ИПМ им.М.В.Келдыша РАН • Электронная библиотека

Препринты ИПМ • Препринт № 183 за 2018 г.

ISSN 2071-2898 (Print)
ISSN 2071-2901 (Online)

Жуков В.Т., Рыков Ю.Г., Феодоритова О.Б.

Математическая модель течения многокомпонентной смеси газов с учетом возможности возникновения жидкой фазы

Рекомендуемая форма библиографической ссылки: Жуков В.Т., Рыков Ю.Г., Феодоритова О.Б. Математическая модель течения многокомпонентной смеси газов с учетом возможности возникновения жидкой фазы // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2018. № 183. 36 с. doi:10.20948/prepr-2018-183
URL: http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2018-183

О р д е н а Л е н и н а
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ
имени М.В.Келдыша
Р о с с и й с к о й а к а д е м и и н а у к

В.Т. Жуков, Ю.Г. Рыков, О.Б. Феодоритова

Математическая модель течения многокомпонентной смеси газов с учетом возможности возникновения жидкой фазы

Москва — 2018

Жуков В.Т., Рыков Ю.Г., Феодоритова О.Б.

Математическая модель течения многокомпонентной смеси газов с учетом возможности возникновения жидкой фазы

Представлено описание математической модели течения многокомпонентной реагирующей газовой смеси с основными замыкающими соотношениями, но без изложения моделей многофазности и турбулентности. Уровень детализации изложения связан с планируемым созданием вычислительной методологии и компьютерного кода расчета многокомпонентных и двухфазных течений.

Ключевые слова: многокомпонентная смесь газов, теплопроводность, вязкость и диффузия

Victor Timofeevich Zhukov, Yurii Germanovich Rykov, Olga Borisovna Feodoritova

Mathematical model of multicomponent mixture flow of gases regarding the possibility of the liquid phase

A mathematical model of the multicomponent gaseous flow supplied by main closing relations is presented without consideration multiphase and turbulence models. The level of details is related to the planned creation of a computational methodology and a computer code for calculating multicomponent and two-phase flows.

Key words: multicomponent gas mixture, thermal conductivity, viscosity and diffusion

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-71-30014).

Оглавление

1. Введение....3
2. Математическая модель течения многокомпонентной реагирующей газовой смеси....3
3. Описание многокомпонентной смеси....6
4. Уравнения конвекции-диффузии компонентов....7
5. Энтальпийная форма уравнения энергии....9
6. Коэффициенты теплопроводности, вязкости, диффузии....15
7. Химические реакции....26
8. Расчет процессов горения топлива....27
9. О переопределенности системы уравнений многокомпонентной газовой динамики....30
10. Аппроксимация термодинамических функций....31
11. Заключительные замечания....34
Библиографический список....34

1. Введение

Будем предполагать, что имеется газовая смесь, состоящая из основного газа, например воздуха, и набора химически реагирующих компонентов, например, составляющих какого-либо углеводородного топлива. Кроме того, при повышенной концентрации химически реагирующих компонентов смесь может локально переходить в жидкую фазу. При этом учитываются явления турбулентности, теплопереноса, в том числе и взаимодействие указанных процессов с химическими процессами.

Целью данной работы является создание единой модели указанного набора явлений, которая может быть рассчитана методом сквозного счета, а также разработка соответствующих численных алгоритмов. В препринте представлена первая часть работы с описанием модели течения многокомпонентной реагирующей газовой смеси с основными замыкающими соотношениями, но без изложения моделей многофазности и турбулентности. Уровень детализации изложения связан с интересами авторов и попыткой собрать в едином месте факты, которые, как правило, описываются в различных работах или объемных монографиях. Наличие повторов связано с удобствами при изложении некоторых определений. Ряд требуемых уточнений будет представлен в последующих работах.

2. Математическая модель течения многокомпонентной реагирующей газовой смеси

Расчеты течений газовой смеси проводятся на основе системы осредненных по Рейнольдсу уравнений Навье-Стокса с введением дополнительных членов и уравнений для учета эффектов турбулентности и горения (ниже по повторяющимся индексам предполагается суммирование; $i, j = 1,2,3$) [1, 2].

Уравнение неразрывности для газовой смеси:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \left(\rho u_i\right)}{\partial x_i} = 0. \qquad (1)$$

Уравнения сохранения импульса:

$$\frac{\partial \left(\rho u_i\right)}{\partial t} + \frac{\partial \left(\rho u_i u_j\right)}{\partial x_j} = -\frac{\partial p^*}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j}\left[\tau_{ij}\right]. \qquad (2)$$

Уравнение сохранения энергии:

$$\frac{\partial \left(\rho E\right)}{\partial t} + \frac{\partial \left(\rho u_j E + u_j p^*\right)}{\partial x_j} = -\frac{\partial q_j^T}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j}\left[u_i \tau_{ij}\right] - \frac{\partial J_j}{\partial x_j} - \frac{\partial q_j^{ph}}{\partial x_j}\ . \qquad (3)$$

Уравнения переноса химических компонентов с массовыми долями $Y_m,\ m = 1, ...,\ N_{sp},\ \sum_m Y_m = 1$:

$$\frac{\partial \left(\rho Y_m\right)}{\partial t} + \frac{\partial \left(\rho u_j Y_m\right)}{\partial x_j} = -\frac{\partial J_{j,m}}{\partial x_j} + \dot{\omega}_m. \qquad (4)$$

В уравнениях (1) – (4) обозначено: $\vec{u} = \{u_i\}$ – вектор скорости осредненного течения смеси газов; ρ – плотность; $p^* = p + \frac{2}{3}\rho k$, p – давление, k – энергия турбулентных пульсаций; $E = e + 0.5 \cdot u_k u_k + k \equiv e + K$ – полная энергия потока, e – удельная внутренняя энергия, K – кинетическая энергия, $\{q_1,\ q_2,\ q_3\}$ – вектор $\vec{q}^T$ теплового потока, $\left\{q_1^{ph},\ q_2^{ph},\ q_3^{ph}\right\}$ – вектор $\vec{q}^{ph}$ межфазного теплообмена, $\{J_1,\ J_2,\ J_3\}$ – вектор $\vec{J}$ диффузионного потока,

$$\vec{J} = \sum_{m=1}^{N_{sp}} h_m\ \vec{J}_m,$$

выражающийся через парциальные векторы компонентов $\vec{J}_m = \left\{J_{1,m},\ J_{2,m},\ J_{3,m}\right\}$ и энтальпийные коэффициенты h_m, о которых будет сказано ниже. Далее, τ_{ij} – тензор вязких напряжений, компоненты которого получены осреднением по

мелкомасштабным пульсациям. Эти компоненты являются составными частями компонентов тензора напряжений:

$$П_{ij} = -p^{*}\delta_{ij} + \tau_{ij},$$

где δ_{ij} – символ Кронекера. Тензор вязких напряжений можно записать в виде

$$\tau_{ij} = (\mu + \mu_t)\left[\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right) - \frac{2}{3}\delta_{ij}\frac{\partial u_k}{\partial x_k}\right],$$

где μ и μ_t – коэффициенты молекулярной и турбулентной вязкости смеси газов соответственно.

Для описания турбулентности предполагается использование SST-модели Ментера, включающей два дифференциальных уравнения для транспорта удельной кинетической энергии турбулентности и удельной скорости диссипации турбулентной энергии. Эта модель хорошо известна и подробно описана в литературе [3, 4].

Вектор $\vec{q}$ суммарного теплового потока в смеси реагирующих газов состоит из собственно теплового потока $\vec{q}^{T}$, обусловленного градиентом температуры T, диффузионного потока $\vec{J}$, обусловленного диффузией компонентов смеси, а также теплообмена между фазами $\vec{q}^{ph}$:

$$\vec{q} = \vec{q}^{T} + \vec{J} + \vec{q}^{ph}.$$

Вектор $\vec{q}^{T}$ записываем в соответствии с законом Фурье [5]:

$$\vec{q}^{T} = -\lambda \nabla T,$$

т.е. тепловой поток равен произведению коэффициента теплопроводности смеси λ на градиент температуры смеси. Диффузионный поток $\vec{J}$ записывается через градиенты концентраций с использованием коэффициентов диффузии компонентов. Для замыкания системы уравнений (1)–(4) необходимые формулы для коэффициентов переноса (вязкости, теплопроводности, диффузии) приводятся ниже в разделе 6.

Система уравнений (1)–(4) дополняется уравнением состояния Менделеева-Клапейрона для смеси идеальных газов

$$p = \rho \frac{R}{M} T, \tag{5}$$

где R – универсальная газовая постоянная, M – молярная масса смеси.

