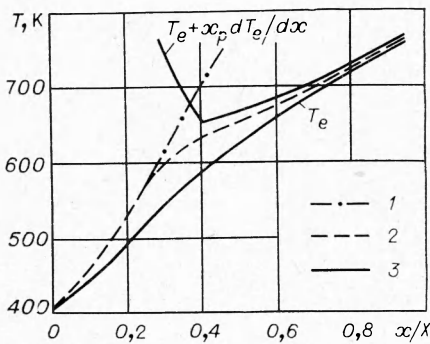


Рис. 1. Результат расчета температуры потока по точным уравнениям и критерию (11).

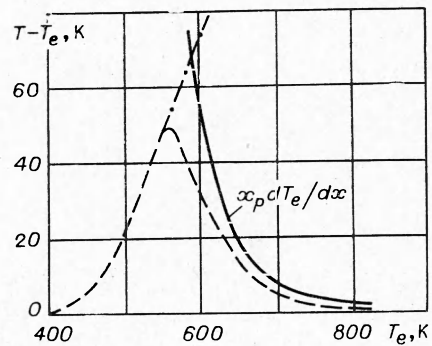


Рис. 2. Отклонение от химического равновесия в координатах $(T - T_e) - T_e$.

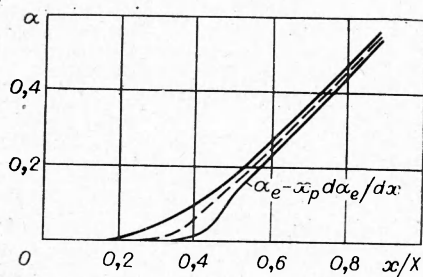


Рис. 3. Результат расчета состава потока по точным уравнениям и критерию (12).

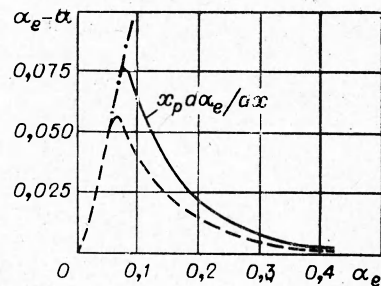


Рис. 4. Отклонение от химического равновесия в координатах $(\alpha_e - \alpha) - \alpha_e$.

го решения (5), необходимо сравнить точный численный расчет химически неравновесного потока с этими критериями.

На рис. 1—4 представлены характерные результаты численного расчета потока диссоциирующей четырехокси азота $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2 \rightleftharpoons 2NO_2 + O_2$ по уравнениям работы [3]. Расчеты начинались в области параметров, когда реакция $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$, которая предполагалась равновесной [9], практически закончена. Все графики построены для следующих значений параметров: $p=10$ бар, $G=2$ кг/ч, $q=0,058$ кВт/м; 1 — изменение T и α при замороженной реакции $2NO_2 \rightleftharpoons 2NO_3 + O_2$, 2 — при неравновесном протекании этой реакции, 3 — при химическом равновесии. На рис. 3 и 4 через α обозначено произведение $\mu_1 \xi$, где $\mu_1=92$ — молекулярная масса N_2O_4 .

С точки зрения общих приложений критерии (11) и (12) можно использовать при решении многих задач, в которых приходится оценивать расстояние, необходимое для установления химически равновесного течения. Для этого достаточно потребовать, чтобы значение $x_p(T_e, \xi_e) d \ln T_e / dx$ (или $x_p(T_e, \xi_e) d \ln \xi_e / dx$) не превышало, например, 10^{-3} и тогда координата x , в которой выполняется это условие, определит сечение, начиная с которого вниз по потоку относительное отклонение неравновесной температуры от равновесной $(T-T_e)/T_e$ (или удельной степени завершенности $(\xi_e - \xi)/\xi_e$) не будет превышать 0,1%.

4. Критерий (11), оценивающий значение неравновесной температуры в канале, можно записать в другой форме. Учитывая связи $dx = \omega_e dt$ и $x_p = \omega_e T_p$, где ω_e — скорость химически равновесного потока, τ_p — время релаксации при изобарно-изотермическом протекании реакции [9], выражение (11) запишем следующим образом:

$$T - T_e \leq \tau_p(T_e, \xi_e) \cdot dT_e / dt. \quad (14)$$

Неравенство (14) по виду напоминает критерий (1), предлагаемый для анализа течений в адиабатических соплах. Однако основное и принципиальное отличие состоит в том, что правая часть в (14) определяется по свойствам химически равновесного потока и не связана с действительной температурой в канале. В этом большое практическое преимущество (14) по сравнению с (1). Настоящий метод вывода (14) дает возможность оценивать неравновесность не только по температуре, но и по составу (критерий (12)).

