

ИНДЕКС УДК 533.6.011

О МОДЕЛИРОВАНИИ ДИФФУЗИИ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ

Сызранова Н.Г., Шевелев Ю.Д.,

Институт автоматизации проектирования РАН, г. Москва

nina-syzranova@ya.ru, shevelev@icad.org.ru,

Аннотация

Рассматриваются различные подходы учета многокомпонентной диффузии при численном анализе гиперзвукового обтекания затупленных тел. Приводятся результаты расчетов, иллюстрирующие влияние диффузионных процессов на теплообмен космических аппаратов, движущихся в атмосфере Марса.

ON THE MODELLING OF MULTI-COMPONENT DIFFUSION IN GASES

We consider numerically hypersonic flow of blunt bodies using different models of multi-component diffusion. We present the numerical results illustrating the influence of these models on the heat transfer to the surface of a vehicle moving in the Martian atmosphere.

Введение

При моделировании течений многокомпонентного газа следует принимать во внимание процессы переноса, связанные с диффузией компонент смеси. Различие в диффузионных характеристиках отдельных компонент может привести к разнообразным эффектам. Например, в работе [1] рассматривается обтекание поверхности смесью двух инородных газов. Показано, что различие в коэффициентах диффузии отдельных компонент приводит к диффузионному разделению частиц смеси, что сказывается на параметрах течения и величине теплового потока к поверхности. Наличие в среде градиента температуры, электрического потенциала и других внешних сил может также привести к разделению компонент смеси с отличающимися диффузионными характеристиками [2–7]. Для диффузии частиц в плазме может быть существенным влияние электрических и магнитных полей [5–7]. В плазме возможно также возникновение различных неустойчивостей, меняющих процесс диффузии, существенно увеличивая коэффициент диффузии. Если между отдельными частями системы поддерживается разность температур, то вследствие термодиффузии в объеме смеси появляются градиенты концентрации компонент, что инициирует обычную диффузию. Последняя в стационарном состоянии (при отсутствии потока вещества) уравнивает термодиффузию, и в системе возникает разность концентраций. Это эффект лежит в основе одного из методов разделения изотопов, а также термодиффузионного разделения нефтяных фракций. Выбор метода изотопного разделения зависит от свойств разделяемого вещества, требуемой степени разделения, экономичности процесса [4]. Например, для разделения тяжелых изотопных элементов экономически выгодны методы центрофугирования, электромагнитного разделения.

Одним из важных вопросов в задачах гиперзвукового обтекания тел потоком является учет многокомпонентности газовой смеси, образующейся в результате химических превращений, происходящих в ударном слое. Известно, что диффузионные процессы обуславливают дополнительный перенос тепла к поверхности обтекаемого тела, в связи с этим корректное представление параметров диффузии имеет большое значение.

В большинстве случаев при численном моделировании диффузионных процессов в многокомпонентной среде при отсутствии внешних сил, для представления диффузион-

ных потоков используются приближенные соотношения в виде закона Фика [8–11], в котором диффузионный поток каждого вещества зависит от градиента только его собственной концентрации. В ряде случаев эти соотношения могут дать удовлетворительную точность при определении суммарных характеристик, однако не всегда позволяют правильно учесть связи между потоками и определить распределение концентраций компонент смеси, обусловленное разделительным диффузионным эффектом, а также другие параметры среды. Учет всех взаимосвязанных явлений переноса в многокомпонентной газовой среде имеет большое значение для определения, например, тепловых нагрузок к поверхности летательных аппаратов.

В данной работе проводится сравнение основных подходов, применяемых для представления массовых диффузионных потоков компонент высокотемпературного газа, и анализируется влияние параметров диффузии на характер обтекания космических аппаратов при спуске в атмосфере Марса. При этом газовая смесь рассматривается в одно-температурном приближении в предположении отсутствия заряженных частиц и излучения [12].

1. Основные уравнения

Система уравнений, описывающая течение многокомпонентной реагирующей смеси совершенных газов, включает уравнения баланса массы, импульса и энергии смеси, уравнения неразрывности компонент и уравнение состояния. В дифференциальной форме в предположении отсутствия заряженных частиц и излучения уравнения баланса массы, импульса и энергии для N компонент газа имеют следующий вид:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{V}) = 0 \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho c_i) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{V} c_i + \mathbf{J}_i) = \dot{w}_i \quad i=1, \dots, N \quad (1.2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{V}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{V} \mathbf{V} - \mathbf{T}) + \nabla p = 0 \quad (1.3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho E) + \nabla \cdot [(\rho E + p) \mathbf{V} - \mathbf{T} \cdot \mathbf{V} + \mathbf{q}] = 0 \quad (1.4)$$

Уравнение состояние газовой смеси записывается в виде

$$p = \frac{\rho R T}{m}, \quad m = \left(\sum_{i=1}^N \frac{c_i}{m_i} \right)^{-1} \quad (1.5)$$

В уравнениях (1.1) – (1.5) использованы следующие обозначения: $E = e + V^2/2$ – полная удельная энергия смеси; e – удельная внутренняя энергия; ρ – плотность смеси; $c_i = \rho_i / \rho$ – относительная массовая концентрация i -й компоненты смеси; \dot{w}_i – массовая скорость образования i -й компоненты в химических реакциях; \mathbf{V} – среднemasсовая скорость смеси; $\mathbf{J}_i = \rho_i \mathbf{V}_i$ – вектор плотности диффузионного потока массы i -й компоненты; \mathbf{V}_i – скорость диффузии i -й компоненты; R – универсальная газовая постоянная; m , m_i – молярные массы смеси и i -й компоненты, T – температура смеси.

Тензор вязких напряжений \mathbf{T} определяется выражением:

$$\mathbf{T} = 2\mu \mathbf{S} + \zeta (\nabla \cdot \mathbf{V}) \mathbf{I} \quad (1.6)$$

Здесь \mathbf{S} – тензор скоростей деформаций, \mathbf{I} – тензорная единица, μ – коэффициент динамической вязкости, ζ – коэффициент объемной вязкости, который вычисляется согласно теории [12].

Коэффициенты вязкости μ и теплопроводности λ смеси можно определить с помощью аппроксимаций Уилки [13] и Масона-Саксены [14], получивших большое распространение при практических расчетах:

$$\mu = \sum_{i=1}^N \mu_i / \sum_{k=1}^N G_{ik} \frac{c_k}{c_i} \frac{m_i}{m_k}, \quad \lambda = \sum_{i=1}^N \lambda_i / \left(1.065 \sum_{k=1}^N G_{ik} \frac{c_k}{c_i} \frac{m_i}{m_k} - 0.065 \right) \quad (1.7)$$

$$G_{ik} = \left[1 + \sqrt{\frac{\mu_i}{\mu_k} \frac{m_k}{m_i}} \right]^2 / \sqrt{8 \left(1 + \frac{m_i}{m_k} \right)}$$

Коэффициенты вязкости μ_i и теплопроводности λ_i компонент в этом случае вычисляются следующим образом:

$$\mu_i = 0.844 \times 10^{-6} \sqrt{T m_i} / \bar{\Omega}_i^{(2,2)}(T), \quad \text{Па с} \quad (1.8)$$

$$\lambda_i = \frac{15}{4} R_i^* \mu_i \left(0.115 + 0.354 \frac{c_{pi}}{R_i^*} \right) \quad (1.9)$$

где m_i – молярная масса в кг/моль, p – давление в кПа, $\bar{\Omega}_i^{(2,2)}$ – приведенный интеграл столкновений в нм^2 , c_{pi} , R_i^* – удельная теплоемкость при постоянном давлении и удельная газовая постоянная i -й компоненты. Значения приведенных интегралов столкновения для высокотемпературной газовой смеси приводятся, например, в работе [15].

Массовая скорость образования компонент смеси \dot{w}_i в уравнении (1.2) определяется выражением:

$$\dot{w}_i = m_i \sum_{(s)} (v_{is}'' - v_{is}') \left[k_{fs} \prod_{j=1}^N \left(\frac{\rho}{m_j} c_j \right)^{v_{js}'} - k_{rs} \prod_{j=1}^N \left(\frac{\rho}{m_j} c_j \right)^{v_{js}''} \right],$$

где v_i'' , v_i' – стехиометрические коэффициенты реагентов и продуктов реакций; k_f , k_r – коэффициенты скоростей прямой и обратной реакций. Суммирование проводится по всем s реакциям, в которых участвует i -я компонента смеси. При описании среды в приближении химической неравновесности для констант скоростей прямых и обратных реакций в большинстве случаев используется эмпирическая формула Аррениуса, параметры которой являются спецификациями моделей химической кинетики. Описание различных моделей химической кинетики широко представлено в литературе, например, в [16-18].

