

СТАТЬЯ

УДК 536.24

**ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИИ
НЕДНОРОДНОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПЛОТНОСТИ
В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ БИНАРНОЙ СМЕСИ****Емельянов В.М., Леднев А.К.***Институт проблем механики имени А.Ю. Ишлинского Российской академии наук,
Москва, e-mail: icingsugar@mail.ru*

Аннотация. Представлена система уравнений динамики и теплопереноса в сверхкритической бинарной смеси, являющейся модификацией системы уравнений для описания динамики и теплопереноса в однокомпонентной сверхкритической среде. Исходная модель была дополнена двумя уравнениями диффузии компонентов, в качестве уравнения состояния использовалась сумма уравнений состояний компонентов (закон Дальтона) с соответствующей поправкой, учитывающей взаимодействие молекул разных компонент, а коэффициенты динамической вязкости и удельной теплоемкости смеси при постоянном объеме представлены в виде выражений через соответствующие коэффициенты компонент. Пример расчета пистон-эффекта в замкнутой области для однокомпонентной среды показал, что модифицированная и первоначальная модели дают сходные результаты. Проведены расчеты релаксации разрыва плотности и температуры в одно- и неоднородной по составу сверхкритической бинарной смеси при условии равенства начального давления по обе стороны от разрыва. Показано, что в случае неоднородной по составу смеси существует область начальных параметров, при которых режим релаксации характеризуется значительными локальными изменениями плотности слева и справа от начального разрыва. Интенсивность этих изменений зависит от степени приближения к термодинамической критической точке.

Ключевые слова: численный расчет, сверхкритическая бинарная смесь, разрыв температуры и плотности, релаксация, степень приближения к критической точке

Работа выполнена в рамках задания по госбюджетной теме FFGN-2024-0005 № 124012500442-3.

**NUMERICAL MODELLING OF RELAXATION
OF TEMPERATURE AND DENSITY DISCONTINUITY
IN A SUPERCRITICAL BINARY MIXTURE****Emelyanov V.M., Lednev A.K.***Institute for Problems in Mechanics Russian Academy of Sciences,
Moscow, e-mail: icingsugar@mail.ru*

Annotation. Set of governing equations of dynamics and heat transfer in a supercritical binary mixture is presented. The set of equations is a modification of that of dynamics and heat transfer for a one-component supercritical fluid. The initial model is supplemented with two diffusion equations of the components, the sum of the equations of states of the components (Dalton's law) was used as the equation of state with an appropriate correction taking into account the interaction of molecules of different components, and the coefficients of dynamic viscosity and specific heat of the mixture at constant volume are presented as expressions through the corresponding coefficients of the components. An example of calculating the piston effect in a closed area for a one-component fluid showed that the modified and initial models give similar results. Numerical calculations of the decay of density and temperature discontinuity at the same initial pressure on both sides of the discontinuity are carried out for homogeneous and heterogeneous supercritical binary mixture. It is shown that for heterogeneous mixtures there is a parameter range in which the decay is characterized by significant local density perturbations to the left and right of the initial discontinuity. The intensity of the local density perturbations depends on the distance to the thermodynamic critical point.

Keywords: numerical calculations, supercritical binary mixture, density and temperature discontinuity, relaxation, distance to the critical point

The work was carried out within the framework of the assignment on the state budget topic FFGN-2024-0005 No. 124012500442-3.

К настоящему времени проведено большое число теоретических, экспериментальных и численных исследований особенностей тепло- и массопереноса в однокомпонентных сверхкритических флюидах вблизи критической точки. Выявлен ряд особенностей конвективного теплообмена, тепло- и массопереноса при нагревании

границ замкнутой области (так называемый «пистон-эффект») и релаксации возмущенных термодинамических параметров [1–3]. Характер обнаруженных особенностей существенным образом зависит от степени приближения к критической точке.