3. Описание многокомпонентной смеси

Для описания химического состава смеси используются следующие обозначения: N_{sp} – количество компонентов в смеси; ρ_m – массовая (парциальная) плотность компонента сорта m. Массовая плотность ρ среды и ее среднемассовая скорость $\vec{u}$ определяются формулами:

$$\rho = \sum_{m=1}^{N_{sp}} \rho_m, \tag{6}$$

$$\rho \vec{u} = \sum_{m=1}^{N_{sp}} \rho_m \vec{u}_m. \tag{7}$$

Массовая доля Y_m компонента сорта m смеси определяется как

$$Y_m = \rho_m / \rho.$$

Следовательно, должно выполняться условие

$$\sum_{m=1}^{N_{sp}} Y_m = 1. \tag{8}$$

Для удобства записи будем использовать следующие величины:

M_m – молярная масса компонента m $\left[кг / моль\right]$, она численно равна молекулярной массе компонента, т.е. массе, выраженной в атомных единицах массы;

M – молярная масса смеси, она определяется из соотношения

$$\frac{1}{M} = \sum_{m=1}^{N_{sp}} Y_m / M_m; \tag{9}$$

Y_m/M_m – молярно-массовая концентрация $[моль/кг]$ (количество вещества в единице массы);

X_m – молярная концентрация, она выражается через массовую концентрацию Y_m по формуле

$$X_m = Y_m M/M_m; \tag{10}$$

C_m – молярно-объемная концентрация (количество вещества в единице объема):

$$C_m = \rho Y_m/M_m = \rho_m/M_m;$$

$\langle C_m \rangle$ – химический символ реагента и продукта химических реакций.

Сложный состав газа приводит к появлению двух новых явлений переноса (в дополнение к вязкости и теплопроводности): диффузии и термодиффузии. Кинетические коэффициенты, характеризующие эти явления, называются коэффициентами диффузии и термодиффузии; они связывают скорость диффузии с градиентами плотности числа частиц и температуры соответственно.

В приводимой здесь модели эффекты термодиффузии не учитываются, так как термодиффузию часто называют явлением переноса второго порядка, а мы используем для каждого кинетического коэффициента первое приближение.

4. Уравнения конвекции-диффузии компонентов

Определим диффузионный поток $\vec{J}_m$ компонента m как разность массовых потоков данного компонента и смеси в целом [5]:

$$\vec{J}_m = \rho_m (\vec{u}_m - \vec{u}). \tag{11}$$

Отсюда в силу определения (7) гидродинамической скорости среды следует равенство

$$\sum_{m=1}^{N_{sp}} \vec{J}_m = 0. \tag{12}$$

Закон сохранения каждого компонента смеси имеет вид

$$\frac{\partial \rho_m}{\partial t} + div\left(\rho_m \vec{u}_m\right) = \dot{\omega}_m \ , \quad m = 1, \ldots, N_{sp} . \tag{13}$$

Здесь $\dot{\omega}_m$ – источниковый член, представляющий собой интенсивность производства частиц сорта m за счет химических реакций. Так как во всех химических реакциях полная масса не изменяется, т.е.

$$\sum_{m=1}^{N_{sp}} \dot{\omega}_m = 0 ,$$

то, суммируя уравнения (13) по m с учетом (7), получаем закон сохранения (1).

Преобразуя (13) с использованием (11) для исключения $\vec{u}_m$, получим систему уравнений (4) конвекции-диффузии компонентов $m = 1, \ldots, N_{sp}$ смеси:

$$\frac{\partial \rho_m}{\partial t} + div\left(\rho_m \vec{u}\right) = -div\, \vec{J}_m + \dot{\omega}_m \ . \tag{14}$$

В приближенных методах вектор $\vec{J}_m$ диффузионного потока для каждого компонента смеси записывается в виде закона Фика [5] с поправкой [9]:

$$\vec{J}_m = -\rho D_m \nabla Y_m + \rho Y_m \sum_{m=1}^{N_{sp}} \left(D_m \nabla Y_m\right).$$

Второй член в этой формуле – это корректирующая поправка для обеспечения условия баланса (12). Часто в приложениях поправкой пренебрегают и записывают диффузионный поток компонента m в виде чистого закона Фика

$$\vec{J}_m = -\rho D_m \nabla\, Y_m .$$

Эффективный коэффициент D_m диффузии m–го компонента смеси вычисляется по некоторым комбинаторным формулам с помощью бинарных коэффициентов диффузии, определяемых диффузией компонента m в остальные компоненты, см. раздел 6.

В уравнение (3) входит диффузионный поток компонентов смеси. Дадим некоторые пояснения в отношении уравнений (14). Закон сохранения (1) запишем с использованием субстанциональной производной в виде

$$\frac{d\rho}{dt}+\rho\ div\ \vec{u}=0 \qquad \left(\frac{d\rho}{dt}=\frac{\partial\rho}{\partial t}+\vec{u}\ grad\ \rho\right). \tag{15}$$

Закон сохранения каждого компонента смеси имеет вид (14). Тождественными преобразованиями левой части (14) последовательно получаем цепочку соотношений с использованием (15) для $m=1,\ldots,N_{sp}$:

$$\frac{\partial\rho_m}{\partial t}+\vec{u}\ grad\ \rho_m+\ \rho_m\ div\ \vec{u}=-div\ \vec{J}_m+\dot{\omega}_m,$$

$$\frac{d\rho_m}{dt}+\ \rho_m\ div\ \vec{u}=-div\ \vec{J}_m+\dot{\omega},$$

$$\frac{d\rho Y_m}{dt}+\ \rho Y_m\ div\ \vec{u}=-div\ \vec{J}_m+\dot{\omega}_m,$$

$$\rho\frac{dY_m}{dt}+Y_m\frac{d\rho}{dt}+\ \rho Y_m\ div\ \vec{u}=-div\ \vec{J}_m+\dot{\omega}_m\ ,$$

$$\rho\frac{dY_m}{dt}=-div\ \vec{J}_m+\dot{\omega}_m\ .$$

Отсюда видно, что уравнения (14) и, следовательно, уравнения (4) линейно-зависимы, так как справедливы соотношения

$$\sum_{m=1}^{N_{sp}}Y_m=1, \qquad \sum_{m=1}^{N_{sp}}\vec{J}_m=0, \quad \sum_{m=1}^{N_{sp}}\dot{\omega}_m=0,$$

причем первые два тождества следуют из определений для массовой плотности (6) и гидродинамической скорости среды (7), а третье соотношение – это следствие закона сохранения массы в химических реакциях. Поэтому одно из дифференциальных уравнений всегда можно исключить из рассмотрения, заменив его соответствующим алгебраическим соотношением.

5. Энтальпийная форма уравнения энергии

Наряду с законом сохранения полной энергии в виде (3) мы будем использовать запись уравнения (3) относительно энтальпийной функции $h_s(T)$, где s – символ (от английского sensible), а не целочисленный индекс. Полная энтальпия смеси h записывается в виде

$$h = e + \frac{p}{\rho} = \sum_{m=1}^{N_{sp}} Y_m h_m \ .$$

Для идеальных газов давление p и внутренняя энергия e смеси газов равны сумме парциальных давлений и энергий каждого из компонентов смеси:

$$p = \sum_{m=1}^{N_{sp}} p_m \ , \qquad e = \sum_{m=1}^{N_{sp}} e_m \ .$$

Обозначим

$$h_c = \sum_{m=1}^{N_{sp}} Y_m h_{c,m} \ , \tag{16}$$

где $h_{c,m}$ – числовой параметр, представляющий собой удельную энтальпию образования m–го компонента при стандартной температуре $T_0 = 298^o\, K$; здесь c – символ (от английского chemical). Полную энтальпию смеси h можно представить как $h = h_s + h_c$, где

$$h_s = \sum_{m=1}^{N_{sp}} Y_m h_{s,m}(T), \tag{17}$$

причем $h_{s,m}(T)$ – функция температуры, аппроксимируемая обычно многочленом невысокой степени. Использование энтальпийной функции удобно при расчетах многокомпонентных химически реагирующих систем.