Вектор теплового потока в многокомпонентной смеси реагирующих газов записывается следующим образом:

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T + \sum_{i=1}^N h_i \mathbf{J}_i \quad (1.10)$$

где h_i – удельные энтальпии компонент с учетом энергии образования. Формула (1.10) написана без учета диффузионного термоэффекта, вклад которого в перенос энергии при сверхзвуковом обтекании тел, как правило, незначителен.

2. Определение диффузионных потоков

Вектор плотности массовых диффузионных потоков \mathbf{J} находится обычно из соотношений Стефана-Максвелла. Это соотношение можно представить в виде [19]:

$$\sum_{j=1, i \neq j}^N \frac{m^2}{\rho m_i m_j D_{ij}(\zeta) f_{ij}(\zeta)} (c_i \mathbf{J}_j - c_j \mathbf{J}_i) = \nabla \left(\frac{m}{m_i} c_i \right) + \left(\frac{m}{m_i} - 1 \right) \frac{c_i}{p} \nabla p + k_{Ti}(\zeta) \frac{\nabla T}{T} \quad (2.1)$$

Здесь $D_{ij}(\zeta)$ – бинарные коэффициенты диффузии, $k_{Ti}(\zeta)$ – термодиффузионные отношения, выражаемые через бинарные коэффициенты диффузии, коэффициенты термодиффузии, концентрации c_i и молярные массы компонент m_i , ζ – число удерживаемых членов в разложении возмущения функции распределения в ряд по полиномам Сонина. Коэффициенты $k_{Ti}(\zeta)$ и поправочные функции f_{ij} находятся из решения систем линейных уравнений порядка $N \times (\zeta - 1)$ и выражаются через отношения соответствующих определителей. В случае первого порядка разложения коэффициент бинарной диффузии $D_{ij}(1)$ записывается в виде [20]:

$$D_{ij}(1) = 0.843 \times 10^{-4} \sqrt{\frac{T^3(m_i + m_j)}{2m_i m_j}} / p \bar{\Omega}_{ij}^{(1,1)}(T), \text{ см}^2/\text{с} \quad (2.2)$$

где m_i – молярная масса в кг/моль, p – давление смеси в кПа, $\bar{\Omega}_{ij}^{(1,1)}$ – приведенный интеграл столкновений в нм².

Из соотношений (2.2) видно, что для получения выражений диффузионных потоков требуется обращение матрицы размерности $(N-1) \times (N-1)$. При большом числе компонент эта операция требует большого объема вычислений. Поэтому на практике обычно применяют приближенные способы описания многокомпонентной диффузии.

В простейших приближенных методах диффузионный поток i -й компоненты записывается в виде закона Фика:

$$\mathbf{J}_i = -\rho D_i \nabla c_i, \quad (2.3)$$

где эффективный коэффициент диффузии D_i считается либо одинаковым для всех компонент (бинарная модель), либо вычисляется по формуле Уилки [8]:

$$D_i = \left(\frac{1}{m} - \frac{c_i}{m_i} \right) / \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{c_j}{m_j D_{ij}} \quad (2.4)$$

Согласно формуле (2.4) эффективный коэффициент диффузии каждой компоненты находится путем осреднения по правилу Уилки. Заметим, что при равенстве коэффициентов диффузии отдельных компонент $D_{ij}=D$ получится, что эффективный коэффициент диффузии равен $D_i=D$.

В численных исследованиях течений газовых смесей с близкими диффузионными свойствами компонент с помощью соотношений Стефана-Максвелла можно применить итерационный метод учета многокомпонентной диффузии. В рамках этого метода диффузионный поток каждой компоненты выражается из уравнений (2.1) через градиент концентрации этой компоненты и диффузионные потоки всех остальных компонент, которые берутся из предыдущего приближения.

Остановимся подробнее на определении диффузионных потоков этим методом. После несложных преобразований уравнений Стефана-Максвелла (2.1) можно записать следующие выражения

$$-\rho \nabla c_i = \mathbf{J}_i \sum_{j=1}^N \frac{c_j m}{m_j D_{ij}} + \sum_{j=1}^N \left[\sum_{k=1}^N \left(\frac{m}{m_j} - \frac{m}{m_k} \right) \frac{c_k}{D_{kj}} - \frac{m}{m_j D_{ij}} \right] \mathbf{J}_j c_i, \quad i=1, 2, \dots, N \quad (2.5)$$

Если представить полученные соотношения в виде закона Фика, то для эффективных коэффициентов диффузии получатся следующие выражения

$$\frac{1}{D_i} = \sum_{j=1}^N \frac{c_j m}{m_j D_{ij}} + \sum_{j=1}^N \left[\sum_{k=1}^N \left(\frac{m}{m_j} - \frac{m}{m_k} \right) \frac{c_k}{D_{kj}} - \frac{m}{m_j D_{ij}} \right] \frac{\mathbf{J}_j}{\mathbf{J}_i} c_i, \quad i=1, 2, \dots, N \quad (2.6)$$

Формулы (2.5) представим в виде

$$\mathbf{J}_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{c_j}{m_j D_{ij}} \left[1 + c_i \left(\frac{m_j}{m_i} - 1 \right) \right] + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \left[\sum_{k=1}^N \frac{(m_k - m_j) c_k}{m_j m_k D_{kj}} - \frac{1}{m_j D_{ij}} \right] c_i \mathbf{J}_j = -\frac{\rho}{m} \nabla c_i$$

Отсюда следует, что уравнения Стефана-Максвелла в матричном виде можно записать следующим образом

$$\tilde{\mathbf{D}} \mathbf{J} = -\frac{\rho}{m} \nabla \tilde{\mathbf{C}}$$

где

$$\mathbf{J} = \begin{Bmatrix} \mathbf{J}_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \mathbf{J}_N \end{Bmatrix}, \quad \nabla \tilde{\mathbf{C}} = \begin{Bmatrix} \nabla c_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \nabla c_N \end{Bmatrix},$$

$\tilde{\mathbf{D}}$ – квадратная матрица с элементами

$$\tilde{D}_{ii} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{c_j}{m_j D_{ij}} \left[1 + c_i \left(\frac{m_j}{m_i} - 1 \right) \right] \quad \tilde{D}_{ij} = c_i \left[\sum_{k=1}^N \frac{(m_k - m_j) c_k}{m_j m_k D_{kj}} - \frac{1}{m_j D_{ij}} \right]$$

После исключения потока N -й компоненты из уравнения

$$\sum_{i=1}^N \mathbf{J}_i = 0$$

получим $(N-1)$ независимых уравнений

$$\tilde{\mathbf{D}} \mathbf{J} = -\frac{\rho}{m} \nabla \mathbf{C} \quad (2.7)$$

где $\mathbf{J} = \begin{Bmatrix} \mathbf{J}_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \mathbf{J}_{N-1} \end{Bmatrix}$ $\nabla \mathbf{C} = \begin{Bmatrix} \nabla c_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \nabla c_{N-1} \end{Bmatrix}$

$\tilde{\mathbf{D}}$ – квадратная матрица размерности $(N-1) \times (N-1)$ с элементами

$$\tilde{D}_{ii} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N-1} \frac{c_j}{m_j} \left[\frac{1 + c_i (m_j/m_i - 1)}{D_{ij}} - \frac{c_i (m_j/m_N - 1)}{D_{jN}} \right] + \frac{1 + c_i (m_N/m_i - 1)}{m_N D_{iN}} (c_i + c_N) \quad (2.8)$$

$$\tilde{D}_{ij} = c_i \left[\sum_{k=1}^{N-1} \frac{c_k}{m_k} \left(\frac{m_k/m_j - 1}{D_{kj}} - \frac{m_k/m_N - 1}{D_{kN}} \right) + \frac{1}{m_N D_{iN}} - \frac{1}{m_j D_{ij}} \right] \quad (2.9)$$

Из полученных формул для \tilde{D}_{ii} и \tilde{D}_{ij} видно, что величины недиагональных элементов матрицы $\tilde{\mathbf{D}}$ пропорциональны различию молярных масс компонент. Выражение для диагональных элементов \tilde{D}_{ii} можно представить в более наглядном виде

$$\tilde{D}_{ii} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{c_j}{m_j D_{ij}} + c_i \left[\sum_{k=1}^N \frac{c_k}{m_k} \left(\frac{m_k/m_j - 1}{D_{kj}} - \frac{m_k/m_N - 1}{D_{kN}} \right) + \frac{1}{m_N D_{iN}} \right] \quad (2.10)$$