Можно ожидать, что в однородной по составу бинарной смеси должны про-

являться все особенности тепло- и массопереноса, характерные для однокомпонентных флюидов. В самом деле, составленная в определенной пропорции из двух компонентов смесь может рассматриваться как некоторый новый однокомпонентный флюид. Критические параметры, термодинамические свойства и свойства переноса такого флюида могут быть найдены по известным свойствам составляющих. Этому вопросу посвящено множество исследований [4, 5], в которых предложены адекватные уравнения состояния для описания смеси с любым соотношением компонентов для большинства имеющих практическое значение смесей. Релаксация температурно-плотностной неоднородности в этом случае может быть описана с помощью уравнений, справедливых для описания однокомпонентной среды, и использования уравнения состояния для смеси.

В случае неоднородных по составу смесей система уравнений должна быть дополнена уравнением диффузии, а давление в бинарной системе представляется как сумма давлений компонентов.

В данной работе приведена система уравнений для расчетов движения и теплопереноса в бинарных смесях и представлен численный расчет релаксации неоднородностей плотности и температуры в однородной и неоднородной по составу смеси углекислого газа и шестифтористой серы, находящейся вблизи критической точки. В качестве температурно-плотностной неоднородности рассмотрен начальный разрыв температуры и плотности.

Целью исследования является определение особенностей тепло- и массопереноса в сверхкритических бинарных смесях.

Материалы и методы исследования

Исследование проводится методом численного решения системы уравнений для описания движения и теплопереноса в бинарной смеси.

Система одномерных безразмерных уравнений для описания движения и теплопереноса в бинарной смеси может быть записана в виде (прямым шрифтом изображаются безразмерные величины, а наклонным – размерные) [6]:

$$\rho \left[\rho \left(\text{Sh} \frac{\partial V_x}{\partial t} + V_x \frac{\partial V_x}{\partial x} \right) + \frac{\partial p}{\partial x} \right] = \frac{4}{3} (C_R^a \rho_a + C_R^b \rho_b) \frac{\partial^2 V_x}{\partial x^2}, \quad (1)$$

$$\text{Sc}_a \rho \left(\text{Sh} \frac{\partial \rho_a}{\partial t} + V_x \frac{\partial \rho_a}{\partial x} + \rho_a \frac{\partial V_x}{\partial x} \right) = C_R^a \left(\rho \frac{\partial^2 \rho_a}{\partial x^2} - \rho_a \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \right), \quad (2)$$

$$\text{Sc}_b \rho \left(\text{Sh} \frac{\partial \rho_b}{\partial t} + V_x \frac{\partial \rho_b}{\partial x} + \rho_b \frac{\partial V_x}{\partial x} \right) = C_R^b \left(\rho \frac{\partial^2 \rho_b}{\partial x^2} - \rho_b \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \right), \quad (3)$$

$$\left(\frac{\rho_a}{\gamma_0^a - 1} + \frac{\rho_b}{\gamma_0^b - 1} \right) \left(\text{Sh} \frac{\partial T}{\partial t} + V_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + M_0^2 T \frac{\partial p}{\partial T} \frac{\partial V_x}{\partial x} = C_{\text{pe}} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (4)$$

$$\rho = \rho_a + \rho_b. \quad (5)$$

$$p = \left[\frac{R_a c}{1 - b_a c \rho} + \frac{R_b (1 - c)}{1 - b_b (1 - c) \rho} \right] \rho T - \left[a_a c^2 + A_{ab} c (1 - c) + a_b (1 - c)^2 \right] \rho^2 \quad (6)$$

где $\text{Sh} = \frac{L}{\tilde{V} \tilde{t}}$ – число Струхала для смеси, L – масштаб длины, \tilde{t} – масштаб времени, \tilde{V} – масштаб скорости; $\tilde{p} = \tilde{\rho} \tilde{V}^2$ – масштаб давления, $\tilde{\rho}$ – масштаб плотности, $C_R^a = \frac{\mu_a}{\tilde{\rho} L \tilde{V}}$,

$C_R^b = \frac{\mu_b}{\tilde{\rho} L \tilde{V}}$, $\text{Sc}_a = \frac{\mu_a}{\tilde{\rho} D}$ – число Шмидта для газа (a); $\text{Sc}_b = \frac{\mu_b}{\tilde{\rho} D}$ – число Шмидта для газа (b);

D – коэффициент диффузии, $\gamma_0^a = \frac{R + C_v^a}{C_v^a}$, R – универсальная газовая постоянная;

$\gamma_0^b = \frac{R + C_v^b}{C_v^b}$; $M_0 = \frac{\tilde{V}}{\sqrt{R \tilde{T}}}$, \tilde{T} – масштаб температуры; $C_{\text{pe}} = \frac{\lambda}{R \tilde{\rho} \tilde{V} L}$.