Неравенства (11) и (12) можно записать в общем виде

$$|\Delta z| / z_e \leq \tau_p(T_e, \xi_e) \cdot d \ln z_e / dt, \quad (15)$$

где $|\Delta z| = |z - z_e|$, а под z и z_e подразумеваются соответственно T и T_e или ξ и ξ_e ; τ_p — время релаксации, в течение которого в e раз изменяется удельная степень завершенности при изотермически-изобарических условиях протекания реакции [9]. Величину $(d \ln z_e / dt)^{-1} \equiv \tau_*$ можно определить как характерное время, в течение которого равновесное значение z_e при течении в обогреваемом канале изменится в e раз [10, 11]. Таким образом, количественно величину относительного отклонения параметра z от его локального равновесного значения z_e , выражаемого критерием (15), можно записать в виде

$$|\Delta z| / z_e \leq \tau_p(x) / \tau_*(x),$$

где τ_p характеризует релаксационные свойства газа, а τ_* — масштаб времени для процессов релаксации и определяет темп изменения равновесного термодинамического параметра z_e в канале.

Поступила в редакцию
30/V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Хайлов. Химическая релаксация в соплах реактивных двигателей. М., «Машиностроение», 1975.
2. Неравновесные физико-химические процессы в аэродинамике. Под ред. Г. И. Майкапара. М., «Машиностроение», 1972.
3. В. С. Белянин, Н. И. Горбунова, Э. Э. Шпильрайн. Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа, 1973, 1.
4. В. С. Белянин, Н. И. Горбунова, Э. Э. Шпильрайн. Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа, 1973, 4.
5. S. S. Penner. Introduction to the Study of Chemical Reactions in Flow Systems. Chapt. 3. London, Butterworths, 1955.
6. Процессы горения. Под ред. Б. Льюиса, Р. Пиза, Х. Тэйлора. М., Физматгиз, 1961.
7. J. G. Logan. Preprint 728, Inst. Aero Sci., 1957.
8. Ф. А. Вильямс. Теория горения. М., «Наука», 1971.
9. В. С. Белянин. Изв. АН БССР, серия физико-энергетических наук, 1977, 2.
10. D. Altman, S. Penner. J. Chem. Phys., 1949, 17, 1.
11. М. А. Ельшевич, С. И. Анисимов. Докл. АН БССР, 1961, 5, 8.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО НАГРЕВА НА УПРОЧНЕНИЕ ТВЕРДОГО СПЛАВА ВЗРЫВОМ

*Э. О. Миндели, З. И. Мгеладзе, Г. П. Личели,
А. Б. Пейкришвили, Э. Ш. Чагелишвили*

(Тбилиси)

Известен ряд методов упрочнения твердых сплавов. Один из них заключается в получении крупнозернистых композиций на основе вольфрама путем высокотемпературного водородного восстановления, другой — в изготовлении твердых сплавов с высоким содержанием кобальта и с малым размером зерна карбида вольфрама [1]. Третий способ повышения прочности и износостойкости сплавов заключается в применении интенсивного размола смесей, что позволяет получать мелкозернистые сплавы с высокой износостойкостью без снижения их статической прочности [2].

В работе [3] описаны результаты исследования влияния высоких давлений на свойства изделий при гидростатической обработке заготовок из порошков твердых сплавов; при производственном решении спекания гидростатическая обработка заготовок не повлияла заметно на плотность сплава, предел прочности при изгибе, микротвердость, размер зерна.

Описанные методы упрочнения несущественно улучшают механические свойства твердых сплавов. По-видимому, это связано с тем, что не создаются условия для пластической деформации твердого сплава. В частности, пластическая деформация карбида вольфрама вызывает изменение его прочностных свойств [4, 5]. Отрицательная сторона метода, описанного в [4, 5], состоит в том, что с увеличением микротвердости растет хрупкость твердого сплава, вследствие этого в упрочненных образцах происходит интенсивное трещинообразование. Далее, при обработке упрочняются и карбид вольфрама, и цементирующий слой. Упрочнение цементирующего слоя приводит к увеличению хрупкости, уменьшению ударной вязкости и прочности на изгиб. Полученные таким образом изделия для практического использования не пригодны.