Если обозначить

$$a_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{c_j}{m_j D_{ij}} \quad b_i = \sum_{k=1}^N c_k \frac{1/m_i - 1/m_k}{D_{ik}},$$

то формулы (2.9) и (2.10) запишутся в виде

$$\tilde{D}_{ii} = a_i + c_i \left(b_i - b_N + \frac{1}{m_N D_{iN}} \right), \quad \tilde{D}_{ij} = c_i \left(b_j - b_N + \frac{1}{m_N D_{iN}} - \frac{1}{m_j D_{ij}} \right)$$

Если диффузионные свойства компонент различаются не слишком сильно, то недиагональные элементы матрицы $\tilde{\mathbf{D}}$ малы по сравнению с диагональными. Поэтому, в этом случае для диффузионных потоков можно записать выражение

$$\mathbf{J}_i = -\frac{\rho}{m \tilde{D}_{ii}} \nabla c_i - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N-1} \frac{\tilde{D}_{ij}}{\tilde{D}_{ii}} \mathbf{J}_j = -\frac{1}{\tilde{D}_{ii}} \left(\frac{\rho}{m} \nabla c_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N-1} \tilde{D}_{ij} \mathbf{J}_j \right) \quad (2.11)$$

Величины \mathbf{J}_j , входящие с малыми коэффициентами в правую часть формулы (2.11), вычисляются по полю концентраций, известному из предыдущей итерации. Таким образом, можно учесть многокомпонентную диффузию в газовых смесях с близкими диффузионными свойствами компонент.

3. Закон Фика с корректирующей поправкой

Из соотношений Стефана-Максвелла можно вывести закон Фика с поправкой, в результате которого диффузионный поток компоненты будет зависеть не только от градиента собственной концентрации, но и концентрации других компонент [21].

Выражения Стефана-Максвелла (2.1) можно переписать следующим образом:

$$\mathbf{J}_i = -\frac{\rho}{m B_i} \nabla c_i - \frac{\rho c_i}{m B_i} \frac{\nabla m}{m} + \frac{c_i}{B_i} \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{\mathbf{J}_j}{D_{ij} m_j}, \quad B_i = \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^N \frac{c_k}{m_k D_{ik}} \quad i=1, 2, \dots, N \quad (3.1)$$

Заметим, что

$$m^{-1} = \sum_{i=1}^N \frac{c_i}{m_i}, \quad \nabla m = -m^2 \sum_{k=1}^N \frac{\nabla c_k}{m_k} \quad (3.2)$$

В связи с этим, выражения (3.1) запишутся в виде

$$\mathbf{J}_i = -\rho D_i \nabla c_i + \frac{c_i}{B_i} \left[\sum_{j=1, j \neq i}^N \left(\frac{\rho \nabla c_j}{m_j} + \frac{\mathbf{J}_j}{D_{ij} m_j} \right) \right], \quad i=1, 2, \dots, N \quad (3.3)$$

где D_i – эффективный коэффициент диффузии, определяемый по формуле

$$D_i = \left(\frac{1}{m} - \frac{c_i}{m_i} \right) / B_i, \quad (3.4)$$

Соотношения (3.3) являются линейно зависимыми, так как

$$\sum_{(i)} \mathbf{J}_i = 0 \quad (3.5)$$

Перепишем формулу (3.3) в виде

$$\mathbf{J}_i = -\rho D_i \nabla c_i + c_i \mathbf{a}_i,$$

где

$$\mathbf{a}_i = \frac{1}{B_i} \left[\sum_{j=1, j \neq i}^N \left(\frac{\rho \nabla c_j}{m_j} + \frac{\mathbf{J}_j}{D_{ij} m_j} \right) \right]$$

Если считать, что величина \mathbf{a}_i слабо зависит от типа компоненты, то есть положить $\mathbf{a}_i = \mathbf{a}$, то из условия (3.5) получится выражение

$$\mathbf{a} = \rho \sum_{j=1}^N (D_j \nabla c_j)$$

Тогда диффузионный поток запишется в виде

$$\mathbf{J}_i = -\rho D_i \nabla c_i + c_i \rho \sum_{j=1}^N (D_j \nabla c_j) \quad (3.6)$$

В простейших приближениях второе слагаемое в (3.6) не учитывается, в этом случае диффузионный поток i -й компоненты записывается в виде стандартного закона Фика.

Как показывают результаты численных исследований сверхзвукового обтекания тел в атмосфере Земли [22], диффузионные потоки, рассчитанные с помощью выражения (3.6) (будем называть его закон Фика с корректирующей поправкой), достаточно хорошо согласуются с соответствующими значениями, рассчитанными с помощью соотношений Стефана-Максвелла.

Учет многокомпонентности смеси приводит к появлению дополнительного критерия подобия – числа Шмидта $Sc_i = \mu / \rho D_i$, которое характеризует соотношение между молекулярным переносом импульса и массы i -й компоненты. В связи с этим (3.6) можно представить в виде

$$\mathbf{J}_i = -\frac{\mu}{Sc_i} \nabla c_i + c_i \mu \sum_{j=1}^N \left(\frac{\nabla c_j}{Sc_j} \right)$$

4. О применимости закона Фика для многокомпонентной смеси

Рассмотрим некоторые частные случаи, когда к многокомпонентной смеси можно применить закон Фика в стандартной форме. Ясно, что закон Фика в форме (2.3) справедлив для изотермических процессов в приближении независимой диффузии [2]. В этом приближении принимается, что поток каждого вещества зависит только от градиента его собственной концентрации и оно может быть строго обосновано в ниже перечисленных случаях.

А. Случай бинарной диффузии, то есть смеси, состоящей из двух веществ, или из одной диффундирующей компоненты в смеси постоянного состава.

Б. Случай, когда диффузионные коэффициенты всех компонентов смеси могут считаться одинаковыми ($D_{ij}=D$). Этот результат легко получается из соотношений (3.6). Действительно, в этом случае эффективный коэффициент диффузии равен $D_i=D$, и (3.6) можно переписать следующим образом

$$\mathbf{J}_i = -\rho D \nabla c_i + c_i \rho D \sum_{j=1}^N (\nabla c_j) = -\rho D \nabla c_i + c_i \rho D \nabla \left(\sum_{j=1}^N c_j \right) = -\rho D \nabla c_i$$

В. Случай разбавленной смеси, содержащей избыток одной из компонент. Рассмотрим подробнее этот случай.

Соотношения Стефана-Максвелла в отсутствии термо- и бародиффузии и внешних массовых сил можно представить в виде

$$\sum_{j=1}^N \left(\frac{x_i x_j}{D_{ij}} \right) (V_j - V_i) = \nabla x_i, \quad i=1, 2, \dots, N \quad (4.1)$$

где x_j , V_j – молярная концентрация и скорость диффузии j -й компоненты. Для простоты будем рассматривать 3-х компонентную смесь.

Из уравнений (4.1) получается следующая система уравнений:

$$-\left(\frac{x_1 x_2}{D_{12}} + \frac{x_1 x_3}{D_{13}} \right) V_1 + \frac{x_1 x_2}{D_{12}} V_2 + \frac{x_1 x_3}{D_{13}} V_3 = \nabla x_1 \quad (4.2)$$

$$\frac{x_2 x_1}{D_{21}} V_1 - \left(\frac{x_2 x_1}{D_{21}} + \frac{x_2 x_3}{D_{23}} \right) V_2 + \frac{x_2 x_3}{D_{23}} V_3 = \nabla x_2 \quad (4.3)$$

$$\frac{x_3 x_1}{D_{31}} V_1 + \frac{x_3 x_2}{D_{32}} V_2 - \left(\frac{x_3 x_1}{D_{31}} + \frac{x_3 x_2}{D_{32}} \right) V_3 = \nabla x_3 \quad (4.4)$$