Здесь для $t > 0$, и $0 < x < 1$ уравнение (1) является уравнением движения Навье – Стокса смеси газов (a) и (b) со скоростью V_x , уравнения (2), (3) представляют собой уравнения диффузии соответственно компонентов (a) и (b), уравнение (4) есть уравнение баланса энергии, соотношение (5) определяет плотность смеси как сумму плотностей компонентов (a) и (b) и уравнение (6) является уравнением состояния смеси (закон Дальтона).

В системе уравнений (1)–(6) ρ есть плотность смеси, p – давление смеси, D – коэффициент диффузии, T – температура смеси, λ – коэффициент теплопроводности. Отношение $c = \rho_a / \rho$ является массовой концентрацией компонента (a), соответственно $(1 - c) = \rho_b / \rho$ – массовая концентрация компонента (b).

При выводе системы уравнений предполагалось, что для динамической вязкости смеси μ и удельной теплоемкости смеси при постоянном объеме C_V имеют место соотношения

$$\mu = \mu_a \frac{\rho_a}{\rho} + \mu_b \frac{\rho_b}{\rho}, \quad (9)$$

$$C_V = C_V^a \frac{\rho_a}{\rho} + C_V^b \frac{\rho_b}{\rho}, \quad (10)$$

где μ_a, μ_b есть соответственно динамические вязкости компонентов (a) и (b), C_V^a, C_V^b – соответственно удельные теплоемкости при постоянном объеме газов (a) и (b).

Уравнение состояния представляет собой сумму уравнений состояний компонен-

тов (закон Дальтона) с поправкой $A_{ab}c(1 - c)$, учитывающей взаимодействие молекул компонентов (a) и (b) между собой [7].

Для вычисления безразмерных комплексов, входящих в уравнения (1)–(6), использовались следующие константы:

$$(\text{CO}_2) T_c = 304,15 \text{ К}, \rho_c = 470 \text{ кг/м}^3,$$

$$R_a = 188,95 \text{ Дж/кг·град}, C_V^a = 740 \text{ Дж/кг·град},$$

$$\mu_a = 16 \cdot 10^{-6} \text{ Па·с}, \gamma_0^a = 1,2553;$$

$$(\text{SF}_6) T_c = 318,7 \text{ К}, \rho_c = 744 \text{ кг/м}^3,$$

$$R_b = 56,9 \text{ Дж/кг·град}, C_V^b = 1000 \text{ Дж/кг·град},$$

$$\mu_b = 40 \cdot 10^{-6} \text{ Па·с}, \gamma_0^b = 1,0569.$$

Значения коэффициента теплопроводности и коэффициента диффузии

$$\lambda = 1,2 \text{ Вт/м·град и } D = 5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}.$$

$$\text{Масштабы переменных } L = 10^{-2} \text{ м},$$

$$\tilde{\rho} = 470 \text{ кг/м}^3, \tilde{t} = 319 \text{ К}, \tilde{P} = 1,8 \text{ МПа},$$

$$\tilde{V} = 49,17 \text{ м/с}, \tilde{t} = L / \tilde{V} = 2,03 \cdot 10^{-4} \text{ с}.$$

Представленная система одномерных безразмерных уравнений является модификацией системы уравнений для описания динамики и теплопереноса в однокомпонентной сверхкритической среде [8]. Вместо уравнения сохранения массы используются два уравнения диффузии компонентов, а уравнение состояния представлено в виде суммы уравнений состояний компонентов с поправкой, учитывающей взаимодействие молекул разных компонентов. Численная схема и методика расчетов сохранены в неизменном виде.

