24

УДК 536.24

ДИНАМИКА ТЕМПЕРАТУРНО-ПЛОТНОСТНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ В ЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ БИНАРНОЙ СМЕСИ ПРИ ВОЗМУЩЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ ОДНОГО ИЗ КОМПОНЕНТОВ НА ГРАНИЦЕ

Емельянов В.М., Леднев А.К.

ФГБУН Институт проблем механики имени А.Ю. Ишлинского Российской академии наук, Москва, e-mail: icingsugar@mail.ru

На основе уравнений движения Навье – Стокса, диффузии компонентов, баланса энергии и уравнения состояния Ван-дер-Ваальса проведены расчеты динамики температурно-плотностной неоднородности, вызванной возмущением концентрации одного из компонентов на адиабатической или нагреваемой границе области, заполненной сверхкритической бинарной смесью. Показано, что возмущение концентрации на адиабатической границе вызывает характерное изменение температуры и плотности внутри области, аналогичное тому, что происходит при возмущении температуры непроницаемой границы (так называемый «пистон-эффект»): образование резких градиентов температуры и плотности в непосредственной близости от стенки и рост (падение) однородно распределенной температуры и плотности вне области сильных градиентов. Проведено сравнение воздействия возмущения температуры границы при отсутствии возмущения концентрации, которое условно можно назвать «температурным пистонэффектом», и воздействия возмущения концентрации на адиабатической границе, которое можно условно назвать «массовым пистон-эффектом». Рассмотрен случай совместного действия этих эффектов, когда на границе одновременно повышается и температура стенки, и концентрация одного из компонентов смеси. Определены области параметров, при которых доминирует один из эффектов или существенны оба эффекта. Показано, что в последнем случае, в зависимости от соотношения величин возмущения температуры и концентрации, возможны как рост, так и падение температуры в толще среды относительно начальной величины.

Ключевые слова: сверхкритическая бинарная смесь, численный расчет, уравнение движения Навье – Стокса, уравнение состояния Ван-дер-Ваальса, возмущение концентрации и температуры на границе, температурно-плотностная неоднородность, массовый пистон-эффект, температурный пистон-эффект

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

DYNAMICS OF TEMPERATURE-DENSITY INHOMOGENEITY IN A CLOSED DOMAIN OF A SUPERCRITICAL BINARY MIXTURE UNDER PERTURBATION OF THE CONCENTRATION OF ONE OF THE COMPONENTS AT THE BOUNDARY

Emelyanov V.M., Lednev A.K.

Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, e-mail: icingsugar@mail.ru

Based on the equations of Navier-Stokes, diffusion of components, energy balance, and the Van der Waals equation of state, the dynamics of temperature-density inhomogeneity caused by perturbation of the concentration of one of the components at the adiabatic and heated boundary of a domain filled with a supercritical binary mixture are calculated. It is shown that the concentration perturbation at the adiabatic boundary causes a characteristic change in temperature and density, similar to what occurs when the temperature of the impermeable boundary is perturbed (the so-called "pistol effect"): the formation of sharp temperature and density gradients in the immediate vicinity of the wall and the rise (fall) of uniformly distributed temperature and density outside the region of strong gradients. A comparison is made between the effect of a boundary temperature disturbance in the absence of a concentration disturbance on the distribution of temperature and density within the region, which can be conditionally called the "temperature piston effect". The case of the components of both of these effects is considered, when both the temperature and the concentration of one of the components of the mixture simultaneously increase at the boundary. The range of parameters is determined for which one of the effects dominates or both effects are significant. It is shown that in the latter case, depending on the ratio of temperature and concentration perturbations, both an increase and a decrease in the bulk temperature is possible.

Keywords: supercritical binary mixture, numerical calculations, Navier – Stokes equation, Van der Waals equation of state, concentration and temperature perturbations at the boundary, temperature-density inhomogeneity, mass piston effect, temperature piston effect

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

Введение

В настоящее время сверхкритические технологии широко применяются в процессах адсорбции/десорбции и экстракции веществ из твердой фазы [1, 2]. В этом случае растворитель находится при сверхкритических температуре и давлении. Сильная сжимаемость и высокий коэффициент термического расширения в таком состоянии существенно влияют на тепло- и массообмен и, как следствие, на интенсивность процессов переноса у границы твердого тела и жидкости. В частности, растворимость твердых веществ в сверхкритической среде очень чувствительна к небольшим изменениям температуры и давления вблизи критической точки растворителя [3, 4].

В этой связи при оптимизации процессов адсорбции/десорбции и экстракции важно изучение динамики и теплопереноса в замкнутом объеме бинарной сверхкритической смеси при наличии диффузии одного из компонентов через твердую границу.

Известно, что в замкнутом объеме сверхкритического флюида возмущение температуры на его границе приводит к возникновению так называемого пистон-эффекта, а именно к образованию существенных градиентов температуры и плотности вблизи границы и быстрого изменения во времени почти однородных по пространству плотности и температуры вдали от границы (в «толще среды») [5]. При этом скорость изменения температуры и плотности вдали от границы существенно превышает ту, которая могла бы быть в результате действия механизма теплопроводности, а сам эффект обусловлен высокой сжимаемостью и большим коэффициентом температурного расширения флюида и усиливается по мере приближения к критической точке. В литературе этот эффект получил название поршневого или пистон-эффекта (piston effect) ввиду своего внешнего сходства с откликом замкнутого объема произвольной сжимаемой среды на сжатие поршнем.