Легко понять, что только два из приведенных уравнений независимы, а третье – выводится из двух других. Следовательно, чтобы получить выражения для V_1 , V_2 , V_3 , необходимо использовать дополнительное условие:

$$\sum_{i=1}^3 \rho c_i V_i = 0,$$

или, как нетрудно получить

$$m_1 x_1 V_1 + m_2 x_2 V_2 + m_3 x_3 V_3 = 0 \quad (4.5)$$

Для того, чтобы выписать выражения для V_1 , V_2 , V_3 будем использовать уравнения (4.2), (4.3) и (4.5). Решение этих уравнений записывается в виде:

$$V_1 = \frac{A_1}{A}, V_2 = \frac{A_2}{A}, V_3 = \frac{A_3}{A}$$

где A , A_1 , A_2 , A_3 – детерминанты, определяемые как

$$A = \begin{vmatrix} -\left(\frac{x_1x_2}{D_{12}} + \frac{x_1x_3}{D_{13}}\right) & \frac{x_1x_2}{D_{12}} & \frac{x_1x_3}{D_{13}} \\ \frac{x_2x_1}{D_{21}} & -\left(\frac{x_2x_1}{D_{21}} + \frac{x_2x_3}{D_{23}}\right) & \frac{x_2x_3}{D_{23}} \\ m_1x_1 & m_2x_2 & m_3x_3 \end{vmatrix}, \quad A_1 = \begin{vmatrix} \nabla x_1 & \frac{x_1x_2}{D_{12}} & \frac{x_1x_3}{D_{13}} \\ \nabla x_2 & -\left(\frac{x_2x_1}{D_{21}} + \frac{x_2x_3}{D_{23}}\right) & \frac{x_2x_3}{D_{23}} \\ 0 & m_2x_2 & m_3x_3 \end{vmatrix}$$

$$A_2 = \begin{vmatrix} -\left(\frac{x_1x_2}{D_{12}} + \frac{x_1x_3}{D_{13}}\right) & \nabla x_1 & \frac{x_1x_3}{D_{13}} \\ \frac{x_2x_1}{D_{21}} & \nabla x_2 & \frac{x_2x_3}{D_{23}} \\ m_1x_1 & 0 & m_3x_3 \end{vmatrix}, \quad A_3 = \begin{vmatrix} -\left(\frac{x_1x_2}{D_{12}} + \frac{x_1x_3}{D_{13}}\right) & \frac{x_1x_2}{D_{12}} & \nabla x_1 \\ \frac{x_2x_1}{D_{21}} & -\left(\frac{x_2x_1}{D_{21}} + \frac{x_2x_3}{D_{23}}\right) & \nabla x_2 \\ m_1x_1 & m_2x_2 & 0 \end{vmatrix}$$

или

$$A = \frac{x_1x_2x_3^3m_3}{D_{13}D_{23}} \left[1 + \frac{x_1}{x_3} \frac{D_{23}}{D_{21}} + \frac{x_2}{x_3} \frac{D_{13}}{D_{12}} + \frac{x_1}{x_3} \frac{m_1}{m_3} + \frac{x_2}{x_3} \frac{m_2}{m_3} + \frac{x_1x_2}{x_3^2} \frac{m_1}{m_3} \frac{D_{13}}{D_{12}} + \frac{x_1x_2}{x_3^2} \frac{m_2}{m_3} \frac{D_{23}}{D_{21}} + \left(\frac{x_1}{x_3}\right)^2 \frac{m_1}{m_3} \frac{D_{23}}{D_{21}} + \left(\frac{x_2}{x_3}\right)^2 \frac{m_2}{m_3} \frac{D_{13}}{D_{12}} \right] \quad (4.6)$$

$$A_1 = -\frac{x_2x_3^2m_3\nabla x_1}{D_{23}} \left[1 + \frac{x_1}{x_3} \frac{D_{23}}{D_{21}} + \frac{x_2}{x_3} \frac{m_2}{m_3} + \frac{x_1}{x_3} \frac{D_{23}}{D_{12}} \frac{\nabla x_2}{\nabla x_1} - \frac{x_1}{x_3} \frac{m_2}{m_3} \frac{D_{23}}{D_{13}} \frac{\nabla x_2}{\nabla x_1} \right] \quad (4.7)$$

$$A_2 = -\frac{x_1x_3^2m_3\nabla x_2}{D_{13}} \left[1 + \frac{x_2}{x_3} \frac{D_{13}}{D_{12}} + \frac{x_1}{x_3} \frac{m_1}{m_3} + \frac{x_2}{x_3} \frac{D_{13}}{D_{21}} \frac{\nabla x_1}{\nabla x_2} - \frac{x_2}{x_3} \frac{m_1}{m_3} \frac{D_{13}}{D_{23}} \frac{\nabla x_1}{\nabla x_2} \right] \quad (4.8)$$

$$A_3 = -\frac{x_1x_2x_3m_1\nabla x_1}{D_{23}} \left[1 + \frac{x_1}{x_3} \frac{D_{23}}{D_{21}} + \frac{x_1}{x_3} \frac{D_{23}}{D_{12}} \frac{\nabla x_3}{\nabla x_1} \right] - \frac{x_1x_2x_3m_2\nabla x_2}{D_{13}} \left[1 + \frac{x_2}{x_3} \frac{D_{13}}{D_{12}} + \frac{x_2}{x_3} \frac{D_{13}}{D_{21}} \frac{\nabla x_1}{\nabla x_2} \right] \quad (4.9)$$

Сделаем следующее предположение, что **концентрация одной из компонент намного больше концентраций двух других компонент**, то есть

$$x_3 \sim O(1), \quad x_1, x_2 \sim O(\delta)$$

Будем оценивать порядок величины каждого члена в уравнениях (4.6) – (4.9). В дополнении к сделанному предположению рассмотрим два дополнительных предположения.

Предположение В1. Величины молекулярных масс и диффузионных коэффициентов всех трех компонент одного порядка:

$$m_1 \approx m_2 \approx m_3, \quad D_{12} \approx D_{23} \approx D_{31}$$

Делая оценку каждого из членов уравнений (4.6) – (4.9), получим

$$A = \frac{x_1x_2x_3^3m_3}{D_{13}D_{23}} \left[1 + O(\delta) + O(\delta^2) \right] \approx \frac{x_1x_2x_3^3m_3}{D_{13}D_{23}}$$

$$A_1 = -\frac{x_2 x_3^2 m_3 \nabla x_1}{D_{23}} [1 + O(\delta)] \approx -\frac{x_2 x_3^2 m_3 \nabla x_1}{D_{23}}$$

$$A_2 = -\frac{x_1 x_3^2 m_3 \nabla x_2}{D_{13}} [1 + O(\delta)] \approx -\frac{x_1 x_3^2 m_3 \nabla x_2}{D_{13}}$$

$$A_3 = \frac{x_1 x_2 x_3 m_1 \nabla x_1}{D_{23}} [1 + O(\delta)] + \frac{x_1 x_2 x_3 m_1 \nabla x_2}{D_{13}} [1 + O(\delta)] \approx$$

$$\approx \frac{x_1 x_2 x_3 m_1 \nabla x_1}{D_{23}} + \frac{x_1 x_2 x_3 m_1 \nabla x_2}{D_{13}}$$

Следовательно, диффузионные скорости запишутся следующим образом:

$$V_1 = \frac{A_1}{A} = -\frac{D_{13}}{x_1} \nabla x_1 \quad (4.10)$$

$$V_2 = \frac{A_2}{A} = -\frac{D_{23}}{x_2} \nabla x_2 \quad (4.11)$$

$$V_3 = \frac{A_3}{A} = \frac{m_1}{m_3} \frac{D_{13}}{x_1} \nabla x_1 + \frac{m_2}{m_3} \frac{D_{23}}{x_3} \nabla x_2 \quad (4.12)$$

Предположение В2. Молекулярный вес одной из компонент много меньше молекулярных весов двух других компонент, соотношение бинарных коэффициентов следующее:

$$m_1 \ll m_2 \approx m_3, \quad D_{12} \approx D_{13} \gg D_{23}, \text{ то есть}$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{m_1}{m_3} \sim O(\Delta), \quad \frac{D_{23}}{D_{12}} \approx \frac{D_{23}}{D_{13}} \sim O(\Delta')$$

$$A = \frac{x_1 x_2 x_3^2 m_3}{D_{13} D_{23}} [1 + O(\delta \Delta') + O(\delta) + O(\delta \Delta) + O(\delta) + O(\delta^2 \Delta) + O(\delta^2 \Delta') + O(\delta^2 \Delta \Delta') + O(\delta^2)] \approx$$

$$\approx \frac{x_1 x_2 x_3^2 m_3}{D_{13} D_{23}}$$

$$A_1 = -\frac{x_2 x_3^2 m_3 \nabla x_1}{D_{23}} [1 + O(\delta \Delta') + O(\delta) + O(\delta \Delta') - O(\delta \Delta')] \approx -\frac{x_2 x_3^2 m_3 \nabla x_1}{D_{23}}$$

$$A_2 = -\frac{x_1 x_3^2 m_3 \nabla x_2}{D_{13}} [1 + O(\delta) + O(\delta \Delta) - O(\delta) - O(\delta \Delta / \Delta')] \approx -\frac{x_1 x_3^2 m_3 \nabla x_2}{D_{13}}$$

$$A_3 = \frac{x_1 x_2 x_3 m_1 \nabla x_1}{D_{23}} [1 + O(\delta \Delta') + O(\delta \Delta')] + \frac{x_1 x_2 x_3 m_1 \nabla x_2}{D_{13}} [1 + O(\delta) + O(\delta)] \approx$$

$$\approx \frac{x_1 x_2 x_3 m_1 \nabla x_1}{D_{23}} + \frac{x_1 x_2 x_3 m_1 \nabla x_2}{D_{13}}$$

Следовательно,

$$V_1 = \frac{A_1}{A} = -\frac{D_{13}}{x_1} \nabla x_1, \quad V_2 = \frac{A_2}{A} = -\frac{D_{23}}{x_2} \nabla x_2, \quad V_3 = \frac{A_3}{A} = \frac{m_1}{m_3} \frac{D_{13}}{x_1} \nabla x_1 + \frac{m_2}{m_3} \frac{D_{23}}{x_3} \nabla x_2$$

Получились уравнения, подобные (4.10) – (4.12), которые можно использовать и в случае присутствия в газовой смеси легкой компоненты, например, водорода.