Для удельной энтальпии $h_{s,m}$ компонента m смеси выполнено калорическое уравнение состояния:

$$h_{s,m}(T) = \int_{T_0}^{T} C_{p,m}\, dT \ . \tag{18}$$

В (18) подынтегральное выражение $C_{p,m}(T)$ – парциальная изобарная (при постоянном давлении) удельная теплоёмкость компонента m, а удельные теплоемкость и внутренняя энергия всей смеси имеют соответственно вид:

$$C_p = \sum_{m=1}^{N_{sp}} Y_m C_{p,m}(T), \qquad e = \sum_{m=1}^{N_{sp}} Y_m e_m(T). \tag{19}$$

Подставляя в (3) выражения для полной и кинетической энергий

$$E = K + h - p/\rho, \quad K = |\vec{u}|^2/2 + k,$$

перепишем это уравнение в виде

$$\frac{\partial(\rho K)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho h)}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} +$$

$$\frac{\partial(\rho K)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho h)}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j h)}{\partial x_j} + \frac{\partial(\rho u_j K)}{\partial x_j} + \frac{2}{3}\frac{\partial(\rho u_j k)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j}\left(q_j^{\nu} - q_j^T - J_j - q_j^{ph}\right),$$

где $\vec{q}^{\nu} = \left\{q_1^{\nu}, q_2^{\nu}, q_3^{\nu}\right\}$ – вектор с компонентами $\{u_i\tau_{i1}, u_i\tau_{i2}, u_i\tau_{i3}\}$. Для сокращения записи перепишем это уравнение с помощью оператора набла ∇:

$$\partial(\rho h)/\partial t + \nabla\cdot(\rho\vec{u}h) = F + Q, \tag{20}$$

где

$$F = -\nabla\cdot\vec{q}^T - \nabla\cdot\vec{J} - \nabla\cdot\vec{q}^{ph},$$

$$Q = \partial p/\partial t - \partial(\rho K)/\partial t - \nabla\cdot(\rho\vec{u}K) + \nabla\cdot\vec{q}^{\nu} - \frac{2}{3}\nabla\cdot(\rho\vec{u}k). \tag{21}$$

Подставляя в (20) соотношение $h = h_s + h_c$, после простых преобразований получим

$$\partial(\rho h_s)/\partial t + \nabla\cdot(\rho\,\vec{u}\,h_s) = F - G + Q, \tag{22}$$

где

$$G = \partial(\rho h_c)/\partial t + \nabla\cdot(\rho\vec{u}h_c) \equiv \sum_{m=1}^{N_{sp}} h_{c,m}[\partial\rho_m/\partial t + \nabla\cdot(\rho_m\vec{u})].$$

Отсюда с использованием уравнения (14) получаем

$$G = \sum_{m=1}^{N_{sp}} h_{c,m}\left[-\nabla\cdot\vec{J}_m + \dot{\omega}_m\right]. \tag{23}$$

Упростим выражение $F - G$, стоящее в правой части уравнения (22). Имеем с учетом (23)

$$F - G = -\nabla \cdot \vec{q}^{T} - \nabla \cdot \vec{J} - \nabla \cdot \vec{q}^{ph} - \sum_{m=1}^{N_{sp}} h_{c,m} \left[-\nabla \cdot \vec{J}_m + \dot{\omega}_m \right].$$

Так как

$$\vec{J} = \sum_{m=1}^{N_{sp}} h_m \vec{J}_m ,$$

$h_m = h_{s,m} + h_{c,m}$, где $h_{c,m}$ – числовой параметр (см. формулу (16)), то

$$-\nabla \cdot \vec{J} - \sum_{m=1}^{N_{sp}} h_{c,m} \left[-\nabla \cdot \vec{J}_m + \dot{\omega}_m \right] = \sum_{m=1}^{N_{sp}} \nabla \cdot (-h_m \vec{J}_m + h_{c,m} \vec{J}_m) - h_{c,m} \dot{\omega}_m =$$

$$= -\nabla \cdot \left(\sum_{m=1}^{N_{sp}} h_{s,m} \vec{J}_m \right) - \sum_{m=1}^{N_{sp}} h_{c,m} \dot{\omega}_m .$$

Поэтому

$$F - G = -\nabla \cdot \vec{q}^{T} - \nabla \cdot \vec{q}^{ph} - \nabla \cdot \sum_{m=1}^{N_{sp}} h_{s,m} \vec{J}_m - \sum_{m=1}^{N_{sp}} h_{c,m} \dot{\omega}_m$$

и уравнение (22) для энтальпии h_s имеет вид

$$\partial(\rho h_s)/\partial t + \nabla \cdot (\rho \vec{u} h_s) = -\nabla \cdot \vec{q}^{T} - \nabla \cdot \vec{q}^{ph} - \nabla \cdot \sum_{m=1}^{N_{sp}} h_{s,m} \vec{J}_m - \sum_{m=1}^{N_{sp}} h_{c,m} \dot{\omega}_m + Q.$$

Третий член в правой части – это дивергенция диффузионного потока

$$\vec{J}^{s} = \sum_{m=1}^{N_{sp}} h_{s,m} \vec{J}_m ,$$

выраженного через требуемые энтальпийные функции $\mathrm{h}_{s,m}$ компонентов.

Обозначим

$$S_h = -\sum_{m=1}^{N_{sp}} h_{c,m} \dot{\omega}_m . \qquad (24)$$

Получаем, что энтальпийное уравнение принимает следующий вид:

$$\partial(\rho h_s)/\partial t + \nabla \cdot (\rho \vec{u} h_s) = -\nabla \cdot \vec{q}^{T} - \nabla \cdot \vec{q}^{ph} - \nabla \cdot \vec{J}^{s} + S_h + Q , \qquad (25)$$

где S_h и Q определены в (24) и (21) соответственно. Именно уравнение (25) можно использовать вместо уравнения энергии (3) на этапе расчета тепловых потоков. Получим из уравнения (25) вывод уравнения теплопроводности для температуры T с учетом калорических уравнений (18) для парциальных энтальпий $h_{s,m}(T)$.

Запишем уравнение (25) в компактной форме:

$$\partial(\rho h_s)/\partial t + \nabla\cdot(\rho\vec{u}\,h_s) = S - \nabla\cdot\vec{J}^s, \qquad (26)$$

где $S = -\nabla\cdot\vec{q}^T - \nabla\cdot\vec{q}^{ph} + S_h + Q$. Проведем в этом уравнении дифференцирование по частям:

$$h_s\,\partial\rho/\partial t + h_s\,\nabla\cdot(\rho\vec{u}) + \rho\,\partial h_s/\partial t + \rho\vec{u}\cdot\nabla h_s = S - \nabla\cdot\vec{J}^s.$$

Так как выполнено уравнение неразрывности, то энтальпийное уравнение можно записать в виде

$$\rho\,\partial h_s/\partial t + \rho\,\vec{u}\cdot\nabla h_s = S - \nabla\cdot\vec{J}^s.$$

Для получения уравнения теплопроводности используем энтальпийное уравнение (26) в дивергентной форме. Преобразуем левую часть L этого уравнения, подставляя выражение (17) для энтальпии:

$$L = \sum_{m=1}^{N_{sp}}[\partial(\rho_m h_{s,m})/\partial t + \nabla\cdot(\rho_m\,h_{s,m}\,\vec{u})].$$

После дифференцирования по частям каждое слагаемое L_m этой суммы преобразуем к виду

$$L_m = h_{s,m}[\partial\rho_m/\partial t + \nabla\cdot(\rho_m\,\vec{u})\,] + \rho_m[\,\partial h_{s,m}/\partial t + \vec{u}\cdot\nabla h_{s,m}\,].$$

С учетом (14) получаем

$$L_m = h_{s,m}\left[-\nabla\cdot\vec{J}_m + \dot{\omega}_m\right] + \rho\,[\,\partial h_{s,m}/\partial t + \vec{u}\cdot\nabla h_{s,m}\,].$$

Перепишем это выражение с использованием тождества

$$-h_{s,m}\nabla\cdot\vec{J}_m = -\nabla\cdot(\,h_{s,m}\,\vec{J}_m) + \vec{J}_m\cdot\nabla h_{s,m}$$

в виде

$$L_m = -\nabla \cdot \left(h_{s,m} \, \vec{J}_m \right) + \vec{J}_m \cdot \nabla h_{s,m} + h_{s,m} \, \dot{\omega}_m + \rho_m [\, \partial h_{s,m} / \partial t + \vec{u} \cdot \nabla h_{s,m}].$$

Следовательно, уравнение (26) принимает вид

$$-\nabla \cdot \, \vec{J}^s + \sum_{m=1}^{N_{sp}} \vec{J}_m \cdot \nabla h_{s,m} + h_{s,m} \, \dot{\omega}_m + \rho_m [\, \partial h_{s,m} / \partial t + \vec{u} \cdot \nabla h_{s,m}] = S - \nabla \cdot \, \vec{J}^s .$$