Можно предположить, что в случае возмущения концентрации на границе поток массы, обусловленный механизмом диффузии, должен вызвать соответствующий отклик температуры и плотности, похожий на описанный выше эффект. Влияние возмущения концентрации на границе на динамику температурно-плотностной неоднородности изучалось в работе [6]. Авторы предложили назвать такой эффект «массовым пистон-эффектом» (МПЭ) («mass piston effect»). Соответственно, эффект, вызванный возмущением температуры границы замкнутого объема сверхкритического флюида, может быть условно назван «температурным пистон-эффектом» (ТПЭ) («temperature piston effect»).

Цель исследования – изучение особенностей динамики распределений плотности и температуры в замкнутом объеме сверхкритической бинарной смеси при возмущении концентрации одного из компонентов на адиабатической или нагреваемой границе.

Материалы и методы исследования

Исследование проводится методом численного решения системы одномерных безразмерных уравнений для описания движения и теплопереноса в бинарной смеси. Система подробно описана в работе [7] и содержит уравнение движения Навье – Стокса смеси газов (а) и (b), уравнения диффузии для компонентов (а) и (b), уравнение, определяющее плотность смеси как сумму плотностей компонентов (а) и (b), уравнение баланса энергии и уравнение состояния смеси.

Расчеты проводились для одномерной области (рис. 1), заполненной углекислым газом (CO₂), компонент (а).

Предполагается, что в начальный момент времени внутри расчетной области среда неподвижна, а плотность, температура и давление равномерно распределены по длине. Плотность равна критической плотности, а температура и давление превышают критические значения для CO₂.

Правая граница (x = 1) является адиабатической и непроницаемой.

На левой границе (x = 0) задаются три разных граничных условия:

1. На границе ставится условие непротекания и задается температура выше начальной температуры внутри области.

2. На границе заданы концентрация SF₆, компонент (b), и граница считается адиабатической.

3. На границе заданы и концентрация SF₆, и температура.

При реализации граничных условий (2) и (3) через границу возникает поток компонента (b) с безразмерной скоростью

$$\boldsymbol{U}_{w}=\boldsymbol{D}\times\left(\frac{\partial\rho_{b}}{\partial\boldsymbol{x}}\right)_{\!\!w},$$

где D = D / ($\tilde{V}L$) – безразмерный коэффициент диффузии, D = 5·10 ⁻⁸ м²/с – коэффициент диффузии, \tilde{V} = 49 м/с – масштаб скорости, L = 10⁻² м – масштаб длины,

 $\left(\frac{\partial \rho_b}{\partial x}\right)_w$ – текущее расчетное значение гра-

диента безразмерной плотности (массовой концентрации) компонента (b) на границе.



Рис. 1. Схема расчетной области Источник: составлено авторами

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 2 представлен пример распределений безразмерной температуры

$$= T / T_{_{KD}SF6}$$

и безразмерной плотности

Т

$$\rho = \rho / \rho_{\kappa p.SF6}$$

где Т_{кр.SF6} = 319 К и $\rho_{\rm kp,SF6}$ = 744 кг/м³ – критическая температура и плотность SF₆, для граничных условий (1) – пунктирная линия и (2) – сплошная линия к моментам времени 0,5; 1 и 5 с от начала расчета. Прямая горизонтальная сплошная линия соответствует начальному распределению (0 с). Начальная температура превышала критическую Т_{кр.CO2} = 304,15 К на Δ T = 0,304 К. Температура границы превышала начальную на δ T = 0,1 К, а значение плотности компонента (b) на стенке составляло $\rho_{\rm bw} = 0.94 \cdot 10^{-4}$.

Из рисунка видно, что в случае непроницаемой нагретой стенки (граничное условие (1), штрих-пунктирные линии) вблизи стенки формируется нагретая область (рис. 2, а) и область разрежения (рис. 2, б), а в толще среды температура и плотность однородны и растут с течением времени. Такая картина формирования и дальнейшей эволюции температурно-плотностной неоднородности при нагреве стенки наблюдалась в большом числе экспериментальных и расчетных работ по изучению «температурного пистонэффекта» в однокомпонентной среде.

В случае возмущения концентрации на адиабатической границе (граничное условие (2), сплошные линии) вблизи границы также формируется нагретая область, и температура в толще среды однородна и растет со временем. Что касается плотности, то в непосредственной близости к границе среда уплотняется, а по мере удаления от границы плотность сначала падает ниже начальной, а затем выходит на некоторую однородную величину, превышающую начальную, которая растет со временем.