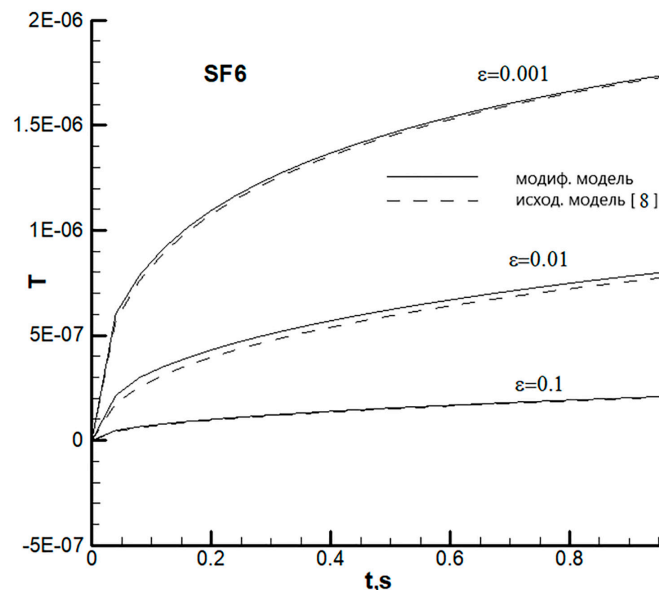


Рис. 1. Зависимость температуры в центре расчетной области от времени, рассчитанная по модифицированной (сплошная линия) и исходной [8] (пунктирная линия) модели

Исходная система уравнений использовалась в ряде работ авторов для расчетов пистон-эффекта и релаксации температурно-плотностных возмущений при нагревании границ замкнутого объема. Результаты расчетов показали хорошее согласие с экспериментом [8].

Для проверки правильности работы предлагаемой модификации модели было проведено сравнение расчетов с помощью модифицированной и исходной модели. Для сравнения был использован расчет нагрева замкнутой области, заполненной сверхкритической шестифтористой серой (SF_6) в результате нагрева стенок [8]. На рис. 1 представлены графики зависимостей безразмерной температуры от времени в центре одномерной области при повышении температуры границ на 1 мК при различных значениях степени приближения к критической точке, характеризуемой величиной $\epsilon = (T - T_{кр.}) / T_{кр.}$, где $T_{кр.}$ – критическая температура. На рисунке видно хорошее согласие между кривыми, полученными с помощью модифицированной (сплошные кривые) и исходной (пунктирные кривые) модели.

Результаты исследования и их обсуждение

Расчеты релаксации начального разрыва температуры и плотности в одномерной области проводились для смеси углекислого газа (CO_2), компонент (а), и шестифтористой серы (SF_6), компонент (б). Границы области считались адиабатическими, а для скорости и плотности задавались условия непротекания.

Предполагалось, что в начальный момент времени в точке $x = 0,1$ (x – безразмерная координата) существует разрыв плотности и температуры. Слева от поверхности разрыва (область (1)) среда имеет плотность ρ_1 , температуру T_1 , и концентрацию компонента (а) c_1 , а справа от поверхности разрыва (область (2)) плотность ρ_2 , температуру T_2 и концентрацию компонента (а) c_2 . При этом значения плотности и температуры выбирались такими, что величина давления по обе стороны от разрыва одна и та же ($p_1 = p_2$). Расчеты проведены для случаев, когда в областях (1) и (2) в начальный момент состав смеси одинаков и когда в областях (1) и (2) находятся смеси разной концентрации c .

На рис. 2 представлен пример расчета зависимости распределения температуры и плотности для первого случая, когда в начальный момент времени область (1) и область (2) заполнены чистым CO_2 . В этом случае равенство давлений по обе стороны от поверхности разрыва можно обеспечить, только если $\rho_1 > \rho_2$, а $T_1 < T_2$. Из рисунка видно, что в этом примере с течением времени плотность справа от начального разрыва плавно растет, а слева плавно падает.

На рис. 3 представлен пример расчета распределения температуры и плотности для второго случая. В начальный момент времени в области (1) $0 < x < 0,1$ находится смесь $CO_2 + SF_6$ с массовой концентрацией CO_2 $c = 0,995$, а в области (2) $0,1 < x < 1$ находится чистый газ CO_2 ($c = 1$). Плотность и температура в левой части области выше, чем в правой ($\rho_1 > \rho_2$ и $T_1 > T_2$).