Или

$$\sum_{m=1}^{N_{sp}} \rho_m [\, \partial h_{s,m} / \partial t + \vec{u} \cdot \nabla h_{s,m}] = S - \sum_{m=1}^{N_{sp}} \vec{J}_m \cdot \nabla h_{s,m} + h_{s,m} \, \dot{\omega}_m .$$

Переходя в левой части к субстанциональной производной

$$\frac{dh_{s,m}}{dt} = \partial h_{s,m} / \partial t + \vec{u} \, \cdot \nabla h_{s,m},$$

имеем

$$\sum_{m=1}^{N_{sp}} \rho_m \frac{dh_{s,m}}{dt} = S - \sum_{m=1}^{N_{sp}} \vec{J}_m \cdot \nabla h_{s,m} + h_{s,m} \, \dot{\omega}_m .$$

Так как в силу (18)

$$\rho_m \frac{d \, h_{s,m}}{dt} = \rho Y_m c_{p,m} \frac{dT}{dt} \, ,$$

то, вводя теплоемкость смеси по формуле (19), имеем

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} = S - \sum_{m=1}^{N_{sp}} [\vec{J}_m \cdot \nabla h_{s,m} + h_{s,m} \, \dot{\omega}_m],$$

или

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} = \nabla \cdot \vec{q}^{\,v} - \, \nabla \cdot \vec{q}^{\,T} + S_h + Q - \sum_{m=1}^{N_{sp}} \vec{J}_m \cdot \nabla h_{s,m} \left(T \right) + h_{s,m} \left(t \right) \, \dot{\omega}_m . \qquad (27)$$

При использовании простейших аппроксимаций диффузионного и теплового потоков

$$\vec{J}_m = -\rho D_m \nabla \, Y_m \text{ и } \vec{q}^{\,T} = -\lambda \, \nabla T$$

получаем

$$C_p \frac{dT}{dt} = \nabla \cdot \lambda \nabla T + S_h + Q + \sum_{m=1}^{N_{sp}} \rho \, D_m \nabla \, Y_m \cdot \nabla h_{s,m} + h_{s,m} \, \dot{\omega}_m \, . \qquad (28)$$

Уравнение теплопроводности (28) (или, в более общей форме, (27)) может быть использовано в общей схеме расчета.

Отметим, что при наличии сильных ударных волн нельзя заменять уравнение энергии на уравнение энтальпии – соотношения на скачках (т.е. в области больших градиентов) будут другими.

6. Коэффициенты теплопроводности, вязкости, диффузии

В систему уравнений гидродинамики (1) – (4) входят коэффициенты переноса (теплопроводности, диффузии, вязкости). Для замыкания системы уравнений ниже приводятся формулы для определения этих коэффициентов. Отметим, что такой подход является приближенным, так как остаются недоказанными уравнения переноса (законы Фурье, Фика и др.), и, строго говоря, задание коэффициентов переноса для смесей представляет большую проблему. Микроскопическая теория позволяет решить эту проблему на основе решения кинетического уравнения. Одночастичная функция распределения содержит всю информацию о плотности, скорости, температуре, напряжениях и тепловом потоке в неравновесной системе. Но эта функция зависит от семи переменных, а не от четырех, как все перечисленные выше макроскопические параметры.

Описание свойств переноса многокомпонентных газовых смесей при отсутствии ионизации дано в рамках первого приближения теории Чепмена-Энскога с использованием простейших аппроксимационных соотношений Уилки и Мейсона–Саксены [6–9].

Вектор $\vec{J}_m$ диффузионного потока *m*-го компонента определяет количество вещества, переносимое через единицу поверхности за единицу времени $\left[кг / м^2 / сек\right]$. В простейших приближенных методах вектор $\vec{J}_m$ диффузионного потока для каждого компонента смеси записывается в виде закона Фика [5]

$$\vec{J}_m = -\rho D_m \nabla Y_m \qquad (29)$$

или в виде закона Фика с поправкой [9]

$$\vec{J}_m = -\rho D_m \nabla Y_m + \rho Y_m \sum_{m=1}^{N_{sp}} \left(D_m \nabla Y_m \right).$$

Как уже говорилось, второй член в этой формуле – это корректирующая поправка для обеспечения условия (12) баланса массы. Эффективный коэффициент D_m диффузии m–го компонента смеси, $\left[м^2 / с \right]$, считается либо одинаковым для всех компонентов (чисто бинарная модель), либо находится усреднением по правилу Уилки [6–8]

$$D_m = \left(\frac{1}{M} - \frac{Y_m}{M_m} \right) \left(\sum_{k=1, k \neq m}^{N_{sp}} \frac{Y_k}{M_k D_{mk}} \right)^{-1}, \qquad (30)$$

где M_m и M – соответственно молярные массы компонента m и смеси, см. (9). В (30) D_{mk} – бинарные коэффициенты диффузии, определяемые диффузией компонента m в компонент k. Отметим, что при равенстве бинарных коэффициентов диффузии отдельных компонентов $D_{mk} = D$ получается, что эффективный коэффициент диффузии одинаков для всех компонентов, $D_m = D$. Отметим, что в оригинальных работах [6–8] формула (30) приводится в эквивалентном виде

$$D_m = \left(1 - X_m \right) \left(\sum_{k=1, k \neq m}^{N_{sp}} \frac{X_k}{D_{mk}} \right)^{-1} \qquad (31)$$

с использованием молярных (называемых также мольными) долей смеси (10).

Для расчета бинарных коэффициентов D_{mk} обычно используются различные аппроксимационные соотношения.

Когда состав смеси является неоднородным, градиент концентрации любого компонента смеси обеспечивает потенциальную возможность для диффузии этого компонента. Диффундирующие частицы вытекают из области высокой концентрации в область, где концентрация этого компонента низка

(подобно переносу тепла за счет теплопроводности). В общем многокомпонентном случае формулы для диффузионных потоков (полученные на основе современной кинетической теорией газов) крайне затруднительны в использовании, поскольку в литературе за редким исключением отсутствуют какие-либо практические сведения по обобщённым коэффициентам многокомпонентной диффузии (величины D_{mk} зависят от молярных долей и обычно не табулируются), а существующие экспериментальные данные относятся в основном к коэффициентам диффузии в чисто бинарных газовых смесях. Для многокомпонентных смесей газокинетическая теория даёт громоздкие формулы, связывающие коэффициенты диффузии смеси с бинарными коэффициентами диффузии для различных пар компонентов смеси.

Другая сторона проблемы определения коэффициентов диффузии компонентов связана с явлениями турбулентности. При использовании RANS – осредненных по Рейнольдсу (или Фавру) уравнений, – т.е. в RANS моделях турбулентности, определяющие уравнения диффузии компонент, имеют тот же самый вид, но коэффициент диффузии D_k заменяется на $D_k + D_T$, где D_T – коэффициент турбулентной диффузии. Например, в $k-\varepsilon$ модели турбулентности имеем $D_T \sim k^2/\varepsilon$. Справедливо следующее соотношение между характерным коэффициентом молекулярной диффузии D_M и коэффициентом D_T [1]:

$$r = \frac{D_M}{D_T} \sim \frac{D_M}{ul} \sim \frac{D_M}{\nu}\frac{1}{Re},$$

где ν – кинематическая вязкость, u – масштаб турбулентной скорости, $u \sim \sqrt{k}$, $l \sim k^{3/2}/\varepsilon$ – масштаб турбулентной длины. При $Re \to \infty$ турбулентная диффузия D_T доминирует над молекулярной диффузионной составляющей D_M.

В общем случае турбулентная диффузия определяется крупномасштабной турбулентностью и обуславливает модель равной турбулентной диффузии для

всех компонентов. Таким образом, при $Re \to \infty$ эффект молекулярной диффузии исчезает, а перенос усредненных компонентов осуществляется преимущественно турбулентностью с равной диффузией.

Подводя промежуточный итог, скажем еще раз: влияние различия коэффициентов молекулярной диффузии связано с числом Рейнольдса Re. В пределе $Re \to 0$ влияние различий в коэффициентах молекулярной диффузии достигает своей максимальной степени. В задачах турбулентности, когда Re возрастает, степень различий уменьшается (асимптотически до 0). Турбулентная поправка к коэффициенту λ_0 молекулярной теплопроводности имеет вид:

$$\lambda = \lambda_0 + \rho c_p D_T / Pr,$$

где Pr – число Прандтля. Коэффициенты вязкости μ и теплопроводности λ смеси можно определить с помощью аппроксимаций Уилки и Мейсона-Саксены [6–9, 11], получивших распространение при практических расчетах.