В случае граничного условия (3) на левой границе поддерживается заданная температура, превышающая начальную, и заданное значение концентрации компонента (b). При такой постановке распределения температуры и плотности должны формироваться в результате совместного действия температурного и массового пистон-эффекта. В качестве иллюстрации на рис. 3 сплошными линиями представлены результаты расчетов температуры и плотности для концентрации компонента (b) $\rho_{bw} = 0.94 \cdot 10^{-3}$ на границе и разных значений температуры бТ. Там же приведено распределение температуры и плотности (пунктирная линия) для того же значения граничной концентрации, но при наличии адиабатической стенки.

Из рисунка видно, что при самом большом значении температуры из этой серии на стенке $\delta T = 1 K$ распределение температуры (на рис. 3, а, оно не показано, так как лежит значительно выше остальных) и плотности близко к тому, что формируется при отсутствии диффузии с границы. На распределении плотности видна область разрежения около стенки и происходит уплотнение однородной среды вдали от стенки. Профиль температуры лежит значительно выше профиля, формирующегося при отсутствии потока тепла с границы (пунктирная линия), и эта разница обусловлена потоком тепла со стенки. Можно сказать, при таком соотношении температуры и концентрации на стенке доминирует температурный пистон-эффект.

INTERNATIONAL JOURNAL OF APPLIED AND FUNDAMENTAL RESEARCH №6, 2025 

Рис. 2. Пример распределений безразмерной (а) температуры и (б) плотности смеси для граничного условия (1) (итрих-пунктирная линия), «температурный пистон-эффект» (ППЭ) и для граничного условия (2) (сплошная линия), «массовый пистон-эффект» (МПЭ) Источник: составлено авторами



Рис. 3. Распределение (а) температуры и (б) плотности через 5 с после начала расчета для граничного условия (3) при концентрации компонента (b) ρ_{bw} = 0.94·10⁻³ и различных значениях температуры стенки δT Источник: составлено авторами

При температуре $\delta T = 0,1$ и 0,03 К профиль плотности близок профилю, характерному для случая отсутствия потока тепла на стенке: вблизи нее образуются области уплотнения и разрежения и происходит подъем плотности в толще среды. Можно сказать, что в этом случае доминирует массовый пистон-эффект. Необходимо отметить, что распределение температуры лежит ниже распределения для нулевого потока тепла со стенки (пунктирная линия). Это говорит о том, что при таком соотношении температуры и концентрации компонента (b) на стенке, вследствие действия массового пистон-эффекта температура среды вблизи нее оказывается выше температуры самой стенки. Поэтому возникает поток тепла от среды в стенку, что приводит к охлаждению толщи среды вследствие действия температурного пистон-эффекта. Более того, при наименьшем значении нагрева $\delta T = 0,001$ К охлаждение оказалось настолько сильным, что температура в толще среды упала ниже начального уровня.

Заключение

На основе системы уравнений для описания движения и теплопереноса в сверхкритической бинарной смеси проведены расчеты динамики температурно-плотностной неоднородности, вызванной возмущением концентрации одного из компонентов на адиабатической или нагреваемой границе области, заполненной сверхкритической смесью углекислого газа и шестифтористой серы. При отсутствии возмущения концентрации на границе подвод тепла со стенки приводит к формированию и эволюции температурно-плотностной неоднородности, характерной для «температурного пистон-эффекта» в однокомпонентной среде. При отсутствии теплового воздействия на границе возмущение концентрации одного из компонентов вызывает характерное изменение температуры и плотности внутри области, которое можно назвать «массовым пистон-эффектом». При возмущении на границе и температуры, и концентрации действуют оба этих эффекта. Проведен анализ различных режимов формирования распределений плотности и температуры в зависимости от соотношения граничной температуры и концентрации одного из компонентов. Показано, что при доминировании массового пистон-эффекта возможны режимы, при которых происходит охлаждение толщи среды.

Список литературы

1. Nollet L.M.L., Otles S. eds. Handbook of Analysis and Extraction Methods of Anthocyanins (1st ed.). CRC Press. 2025. DOI: 10.1201/9781003453260.

2. Li Zhou Supercritical Adsorption for Cleaner Energy and the Environment. 2025. Wiley-VCH. ISBN 978-3-527-85165-2.

3. Raspo I., Christophe N., Neau Ev., Meradji S. Diffusion coefficients of solids in supercritical carbon dioxide: Modelling of near critical behaviour // Fluid Phase Equilibria. 2008. Vol. 263. P. 214–222. DOI: 10.1016/j.fluid.2007.09.025.

4. Гумеров Ф.М. Сверхкритические флюидные технологии: учебник для вузов. СПб.: Лань, 2022. 656 с. ISBN 978-5-507-44904-0.

5. 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.

6. Zhan-Chao Hu, Xin-Rong Zhang. Piston effect induced by cross-boundary mass diffusion in a binary fluid mixture near its liquid-vapor critical point // Int. J. of Heat and Mass Transfer. 2019. Vol. 140. P. 691–704. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.06.022.

7. Емельянов В.М., Леднев А.К. Численное моделирование релаксации неоднородности температуры и плотности в сверхкритической бинарной смеси // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2024. № 4. С. 26–30. DOI: 10.17513/mjpfi.13623.