Данный анализ можно применить и к многокомпонентной смеси. Следовательно, если в многокомпонентной среде концентрация k -й компоненты существенно превосходит концентрацию других компонент, то значения диффузионных скоростей хорошо аппроксимируются выражениями:

$$V_i = -\frac{D_{ik}}{x_i} \nabla x_i, \quad i=1, 2, \dots, N \quad (i \neq k) \quad (4.13)$$

$$V_k = -\frac{1}{m_k x_k} \sum_{i \neq k}^N m_i D_{ik} \nabla x_i$$

Диффузионную скорость k -й компоненты можно найти также из условия

$$\sum_{(i)} \mathbf{J}_i = 0 \quad \text{или} \quad \sum_i \rho_i V_i = 0$$

Если молекулярные массы смеси равны, то массовая концентрация компонент будет равна молярной концентрации $c_i = x_i$, и можно записать:

$$V_i = -\frac{D_{ik}}{c_i} \nabla c_i \quad (4.14)$$

Таким образом, приближение в виде закона Фика может быть справедливо в следующих случаях:

- для бинарной смеси;
- равенства диффузионных коэффициентов всех компонент;
- когда концентрация одной из компонент смеси существенно превосходит концентрации остальных компонент, и выполняется одно из двух дополнительных условий: первое – величины молекулярных масс и диффузионных коэффициентов всех компонент одного порядка; второе – молекулярный вес одной из компонент, имеющей незначительную концентрацию, много меньше молекулярных весов других компонент.

5. Представление диффузионного потока через термодинамические силы.

В условиях, близких к термодинамическому равновесию, величину диффузионного потока можно записать через термодинамические силы [23, 12] (внешними массовыми силами пренебрегается):

$$\mathbf{J}_i = -\rho_i \sum_j D_{ij}^* \mathbf{d}_j - \rho_i D_{T_i} \nabla \ln T, \quad (5.1)$$

где D_{ij}^* – многокомпонентные коэффициенты диффузии, D_{T_i} – коэффициенты термодиффузии, \mathbf{d}_j – вектор диффузионной силы:

$$\mathbf{d}_j = \nabla x_j + (x_j - c_j) \nabla \ln p$$

Здесь $x_j = n_j / n_0$, (n_j – число молей j -й компоненты, n_0 – общее число молей), c_j – молярная и массовая концентрации j -й компоненты, p – давление.

Независимые коэффициенты переноса D_{ij}^* , D_{T_i} могут быть определены или экспериментально, или с помощью методов кинетической теории. В настоящее время возможности эксперимента ограничены, особенно для многокомпонентных смесей

при высоких температурах. Поэтому основной путь их нахождения связан с методами кинетической теории.

Кинетическая теория процессов переноса позволяет выразить коэффициенты переноса через решения линейных алгебраических уравнений, коэффициенты которых содержат интегралы от сечений столкновений. Процедура решения этих уравнений для многокомпонентной смеси и условий, слабо отличающихся от термического равновесия, представлена, например, в [23].

Так, например, коэффициенты массовой диффузии D_{ij}^* для пятикомпонентной смеси вычисляются следующим образом:

$$D_{ij}^* = \frac{1}{2n_0} d_{i,0}^j, \quad i, j = 1, \dots, 5$$

$$\begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 & c_4 & c_5 \\ \Lambda_{00}^{2-1} & \Lambda_{00}^{2-2} & \Lambda_{00}^{2-3} & \Lambda_{00}^{2-4} & \Lambda_{00}^{2-5} \\ \Lambda_{00}^{3-1} & \Lambda_{00}^{3-2} & \Lambda_{00}^{3-3} & \Lambda_{00}^{3-4} & \Lambda_{00}^{3-5} \\ \Lambda_{00}^{4-1} & \Lambda_{00}^{4-2} & \Lambda_{00}^{4-3} & \Lambda_{00}^{4-4} & \Lambda_{00}^{4-5} \\ \Lambda_{00}^{5-1} & \Lambda_{00}^{5-2} & \Lambda_{00}^{5-3} & \Lambda_{00}^{5-4} & \Lambda_{00}^{5-5} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} d_{1,0}^j \\ d_{2,0}^j \\ d_{3,0}^j \\ d_{4,0}^j \\ d_{5,0}^j \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 3kT(\delta_{2j} - c_2) \\ 3kT(\delta_{3j} - c_3) \\ 3kT(\delta_{4j} - c_4) \\ 3kT(\delta_{5j} - c_5) \end{pmatrix} \quad j=1, \dots, 5 \quad (5.2)$$

Здесь Λ_{mn}^{i-j} – интегралы столкновений, определяемые с помощью сечений столкновений быстрых процессов, k – постоянная Больцмана. Заметим, что многокомпонентные коэффициенты диффузии D_{ij}^* зависят также от концентрации компонент смеси c_i и температуры T . Система уравнений (5.2) в представленном виде имеют единственное решение.

6. Связь многокомпонентных коэффициентов диффузии с бинарными коэффициентами диффузии

Установим связь между бинарными коэффициентами диффузии, которые фигурируют в соотношениях Стефана-Максвелла и многокомпонентными диффузионными коэффициентами, представляющими диффузионные потоки через термодинамические силы.

Если пренебречь процессами баро- и термодиффузии, то выражение (5.1) запишется следующим образом:

$$\mathbf{J}_i = -\rho_i \sum_j D_{ij}^* \nabla x_j \quad (6.1)$$

Найдем связь коэффициентов D_{ij}^* с бинарными коэффициентами диффузии D_{ij} . Перепишем (6.1) в виде

$$\mathbf{V}_i = -D_{ii}^* \nabla x_i - \sum_{j \neq i} D_{ij}^* \nabla x_j \quad (6.2)$$

Молярная концентрация связана с массовой концентрацией следующим образом

$$x_i = \frac{m}{m_i} c_i, \quad \nabla x_i = \frac{m}{m_i} (1 - x_i) \nabla c_i - x_i m \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{\nabla c_j}{m_j} \quad (6.3)$$

С учетом (6.3) перепишем (6.2) следующим образом

$$\mathbf{V}_i = -D_{ii}^* \frac{m}{m_i} (1-x_i) \nabla c_i + D_{ii}^* x_i m \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{\nabla c_j}{m_j} - \sum_{j=1, j \neq i}^N \left\{ D_{ij}^* \left[\frac{m}{m_j} (1-x_j) \nabla c_j - m x_j \sum_{k=1, k \neq j}^N \frac{\nabla c_k}{m_k} \right] \right\}$$

Выделим из последнего слагаемого составляющую с ∇c_i , тогда

$$\begin{aligned} \mathbf{V}_i = & -\frac{m}{m_i} \left(D_{ii}^* (1-x_i) - \sum_{j=1, i \neq j}^N D_{ij}^* x_j \right) \nabla c_i + D_{ii}^* x_i m \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{\nabla c_j}{m_j} - \\ & - \sum_{j=1, j \neq i}^N \left\{ D_{ij}^* \left[\frac{m}{m_j} (1-x_j) \nabla c_j - m x_j \sum_{k=1, k \neq j, i}^N \frac{\nabla c_k}{m_k} \right] \right\} \end{aligned} \quad (6.4)$$

С другой стороны, согласно формуле (3.6) диффузионную скорость можно представить в виде

$$\mathbf{V}_i = -\frac{1}{c_i} D_i \nabla c_i + \sum_{j=1}^N (D_j \nabla c_j) \quad \text{или} \quad \mathbf{V}_i = -\frac{1-c_i}{c_i} D_i \nabla c_i + \sum_{j=1, j \neq i}^N (D_j \nabla c_j) \quad (6.5)$$

Сравнивая коэффициенты при ∇c_i в формулах (6.4) и (6.5), можно получить следующую связь эффективного коэффициента диффузии D_i с величиной D_{ij}^* :

$$D_i = \frac{c_i}{1-c_i} \frac{m}{m_i} \left[(1-x_i) D_{ii}^* - \sum_{j=1, j \neq i}^N x_j D_{ij}^* \right] \quad (6.6)$$

Таким образом, эффективный коэффициент диффузии D_i может быть вычислен по формуле (6.6) через многокомпонентные коэффициенты диффузии D_{ij}^* или по формуле (2.4) через бинарные диффузионные коэффициенты D_{ij} . Таким образом, мы связали коэффициенты D_{ij} и D_{ij}^* через эффективный коэффициент диффузии.