Отметим, что в уравнениях для однокомпонентной среды молекулярная вязкость μ подчинена закону Сазерленда

$$\mu = A_{st} \frac{T^{3/2}}{T + T_{st}} \tag{32}$$

с некоторыми заданными значениями A_{st}, T_{st}, постоянными или зависящими от температурных интервалов. Можно взять, например, $A_{st} = 1.46\ 10^{-6}$, $T_{st} = 122^o K$.

Для расчета молекулярной вязкости компонентов смеси обычно применяется модифицированная формула Сазерленда:

$$\mu_k (T) = C_{1,k}\, T^{\Delta_k} / \left(T + C_{0,k}\right).$$

Для стандартной формулы Сазерленда (32) $\Delta_k = 1.5$, но для широкого диапазона температур введение зависимости параметра Δ_k от температуры

может улучшить точность аппроксимации по сравнению со стандартной формулой.

В многокомпонентной среде правильный расчет молекулярной вязкости μ смеси весьма важен, так как вязкость смеси нужна для постановки граничных условий для турбулентных параметров, для определения трения на твердых границах и т.п. Вязкость смеси может быть рассчитана на основе молекулярной вязкости компонентов (как заданных функций температуры) следующим образом:

$$\mu = \sum_{k=1}^{N_{sp}} \left[\mu_k(T) \left(\sum\nolimits_{j=1}^{N_{sp}} \phi_{k,j}(T) X_j / X_k \right)^{-1} \right] , \qquad (33)$$

где формула для вычисления коэффициентов взаимности $\phi_{k,j}$ приведена в [6] и имеет вид

$$\phi_{k,j} = \left(1 + \sqrt{\mu_k / \mu_j}\, \sqrt[4]{M_j / M_k}\right)^2 / \sqrt{8(1 + M_k / M_j)} \ .$$

Заметим, что эта формула не содержит эмпирических констант, в ней постоянные происходят из кинетической теории.

Коэффициент теплопроводности смеси записывается аналогично коэффициенту вязкости (33):

$$\lambda(T) = \sum_{k=1}^{N_{sp}} \left[\lambda_k(T) \left(\alpha \sum\nolimits_{j=1}^{N_{sp}} \phi_{k,j}(T) X_j / X_k + 1 - \alpha \right)^{-1} \right], \qquad (34)$$

здесь $\alpha = 1.065$ либо $\alpha = 1$, (и тогда формулы усреднения (34) и (33) совпадают). Эмпирический весовой коэффициент $\alpha = 1.065$ найден при измерениях коэффициента теплопроводности смеси разреженных бинарных газов, см. [9].

Отметим, что коэффициенты (33) и (34) вязкости μ и теплопроводности λ смеси записаны с использованием молярных концентраций (10).

Коэффициент теплопроводности компонентов смеси в однотемпературном приближении описывает перенос всех видов внутренней энергии и

определяется сечениями всех упругих и неупругих столкновений без химических реакций.

Коэффициенты диффузии (и термодиффузии) в однотемпературном приближении не зависят от колебательных состояний. Процедура определения коэффициентов переноса основана на кинетической теории и требует расчета интегралов столкновений (так называемых Ω–интегралов) в различных диапазонах температур (метод Чепмена-Энскога). Алгоритмы расчета коэффициентов переноса, построенные методами кинетической теории, являются наиболее корректными. Но их применение требует заметных вычислительных затрат, поэтому на практике используют приближенные модели, имеющие хорошую точность и пригодные для инженерных приложений. Такой моделью, например, является известная процедура Эйкена для расчета коэффициента теплопроводности газов с внутренними степенями свободы. Действительно, если молекулы не обладают внутренней энергией, остается справедливым соотношение между коэффициентами вязкости и теплопроводности [11]

$$f = \frac{\lambda}{\mu C_V} = \frac{5}{2}, \tag{35}$$

с помощью которого последний из коэффициентов можно легко вычислить, если известен первый. Поэтому прежде всего было выдвинуто предположение, что это равенство имеет место как для одноатомных, так и для многоатомных газов. Однако это предположение никак не обосновано, поэтому неудивительно, что его использование не очень хорошо оправдывается. Еще до того, как была полностью построена теория Чепмена-Энскога, Эйкен в [11] указал, что, хотя для всех одноатомных газов выполняется соотношение (35), элементарный подход на основе представлений о длине свободного пробега дает для численного множителя не 2.5, а единицу. Это различие вызвано корреляцией между энергией молекулы и ее скоростью, чем в элементарной теории

полностью пренебрегают. Поскольку нет никаких оснований ожидать корреляции между скоростью молекулы и ее внутренней энергией, ясно, что та часть теплопроводности, которая обусловлена переносом внутренней энергии молекул, не должна умножаться на 2.5. Поэтому Эйкен предложил разделять коэффициент λ на две части – коэффициенты теплопроводности поступательных и внутренних степеней свободы:

$$\lambda = \lambda_{tr} + \lambda_{in} = \left[C_{V,\,tr}\,\delta_{tr} + C_{V,\,in}\,\delta_{in} \right]\mu,$$

где $C_{V,\,tr}$, $C_{V,\,in}$ – удельные теплоемкости компонента при постоянном объеме для поступательных и внутренних степеней свободы соответственно, δ_{in}, δ_{tr} – безразмерные коэффициенты. Если молекулы не имеют внутренней энергии, то $\lambda = 2.5\mu \cdot C_V$. В классической формуле Эйкена $\delta_{tr} = 5/2$, $\delta_{\text{in}} = 1$, и тогда с учетом соотношений (см. [11, с. 308])

$$C_{V,\,tr} = \frac{3k_B}{2m}, \quad C_{V,\,in} = \frac{k_B/m}{\gamma - 1},$$

где m – масса частицы компонента, имеем

$$\lambda = \frac{1}{4}(9\gamma - 5)\,\mu C_V, \tag{36}$$

здесь γ – отношение удельных теплоемкостей, $\gamma = C_p/C_V$. Множитель $(9\gamma - 5)/4$ носит название поправки Эйкена для коэффициента теплопроводности многоатомного газа. Эта поправка сих пор широко используется для расчета коэффициента теплопроводности при невысоких температурах. Известны обобщения модели Эйкена на случай высокотемпературного газа при наличии электронного возбуждения. Соотношение (36) можно записать в виде

$$\lambda = \lambda_0 \left(\frac{3}{5} + \frac{4}{15} C_V/R \right),$$

где λ_0 – коэффициент теплопроводности газа, полученный в пренебрежении внутренними степенями свободы молекул.

Гиршфельдер на основе метода Чепмена-Энскога предложил модификацию формулы Эйкена заданием параметра $\delta_{in} = \rho D/\mu$, где D – коэффициент диффузии. Безразмерный параметр δ_{in} зависит от температуры, но слабо. Как показал Гиршфельдер [10], он хорошо аппроксимируется постоянной $\delta_{in} = 1.328$. Поэтому в соответствии с [11, с. 308] можно записать модифицированный коэффициент теплопроводности в виде

$$\lambda = \lambda_0 (0.469 + 0.354 C_V / R).$$

Эффективные коэффициенты вязкости, теплопроводности i–го компонента смеси и диффузии компонента i в компонент j могут быть записаны согласно [11, с. 220] как первые приближения метода Чэпмена–Энскога через так называемые приведенные Q–интегралы. Коэффициенты вязкости и теплопроводности записываются единообразно:

$$\mu_i = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{\pi k_B \cdot T \cdot m_i}}{\pi \sigma_i^2 \cdot \Omega^{(2,2)*}}, \tag{37}$$

$$\lambda_i = \frac{25}{32} \frac{\sqrt{\pi k_B \cdot T \ m_i}}{\pi \sigma_i^2 \times \Omega^{(2,2)*}} \times \frac{3k_B}{2m_i} = \frac{5}{2} \mu_i \cdot C_{V,i}. \tag{38}$$

В этих формулах m_i – масса частицы i-го компонента, $\Omega^{(2,2)*} = f(T^*)$ – приведенный интеграл столкновений, рассчитываемый для потенциала Леннарда-Джонса с учетом зависимости от приведенной температуры $T^* = k_B T / \varepsilon_i$, $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ [*дж* / *K*] – константа Больцмана (равная отношению универсальной газовой постоянной к числу Авогадро N_A), σ_i – эффективное сечение взаимодействия, ε_i – глубина потенциальной ямы. В (38) $C_{V,i} = 3k_B / m_i$ – это удельная теплоемкость (теплоемкость единицы массы) i-го компонента газа при постоянном объеме. Для практического

использования формул (37)–(38) следует параметры m_i выразить через молярные массы компонентов с помощью соотношения

$$m_i = \frac{M_i}{N_A}. \tag{39}$$

Коэффициент теплопроводности компонента k можно записать с помощью молекулярной вязкости с учетом модифицированной поправки Эйкена к коэффициенту теплопроводности для многоатомных газов [7, 11] по формуле

$$\lambda_k = \frac{15}{4} R_k^* \mu_k \left(0.115 + 0.354 \frac{Cp_k}{R_k^*} \right), \tag{40}$$

$C_{p,k}$, $R_k^* = R / M_k$ – удельная теплоемкость при постоянном давлении и удельная газовая постоянная компонента k соответственно. Функция $C_{p,k}(T)$ аппроксимируется многочленом, как описано ниже в разделе 10.