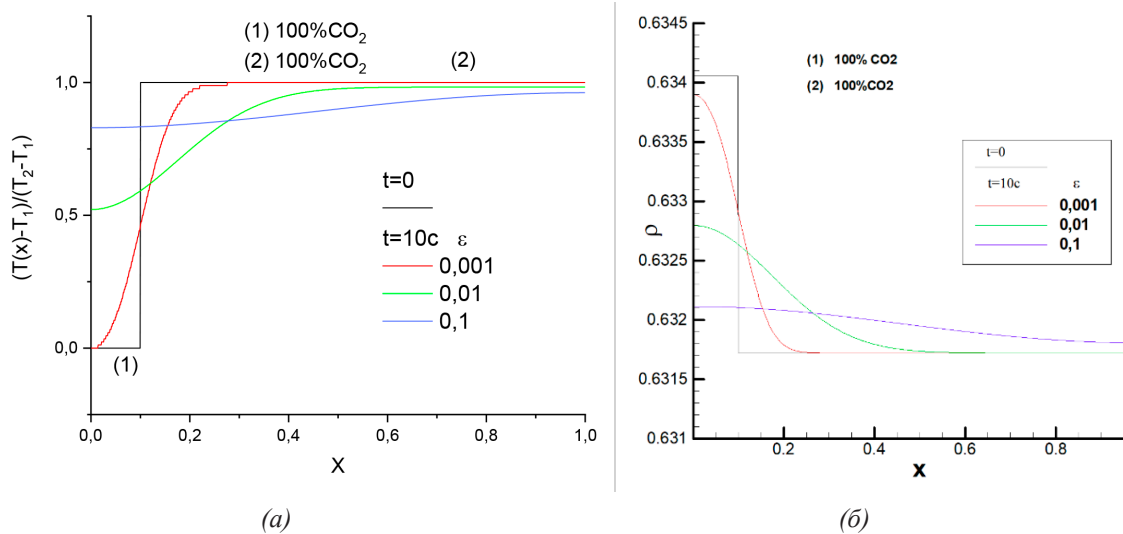


Рис. 2. Распределение температуры (а) и плотности (б) для чистого CO_2 ($\rho_1 > \rho_2$ и $T_1 < T_2$) в начальный момент и через 10 с в зависимости от степени приближения к критической точке $\epsilon = (T - T_{кр.}) / T_{кр.}$.

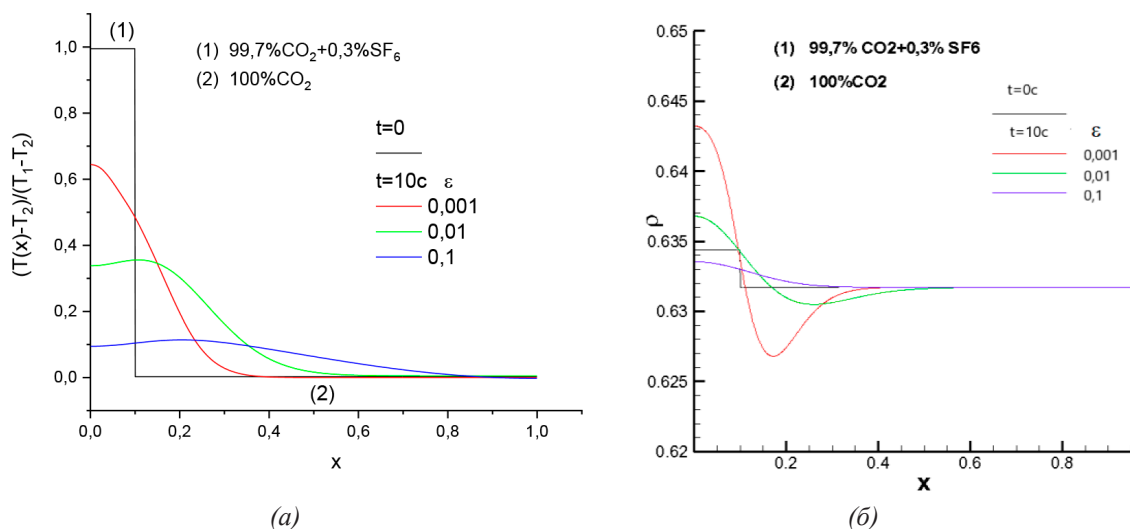


Рис. 3. Распределение температуры (а) и плотности (б) для смеси 99,7 % CO_2 + 0,3 % SF_6 слева (область (1)) и чистого CO_2 справа (область (2)) от поверхности разрыва ($\rho_1 > \rho_2$ и $T_1 > T_2$) в начальный момент и через 10 с в зависимости от степени приближения к критической точке $\epsilon = (T - T_{кр.}) / T_{кр.}$