7. Результаты численных расчетов

В качестве примера проанализируем диффузионные параметры, полученные при численном моделировании течения 5-ти компонентной смеси ($\text{CO}_2/\text{CO}/\text{O}_2/\text{C}/\text{O}$) около космического аппарата MSRO в атмосфере Марса [24, 25]. Течение в ударном слое рассчитывалось в приближении вязкого ударного слоя. Использовалась ортогональная система координат (s, n) , в которой координата s отсчитывается от передней критической точки вдоль контура обтекаемой поверхности, а координата n – по нормали к ней. На ударной волне применялись обобщенные граничные условия Ренкина-Гюгонио. В качестве модели химических реакций использовалась модель [26].

Для некоторых условий обтекания MSRO аппарата были определены значения коэффициентов многокомпонентной диффузии D_{ij}^* . В качестве примера на рис.1 представлено распределение коэффициентов самодиффузии вдоль линии торможения для некоторых компонент газовой смеси, то есть величин, соответствующих диагональным элементам D_{ii}^* диффузионной матрицы, а на рис.2 – недиагональным элементам D_{ij}^* ($i \neq j$). Видно, что значения элементов, лежащих на главной диагонали, в большей части ударного слоя превосходят недиагональные величины, что свидетельствует о правомерности применения в этой области закона Фика для расчета диффузионного потока. Однако, вблизи поверхности тела и в области ударной волны значения элементов (например, D_{11}^* и D_{1j}^* , $j \neq 1$) могут быть одного порядка, и, значит, в этих зонах некорректно пользоваться законом Фика, в котором диффузионный поток каждой компоненты зависит от градиента концентрации собственной компоненты и коэффициента самодиффузии.

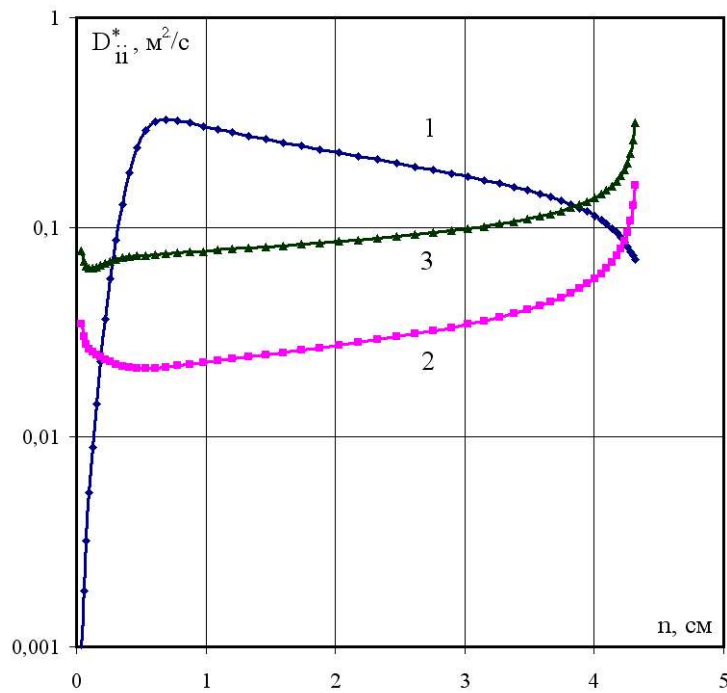


Рис.1. Распределение коэффициентов диффузии D_{ii}^* вдоль критической линии. 1 – D_{11}^* ($\text{CO}_2\text{-CO}_2$), 2 – D_{22}^* (CO-CO), 3 – D_{55}^* (O-O). $V_\infty=5223$ м/с, $\rho_\infty=2.933 \cdot 10^{-4}$ кг/м³

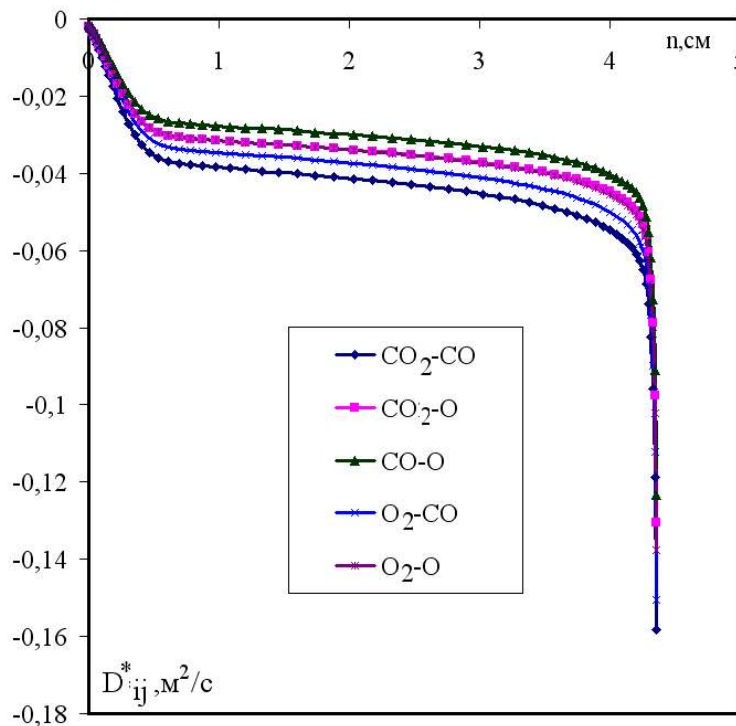


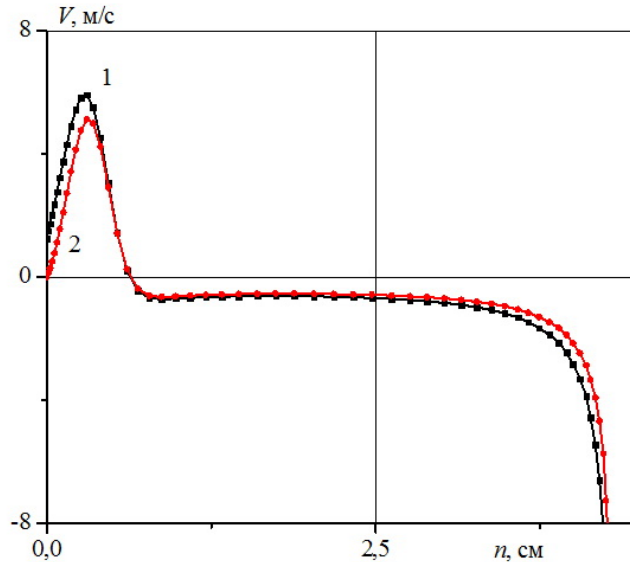
Рис.2. Распределение коэффициентов диффузии D_{ij}^* ($i \neq j$) вдоль линии торможения, $V_\infty=5223$ м/с, $\rho_\infty=2.933 \cdot 10^{-4}$ кг/м³

В подтверждении этого факта на рис.3 представлены диффузионные скорости для компонент CO_2 и CO , рассчитанные по «точной» формуле

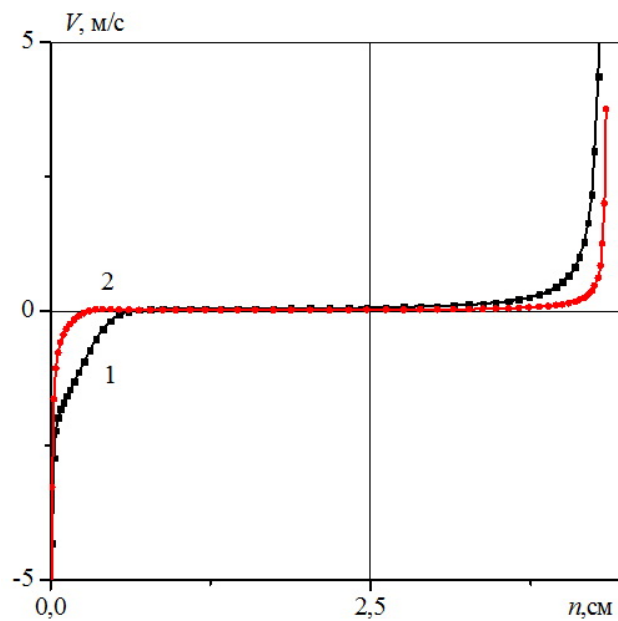
$$V_i = -\sum_j D_{ij}^* \nabla x_j \tag{7.1}$$

и по приближенной

$$V_i = -D_{ii}^* \nabla x_i \tag{7.2}$$



а)



б)

Рис.3. Диффузионная скорость вдоль критической линии: 1– расчет с учетом всех диффузионных коэффициентов (формула (7.1)); 2 – расчет с учетом коэффициентов самодиффузии (формула (7.2)); а) – компонента CO₂, б) – компонента CO.

$$V_\infty = 5223 \text{ м/с}, \rho_\infty = 2.933 \cdot 10^{-4} \text{ кг/м}^3$$

Из данных рис.3 видно, что при данных условиях обтекания для получения корректного решения в градиентных областях (у поверхности тела и ударной волны) следует учитывать и недиагональные элементы диффузионной матрицы.