Итак, коэффициент теплопроводности для газов (например, N, O, N_2, O_2, NO и т.п.) можно рассчитать с помощью точной кинетической теории с учетом возбужденных колебательных, вращательных и электронных степеней свободы, а также по приближенным формулам Эйкена и Гиршфельдера. Хотя поправка Эйкена в (40) не имеет строгого теоретического основания, она является физически содержательной. Доказано, что это приближение справедливо, только если электронные состояния не метастабильны и коэффициенты диффузии всех молекулярных квантовых состояний равны. Метастабильные электронные виды должны приводить к аномально большим коэффициентам теплопроводности, тогда как обычные возбужденные электронные состояния из-за их гигантских размеров должны давать значительно меньший вклад в коэффициент теплопроводности, чем можно было бы ожидать на основании предположения Эйкена.

Приведем основные сведения о расчете коэффициентов диффузии многокомпонентных смесей. Предположим, что массовая диффузия в смесях

подчиняется закону Фика (29). В работе [8] предлагается метод определения коэффициентов диффузии бинарных систем, основанный на молекулярно-кинетической теории взаимодействия веществ. Рассмотрим вместо (29) соотношение

$$\vec{J}_m = -\rho D_{mk} \nabla Y_m .$$

Константа пропорциональности ρD_{mk} между локальным диффузионным потоком $\vec{J}_m$ массы частиц сорта m и градиентом ∇Y_m локальной концентрации этих частиц содержит физическую величину, называемую коэффициентом диффузии D_{mk} для частиц сорта m, диффундирующих в вещество сорта k, размерность его $[м^2 / с]$, такая же, как у коэффициентов теплопроводности и кинематической вязкости. В чисто бинарных смесях выполнено $D_{12} = D_{21}$.

В сложных смесях коэффициенты диффузии могут быть получены на основе кинетической теории Чепмена-Энскога. Это теория определяет коэффициент диффузии компонента i в компонент j следующей формулой:

$$D_{i,j} = \frac{3}{16} \frac{\sqrt{2\pi m_{ij} k_B T}}{n \; m_{ij} \; \pi \; \sigma_{i,j}^2 \cdot \Omega_{i,j}^{(1,1)*}} \; . \qquad (41)$$

Здесь n – это отношение числа частиц к занимаемому объему, то есть концентрация частиц, m_{ij} – приведенная масса пары частиц (молекул, атомов, ионов и пр.) типов i и j: $m_{ij}^{-1} = m_i^{-1} + m_j^{-1}$, где m_i, m_j – массы частиц компонентов. Параметр $\sigma_{i,j}$ – диаметр столкновения, который можно рассматривать как эффективный молекулярный диаметр для столкновений частиц типов i и j. Если σ_i и σ_j – поперечные сечения взаимодействия, то $\sigma_{i,j} = 0.5\left(\sigma_i + \sigma_j\right)$ – средний диаметр зоны столкновения частиц i и j, (который обычно измеряется в ангстремах), $\Omega_{i,j}^{(1,1)*}$ – приведенный интеграл столкновений веществ i и j, рассчитываемый для потенциала Леннарда-Джонса с учетом

зависимости от приведенной температуры $T^* = k_B T / \varepsilon_{i,j}$, k_B – константа Больцмана, а эффективная глубина потенциальной ямы $\varepsilon_{i,j}$ для столкновений частиц веществ i и j находится по формуле $\varepsilon_{i,j} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}$. Для практического использования формулы (41) следует параметры m_i, m_j выразить через молярные массы компонентов с помощью соотношения (39), а параметр n – отношение числа частиц к занимаемому объему – выразить через давление и температуру из уравнения состояния Клапейрона-Менделеева

$$p = n k_B T . \qquad (42)$$

Интегралы взаимодействия в (37), (38) и (41) зависят, вообще говоря, от конкретного типа молекул и температуры. Тип молекул определяет межмолекулярные силы притяжения и отталкивания, возникающие при столкновении молекул. Хорошее приближение для этих сил дается межмолекулярным потенциалом Леннарда-Джонса. Этот потенциал основан на двух параметрах: молекулярном диаметре σ и глубине потенциальной ямы ε. Последний параметр – это энергия, необходимая для отделения двух молекул друг от друга. Оба параметра могут быть определены на основе данных о физических свойствах молекул.

Мы считаем, что все значения Ω–интегралов и параметры σ_i, ε_i находятся по известным таблицам; (табулируются величины σ_i, ε_i / k_B, см. [2]).

Приведенные Q–интегралы $\Omega_{i,j}^{(1,1)*}$ и $\Omega^{(2,2)*}$ служат для описания взаимодействия между одинаковыми и разными частицами; они получены нормировкой интегралов $\Omega_{i,j}^{(1,1)}$ и $\Omega^{(2,2)}$ на соответствующие Q-интегралы для модели твердых сфер. В сравнении с ненормированными интегралами приведенные Q-интегралы обладают тем преимуществом, что значительно слабее зависят от температуры и, кроме того, меньше отличаются от единицы, т.е. удобнее для приближенных расчетов.

Данные о коэффициентах переноса необходимы для определения тепловой нагрузки и сопротивления летательных аппаратов, а также для других прикладных задач физической газодинамики. В сильно неравновесных условиях перенос тепла и массы определяется многими факторами.

7. Химические реакции

Уравнения балансов для отдельных химических компонентов смеси в диффузионном приближении (29) имеют вид

$$\frac{\partial(\rho Y_m)}{\partial t}+\frac{\partial(\rho u_j Y_m)}{\partial x_j}=\frac{\partial}{\partial x_j}\left[\rho D_m \frac{\partial Y_m}{\partial x_j}\right]+\dot{\omega}_m\ ,\ \ m=1,\ldots,\ N_{sp}. \qquad (43)$$

Здесь $\dot{\omega}_m$ – источниковый член, представляющий собой интенсивность производства частиц (атомов, молекул, радикалов) сорта m за счет химических реакций. Как уже отмечалось, уравнения (43) являются линейно-зависимыми. Уравнение состояние (5) можно записать в виде

$$p=R_{mix}\rho T\ ,$$

где

$$R_{mix}=\sum_{m=1}^{N_{sp}} Y_m R_m = R\sum_{m=1}^{N_{sp}} Y_m / M_m\ ,$$

$R_m=R/M_m$ – приведенная (индивидуальная) газовая постоянная $[дж/кг/\ \text{К}]$;

R – универсальная газовая постоянная $[дж/моль/К]$; M_m – молярная масса компонента сорта m смеси $[кг/моль]$.

Запишем трехмерную систему уравнений для многокомпонентных реагирующих течений в форме системы законов сохранения

$$U_t+F(U)_x+G(U)_y+H(U)_z+Fv(U)_x+Gv(U)_y+Hv(U)_z=S(U).$$

Здесь $U,\ F(U),\ G(U),\ H(U),\ Fv(U),\ Gv(U),\ Hv(U)$ – векторы консервативных переменных и потоков. Источник $S(U)$ является однородной

функцией U; это, в частности, означает, что нет явной зависимости от координат (x,y,z) и времени t. В случае невязкого течения вязкие члены $Fv(U)$, $Gv(U)$, $Hv(U)$ равны нулю.

Если временной масштаб системы обыкновенных дифференциальных уравнений $U_t = S(U)$ на порядки меньше временного масштаба системы уравнений без источника

$$U_t + F(U)_x + G(U)_y + H(U)_z + Fv(U)_x + Gv(U)_y + Hv(U)_z = 0,$$

то говорят, что задача является жесткой по источнику.