Тем не менее величина давления слева и справа в начальный момент одна и та же ($p_1 = p_2$). Такое возможно только в случае, когда слева и справа от поверхности разрыва находятся смеси с разными молекулярными весами. Видно, что процесс релаксации начального распределения плотности при этом имеет существенные отличия от первого случая. Характерной особенностью здесь является образование локального уплотнения со стороны более плотной в начальный момент среды слева от поверхности разрыва и локального разрежения справа, где изначально плотность была меньше. Интенсивность эффекта увеличивается при приближении к критической точке.

Заключение

Проведено численное моделирование релаксации разрыва плотности и температуры при условии равенства начального давления по обе стороны от разрыва в однородной и неоднородной по составу сверхкритической бинарной смеси. В расчетах использовалась математическая модель, являющаяся модификацией системы уравнений для описания динамики и теплопереноса в однокомпонентной сверхкритической среде. Исходная модель была дополнена двумя уравнениями диффузии компонентов, а в качестве уравнения состояния использовалась сумма уравнений состояний компонентов с соответствующей поправкой, учитывающей взаимодействие молекул разных компонент. Пример расчета пистон-эффекта в однокомпонентной среде показал, что модифицированная и первоначальная модели дают

сходные результаты. В случае неоднородной по составу бинарной смеси получено, что существует область параметров, в которой режим релаксации характеризуется значительными локальными изменениями плотности слева и справа от начального разрыва. Показано, что интенсивность локальных изменений плотности растет при приближении к критической точке.

Список литературы

1. Beysens D.A. Review on Transport Phenomena Near the Critical Point of Fluids Under Weightlessness // *Frontiers in Space Technologies*. 2022. Vol. 3 P. 1–19. DOI: 10.3389/frspt.2022.876642.
2. Zappoli D., Beysens D., Garrabos Y. Heat Transfers and Related Effects in Supercritical Fluids // *Fluid Mechanics and Its Applications (FMIA)*. Vol. 108). 2015. Springer Dordrecht. DOI: 10.1007/978-94-017-9187-8.
3. Guardone A., Colonna P., Pini M. and Spinelli A. Nonideal Compressible Fluid Dynamics of Dense Vapors and Supercritical Fluids // *Annu. Rev. Fluid Mech.* 2024. Vol. 56. P. 241–269. DOI: 10.1146/annurev-fluid-120720-03334.
4. Bakker R.J. Thermodynamic Properties and Applications of Modified van-der-Waals Equations of State, Thermodynamics – Fundamentals and Its Application in Science. Chapter 7. IntechOpen. 2012. P. 163–190. DOI: 10.5772/50315.
5. Kontogeorgis G.M., Privat R., Jaubert J.-N. Taking Another Look at the van der Waals Equation of State—Almost 150 Years Later // *J. Chemical & Engineering Data*. 2019. No. 64. P. 4619–4637. DOI: 10.1021/acs.jced.9b00264.
6. Gorbunov A.A., Kryukov A.P., Levashov V.Yu. Mechanical equilibrium of two-component gas mixtures. 2013.
7. Горбунов А.А., Емельянов В.М., Леднев А.К. Уравнение состояния бинарной смеси вблизи критической точки // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2022. № 9. С. 91–95. DOI: 10.17513/mjpf.13446.
8. Gorbunov A., Emelyanov V., Lednev A., Soboleva E. Dynamic and Thermal Effects in Supercritical Fluids under Various Gravity Conditions // *Microgravity Sci. Technol.* 2018. Vol. 30. Is. 1–2. P. 53–62. DOI: 10.1007/s12217-017-9574-5.