Выяснялось также влияние термодиффузии и бародиффузии на параметры обтекания. Так как давление поперек ударного слоя практически постоянно, то процесс баро-

диффузии можно не учитывать. Температура в ударном слое может меняться существенно, наибольшие градиенты температуры наблюдаются вблизи поверхности тела и вблизи ударной волны. На рис.4 представлено распределение вдоль критической линии величин коэффициента термодиффузии D_T для отдельных компонент газовой смеси.

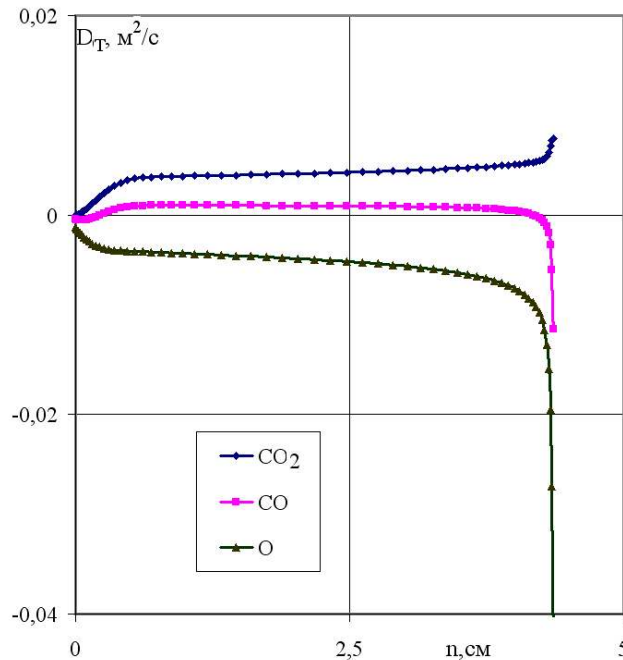


Рис.4. Распределение коэффициента термодиффузии D_T вдоль критической линии.
 $V_\infty=5223$ м/с, $\rho_\infty=2.933 \cdot 10^{-4}$ кг/м³

Видно, что эти величины в основном значительно ниже соответствующих параметров массовой диффузии, что дает основание считать влияние термодиффузии незначительным, однако для полной ясности необходимо принять во внимание изменение температуры. На рис.5 представлены рассчитанные значения диффузионных скоростей различных компонент смеси с учетом и без учета термодиффузии.

В первом случае диффузионная скорость вычислялась по формуле

$$V_i = - \sum_j D_{ij}^* \nabla x_j - D_{T_i} \nabla \ln T, \quad (7.3)$$

во втором – без учета второй составляющей в правой части выражения (7.3). Приведенные на рис.5 данные подтверждают основание считать влияние термодиффузии пренебрежимо малым.

На рис.6 представлено сравнение эффективных коэффициентов диффузии D_i для компонент смеси CO_2 и CO , определенных двумя способами – с помощью бинарных коэффициентов D_{ij} (формула (2.4)) и многокомпонентных коэффициентов D_{ij}^* (формула (6.6)). Данные на рис.6 приводятся вдоль критической линии поперек ударного слоя для условий обтекания аппарата: $V_\infty=5292$ м/с, $\rho_\infty=2.5 \cdot 10^{-4}$ кг/м³ в случае идеально каталитической поверхности. Видно, что эффективные коэффициенты диффузии, определенные с помощью двух подходов, достаточно хорошо согласуются между собой.

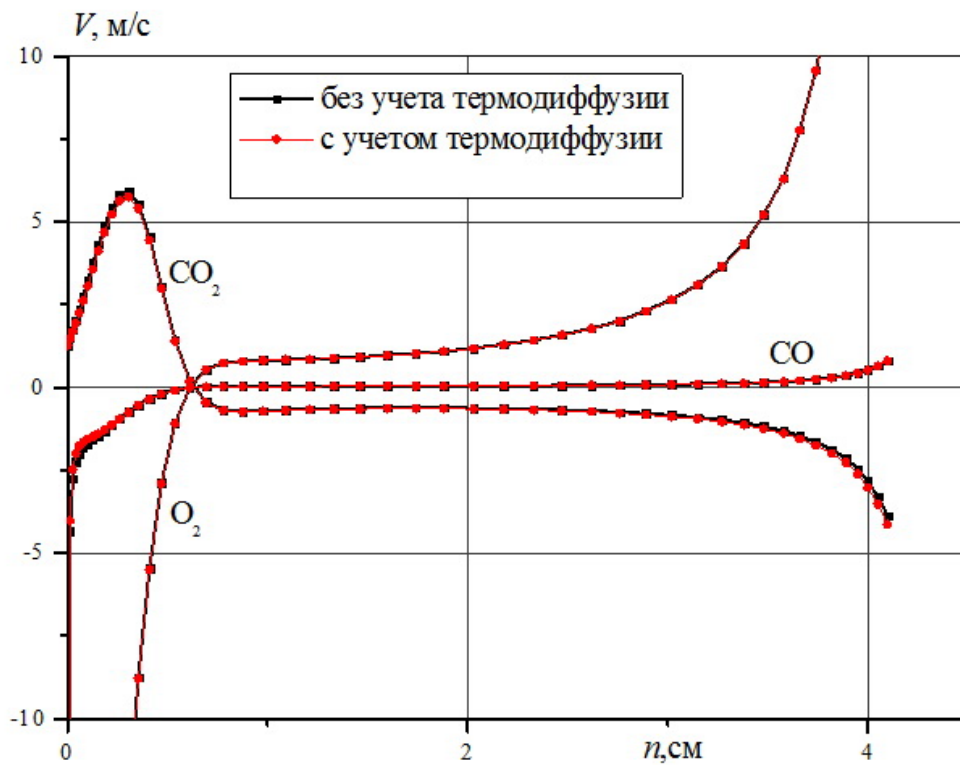


Рис.5. Распределение диффузионной скорости различных компонент смеси вдоль критической линии с учетом и без учета термодиффузии. $V_\infty=5223$ м/с, $\rho_\infty=2.933 \cdot 10^{-4}$ кг/м³