В процессах горения, а также в случае высокоскоростных химически реагирующих течений источниковый член описывает химические реакции, которые могут быть намного быстрее, чем течение газа, что приводит к проблемам численной жесткости. Недостаточное пространственное или временное разрешение может привести к неправильной скорости распространения разрывов и появлению нефизических эффектов в случае использования численных методов, созданных для нереагирующих потоков. Схемы с корректным расчетом скорости распространения разрывов для жестких моделей реагирующих течений до сих пор остаются предметом разработок.

8. Расчет процессов горения топлива

Химические реакции в газах являются очень сложными. Поэтому мы сначала продемонстрируем технику расчета источника на примере двухстадийной реакции метана

$$CH_4 + 1.5O_2 \underset{k_{b1}}{\overset{k_{f1}}{\rightleftharpoons}} CO + 2H_2O, \qquad CO + 0.5O_2 \underset{k_{b2}}{\overset{k_{f2}}{\rightleftharpoons}} CO_2,$$

где $k_{f1}, k_{b1}, k_{f2}, k_{b2}$ – прямые (f) и обратные (b) константы скорости реакции.

Считаем, что они зависят от температуры и подчиняются закону Аррениуса

$$k_{f1}, k_{b1}, k_{f2}, k_{b2} = A\, T^{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

со своими значениями параметров A, β, E_a.

Скорости изменения молярно-объемных концентраций $\left[моль / м^3\right]$ определяются из нелинейной системы обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = -1\left(k_{f1}[CH_4]^1 [O_2]^{1.5} - k_{b1}[CO]^1 [H_2O]^2\right)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -1.5\left(k_{f1}[CH_4]^1 [O_2]^{1.5} - k_{b1}[CO]^1 [H_2O]^2\right) - 0.5\left(k_{f2}[CO]^1 [O_2]^{0.5} - k_{b2}[CO_2]^1\right)$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = 2\left(k_{f1}[CH_4]^1 [O_2]^{1.5} - k_{b1}[CO]^1 [H_2O]^2\right)$$

$$\frac{d[CO]}{dt} = -1.5\left(k_{f1}[CH_4]^1 [O_2]^{1.5} - k_{b1}[CO]^1 [H_2O]^2\right) - 1\left(k_{f2}[CO]^1 [O_2]^{0.5} - k_{b2}[O_2]^1\right)$$

В общем случае имеем N_r реакций, стехиометрическая формула которых имеет вид

$$\sum_{m=1}^{N_{sp}} \upsilon'_{mj} \langle C_m \rangle \rightleftharpoons \sum_{m=1}^{N_{sp}} \upsilon''_{mj} \langle C_m \rangle,$$

где j – номер реакции, $j = 1, \ldots, N_r$, $\upsilon'_{mj}, \upsilon''_{mj}$ – молярные стехиометрические коэффициенты, $\langle C_m \rangle$ – химический символ реагента и продукта химических реакций. Из закона сохранения массы следует

$$\sum_{k=1}^{N_{sp}} \upsilon'_{kj} M_k = \sum_{k=1}^{N_{sp}} \upsilon''_{kj} M_k$$

для каждой реакции j. Скорость реакции для m-го компонента в реакции j определяется из уравнения

$$\dot{\omega}_{mj} = \left(\frac{dC_m}{dt}\right)_j = \left(\upsilon''_{mj} - \upsilon'_{mj}\right)\left(k_{fj}\prod_{t=1}^{N_{sp}}[C_t]^{\upsilon'_{tj}} - k_{bj}\prod_{t=1}^{N_{sp}}[C_t]^{\upsilon''_{tj}}\right).$$

Здесь $C_m = \rho Y_m / M_m = \rho_m / M_m$ – молярно-объемная концентрация $\left[моль/м^3\right]$ компонента $\langle C_m \rangle$. Окончательно, с учетом всех реакций, скорость образования m -го компонента есть

$$\dot{\omega}_m = M_m \sum_{j=1}^{N_r} \dot{\omega}_{mj}.$$

Используя обозначение Y_m / M_m для молярно-массовой концентрации $\left[моль/кг\right]$ (количество вещества в единице массы), получим,

$$\dot{\omega}_m = M_m \sum_{j=1}^{N_r} \dot{\omega}_{mj}, \quad \dot{\omega}_{mj} = \left(\upsilon''_{mj} - \upsilon'_{mj}\right)\left(k_{fj}\prod_{t=1}^{N_{sp}}\left[\frac{\rho Y_t}{M_t}\right]^{\upsilon'_{tj}} - k_{bj}\prod_{t=1}^{N_{sp}}\left[\frac{\rho Y_t}{M_t}\right]^{\upsilon''_{tj}}\right).$$

Тем самым источник в уравнениях конвекции-диффузии компонентов

$$\frac{\partial(\rho Y_m)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j Y_m)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j}\left[\rho D_m \frac{\partial Y_m}{\partial x_j}\right] + \dot{\omega}_m$$

полностью определен, за исключением участия в реакциях дополнительных частиц типа «третьего тела».

Учет влияния третьего тела. Если в уравнении реакции присутствует дополнительная частица M (что, например, характерно для реакций диссоциации и рекомбинации)

$$M + \sum_{m=1}^{N_{sp}} \upsilon'_{mj} \langle C_m \rangle \rightleftharpoons \sum_{m=1}^{N_{sp}} \upsilon''_{mj} \langle C_m \rangle + M,$$

которая не меняется в ходе превращения, но участвует в энергетическом балансе реакции, то ее молярно-объемная концентрация вычисляется согласно правилу

$$C_M = \sum_{k=1}^{N_{sp}} \alpha_{kj} C_k .$$

Формула для вычисления скорости реакции при этом видоизменяется:

$$\dot{\omega}_{mj} = \left(\upsilon''_{mj} - \upsilon'_{mj}\right) C_M \left(k_{fj} \prod_{t=1}^{N_{sp}} \left[\frac{\rho Y_t}{M_t} \right]^{\upsilon'_{tj}} - k_{bj} \prod_{t=1}^{N_{sp}} \left[\frac{\rho Y_t}{M_t} \right]^{\upsilon''_{tj}} \right).$$

9. О переопределенности системы уравнений многокомпонентной газовой динамики

Преобразование закона сохранения в систему N_{sp} уравнений конвекции–диффузии приводит к переопределенности системы – уравнений становится больше, чем алгебраически независимых переменных. Возможны следующие решения этой проблемы:

1. Замена одного из уравнений (по выбору, с номером m), алгебраическим соотношением, следующим из определения:

$$Y_m = 1 - \sum_{k \neq m} Y_k .$$

2. Расчет на каждом временном шаге переопределенной системы так, как если бы переменные Y_k являлись независимыми. После каждого шага должна проводиться коррекция, обеспечивающая выполнение условия (8). Пусть Y_k – значения массовых долей до коррекции, $\tilde{Y}_k$ – после коррекции, $k = 1, \ldots, N_{sp}$. Сохраняющая пропорции компонентов и гарантирующая от смены знака коррекция выглядит как

$$\tilde{Y}_k = Y \Big/ \sum Y_m .$$

3. Расчет на каждом временном шаге переопределенной системы так, как будто переменные Y_k являются независимыми, но без какой-либо коррекции, по крайней мере на каждом временном шаге. Вместо этого величина дисбаланса

$$\varepsilon_Y = 1 - \sum Y_m$$

служит как одна из количественных апостериорных оценок погрешности расчетной схемы. В случае превышения нормы дисбаланса заданного значения могут приниматься решения по коррекции перед дальнейшим расчетом или по пределам пригодности численной схемы.

10. Аппроксимация термодинамических функций

Для вычисления термодинамических величин будем использовать полиномиальное представление [11]. Всюду ниже строчной буквой «*c*» обозначена мольная форма записи, прописная буква «C» обозначает переменную в массовой форме. Например, размерность $\left[c_p\right]$ = *дж/моль/K*, а размерность $\left[C_p\right]$ = *дж/кг/K*. Как правило, полиномом представляется величина c_p, переход к величине C_p осуществляется по формуле $C_{p,k} = c_{p,k} / M_k$.

1) Удельная теплоемкость смеси

$$\frac{C_{p,m}}{R} = a_{0,m} + a_{1,m}T + a_{2,m}T^2 + a_{3,m}T^3 + a_{4,m}T^4,$$

$$\frac{C_{p,m}}{R_m} = a_{0,m} + a_{1,m}T + a_{2,m}T^2 + a_{3,m}T^3 + a_{4,m}T^4, \qquad R_m = R/W_m,$$

$$C_p = \sum_{m=1}^{N_{sp}} Y_m C_{p,m}(T) = R\sum_{k=0}^{4} B_k\ T^k, \qquad B_k = \sum_{m=1}^{N_{sp}} a_{k,m} Y_m / W_m.$$

2) Энтальпия смеси $\left(h = e + p/\rho\right)$

$$h_m = h^0 + \int_{T_0}^{T} C_{p,m}(T)\,dT,$$

$$\frac{h_m}{R_m T} = a_{0,m} + \frac{a_{1,m}T}{2} + \frac{a_{2,m}T^2}{3} + \frac{a_{3,m}T^3}{4} + \frac{a_{4,m}T^4}{5} + \frac{a_{5,m}}{T},$$

$$h = \sum_{m=1}^{N_s} Y_m h_m = R\left(\sum_{k=0}^{4} \mathrm{A}_k\ T^{k+1} + \mathrm{A}_5\right),$$

$$\mathrm{A}_k = \frac{1}{k+1}\sum_{m=1}^{N_s} a_{k,m}\, Y_m \,/W_m = \frac{1}{k+1}\; B_k,\; k = 0,\ldots,4;$$

$$\mathrm{A}_5 = \sum_{m=1}^{N_s} a_{5,m}\, Y_m \,/M_m \,.$$

3) Энтропия смеси:

$$S = \int_{T_0}^{T} C_p\left(T\right)/T\, dT\,,$$

$$\frac{S_m}{R_m} = a_{0,m}\, ln\; T + a_{1,m}\, T + \frac{a_{2,m}\, T^2}{2} + \frac{a_{3,m}\, T^3}{3} + \frac{a_{4,m}\, T^4}{4} + a_{6,m},$$

$$S = \sum_{m=1}^{N_{sp}} Y_m\, S_m = R\left(\mathrm{K}_0 ln\; T + \sum_{k=1}^{4}\mathrm{K}_k\; T^{k+1} + \;\mathrm{K}_5\right),$$

$$\mathrm{K}_0 \;= \sum_{m=1}^{N_{sp}} a_{0,m}\, Y_m / M_m \;= B_0\,,$$

$$\mathrm{K}_k = \frac{1}{k}\sum_{m=1}^{N_{sp}} a_{k,m}\, Y_m / M_m = \frac{1}{k} B_k, \quad k = 1,\ldots,4\,,$$

$$\mathrm{K}_5 = \sum_{m=1}^{N_{sp}}\; a_{6,m}\, Y_m / W_m \,.$$

4) Энергия Гиббса $\left(G = h - TS\right)$

$$\frac{G_m}{R_m T} = \frac{h_m}{R_m T} \;-\; \frac{S_m}{R_m} = a_{0,m}\left(1 - lnT\right) - \frac{a_{1,m} T}{2} - \frac{a_{2,m} T^2}{6} - \frac{a_{3,m} T^3}{12} - \frac{a_{4,m} T^4}{20} + \frac{a_{5,m}}{T} - a_{6,m}\,,$$

$$G = \sum_{m=1}^{N_{sp}} Y_m G_m \,.$$

5) Константа равновесия

Если константа скорости обратной реакции k_{bj} не задана явно, то она определяется по константе равновесия, которая фактически является отношением равновесных концентраций $K_j = k_{fj}\,/k_{bj}$, j – номер реакции. Ее

можно вычислить, приравняв нулю производную энергии Гиббса. Тогда для константы равновесия получается выражение

$$K_j = \left(\frac{p_a}{RT} \right)^{\nu} exp\left(\frac{\Delta S_j}{R} - \frac{\Delta h_j}{RT} \right),$$

здесь $p_a = 1$ бар,

$$\nu = \sum_{m=1}^{N_{sp}} \upsilon''_{mj} - \sum_{m=1}^{N_{sp}} \upsilon'_{mj} = \sum_{m=1}^{N_{sp}} \nu_{mj}$$

– изменение числа молей при протекании $j-$ой реакции;

$$\Delta S_j = \sum_{m=1}^{N_{sp}} \nu_{mj} S_m \ , \quad \Delta h_j = \sum_{m=1}^{N_{sp}} \nu_{mj} h_m$$

– изменение энтропии и энтальпии соответственно при протекании $j-$ой реакции.

В полиномиальном представлении

$$K_j(T) = \left(\frac{p_a}{RT} \right)^{-\nu} exp\left(a_0 (lnT - 1) + \frac{a_1 T}{2} + \frac{a_2 T^2}{6} + \frac{a_3 T^3}{12} + \frac{a_4 T^4}{20} - \frac{a_5}{T} + a_6 \right),$$

$$a_k = \sum_{m=1}^{N_{sp}} \nu_{mj} \ a_{k,m} \ , \ k = 0, \ldots, 6.$$

Зная энтальпию h, можно найти температуру методом Ньютона

$$T_{i+1} = T_i - (F_i - \hat{h}) / F_i' , \quad i = 1, \ldots, I_{max},$$

$$F_i = \sum_{m=1}^{N_{sp}} Y_m h_m = R \left(\sum_{k=1}^{4} B_k T^k + B_5 \right),$$

$$B_k = \sum_{m=1}^{N_{sp}} \frac{Y_m}{W_m} a_{k,m} \ , \quad k = 1, \ldots, 5 \ ,$$

$$\frac{h_m}{R_m T} = a_{0,m} + \frac{a_{1,m} T}{2} + \frac{a_{2,m} T^2}{3} + \frac{a_{3,m} T^3}{4} + \frac{a_{4,m} T^4}{5} + \frac{a_{5,m}}{T} \ ,$$

$$F_i' = C_p(T_i) = \sum_{m=1}^{N_{sp}} Y_m C_{p,m}(T_i) = R \sum_{k=0}^{4} A_k T^k, \quad A_k = \sum_{m=1}^{N_{sp}} \frac{Y_m}{M_m} a_{k,m},$$

$$\frac{C_{p,m}}{R_m} = a_{0,m} + a_{1,m}T + a_{2,m}T^2 + a_{3,m}T^3 + a_{4,m}T^4 .$$

Заметим, что для большинства практических целей достаточно аппроксимировать парциальную энтальпию каждой газовой компоненты линейной функцией $h_m = C_{p,m}T + h_m^0$, в которой через $C_{p,m}$ обозначена парциальная изобарная (при постоянном давлении) теплоёмкость на одну частицу компонента, а через h_m^0 – парциальная энтальпия компонента при нулевой температуре (которую часто называют стандартной теплотой образования частиц сорта m).

11. Заключительные замечания

Представленная система уравнений даже при условии ее реализации на суперкомпьютерах с большим числом процессоров является ресурсоемкой как по объему вычислительных затрат, так и по объему требуемой памяти. Ответственный учет турбулентных эффектов и возможности фазовых превращений ведет к дальнейшему росту вычислительных ресурсов. Алгоритм решения указанной задачи находится в стадии разработки и будет изложен в последующем препринте.

Библиографический список

1. Poinsot T., Veynante D. Theoretical and numerical combustion. // Edwards, 3rd Edition, 2011.

2. Суржиков С.Т. Радиационная газовая динамика спускаемых космических аппаратов. Многотемпературные модели // ИПМех РАН, 2013, 706 с.

3. Menter F.R. Two-equation eddy-viscosity turbulence models for engineering applications // AIAA-Journal, 1994, v. 32, No. 8, p. 269–289.

4. Vieser W., Esch T., Menter F. Heat transfer predictions using advanced two-equation turbulence models // CFX Validation Report 10/0602, AEA Technology, 2002, p. 1–69.

5. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука. 1987. 491 с.

6. Wilke C.R. A viscosity equation for gas mixtures // J. Chem. Phys., v.18, №4, pp. 517–522, 1950.

7. Wilke C.R. Diffusional Properties of Multicomponent Gases // Chemical engineering progress. 1950. Vol.46. №2, p. 95–104.

8. Fairbanks D. F., Wilke C. R. Diffusion Coefficients in Multicomponent Gas Mixtures Ind. Eng. Chem., 1950, 42 (3), p. 471–475.

9. Mason E. A., Saxena S. C. Approximate Formula for the Thermal Conductivity of Gas Mixtures // Physics of Fluids, 1958. Vol. 1, № 5, p.361–369.

10. Гиршфельдер Д., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкости. М.: Изд-во иностр. лит., 1961, 928 с.

11. Ферцигер Д., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1975, 555 с.