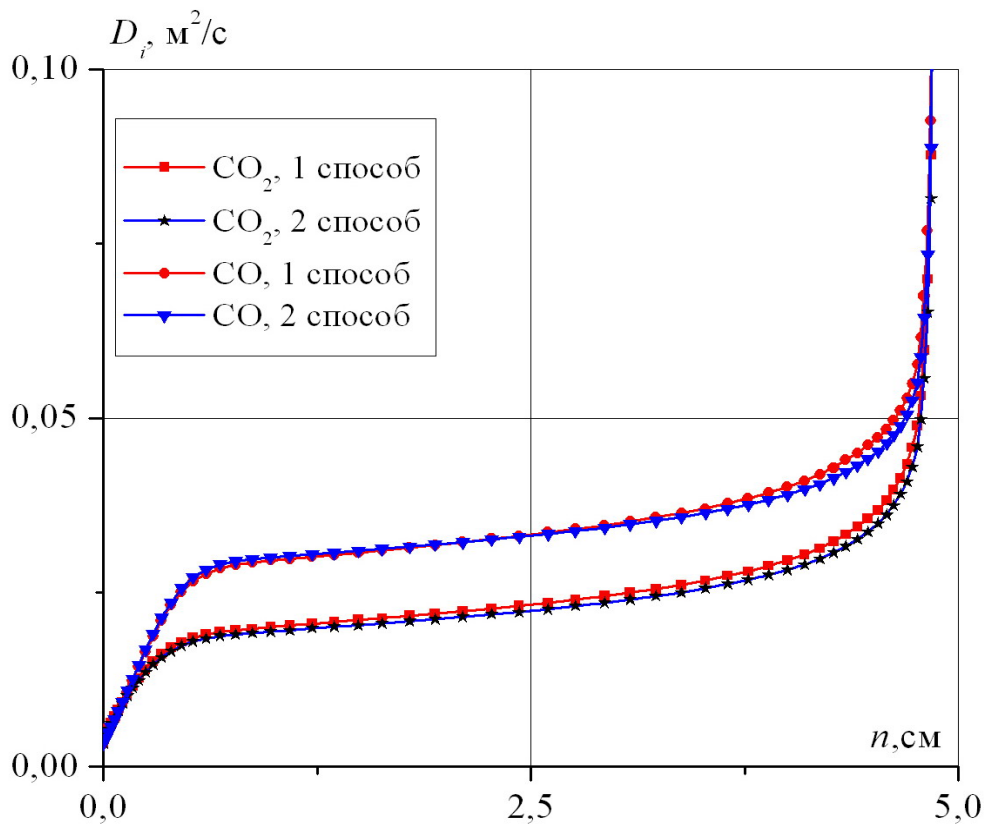


Рис.6. Эффективный коэффициент диффузии вдоль линии торможения для компонент CO_2 и CO , рассчитанный двумя способами: 1 способ – формула (2.4), 2 способ – формула (6.6). $V_\infty=5223$ м/с, $\rho_\infty=2.93 \cdot 10^{-4}$ кг/м³

На основании эффективных диффузионных характеристик D_i , определялись соответствующие числа Шмидта $Sc_i = \mu / \rho D_i$ для отдельных компонент газовой смеси. Значения чисел Sc_i вдоль критической линии для двух вариантов обтекания приводятся на рис.7. Из представленных данных видно, что величина числа Шмидта значительно меняется поперек ударного слоя, вблизи поверхности она в среднем равна 0.5, а в основной части ударного слоя – 0.8. Заметим, что диффузионные характеристики различных компонент могут отличаться значительно, до 40%.

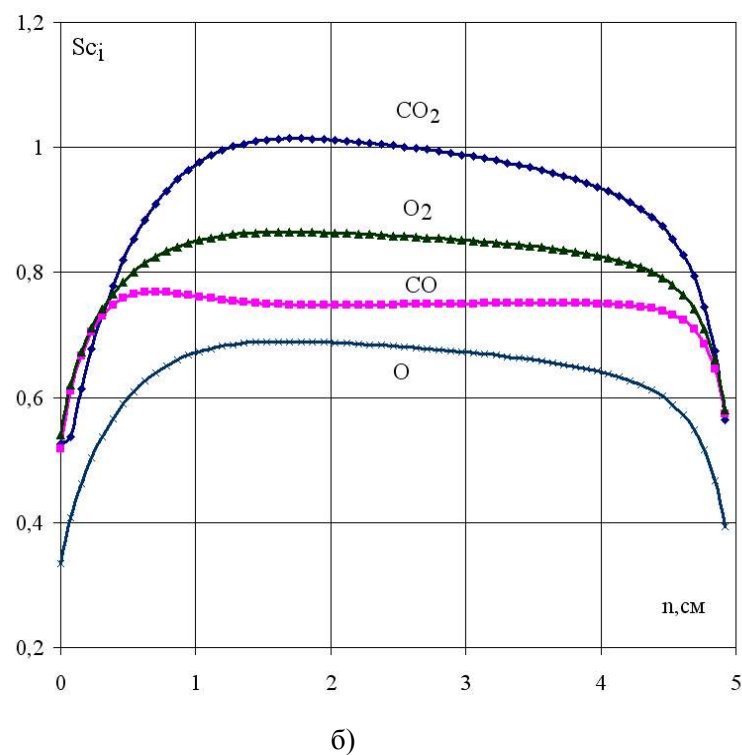
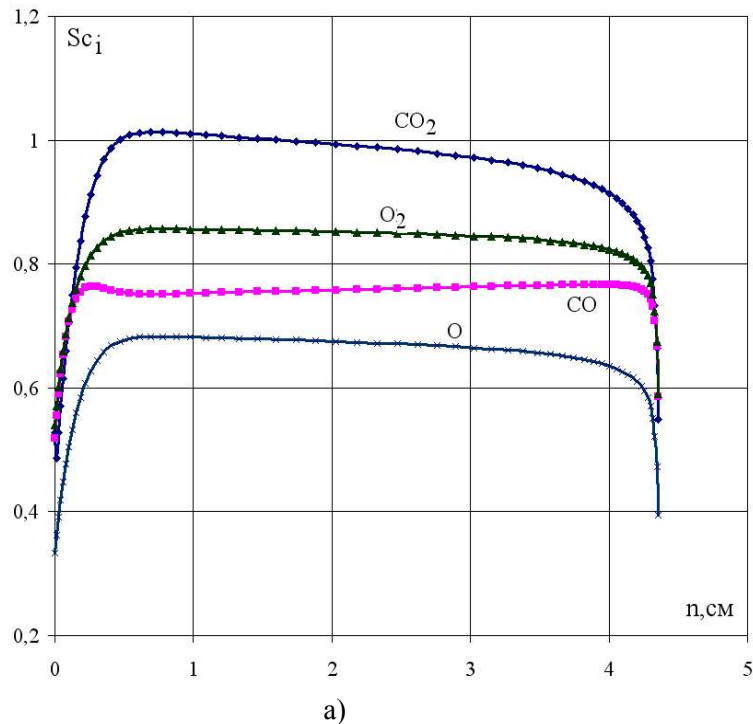


Рис.7. Величина числа Шмидта вдоль линии торможения, идеально-каталитическая поверхность, а) $V_\infty = 5223$ м/с, $\rho_\infty = 2.933 \cdot 10^{-4}$ кг/м³, б) $V_\infty = 5687$ м/с, $\rho_\infty = 3.141 \cdot 10^{-5}$ кг/м³

Распределение чисел Льюиса вдоль критической линии, характеризующих отношение скоростей переноса массы за счет теплопроводности и диффузии ($Le = Pr/Sc$, Pr – число Прандтля), для одного из вариантов расчета приводится на рис.8. Заметим, что вблизи поверхности аппарата ($n = 0$) число Льюиса значительно отличается от единицы, что свидетельствует о несовпадении скоростей переноса массы за счет теплопроводности и диффузии в этой области.

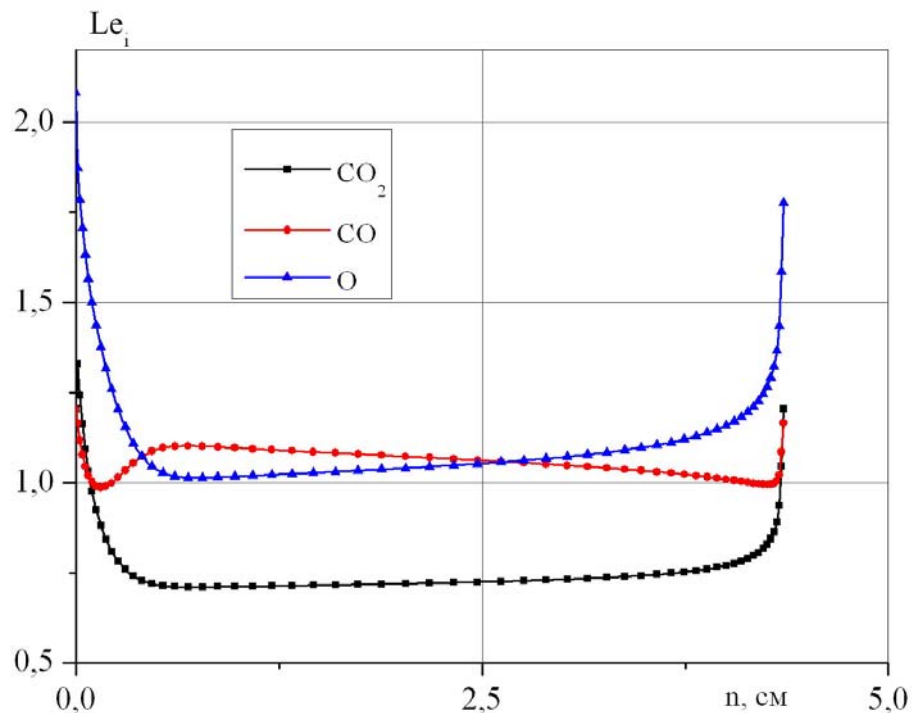


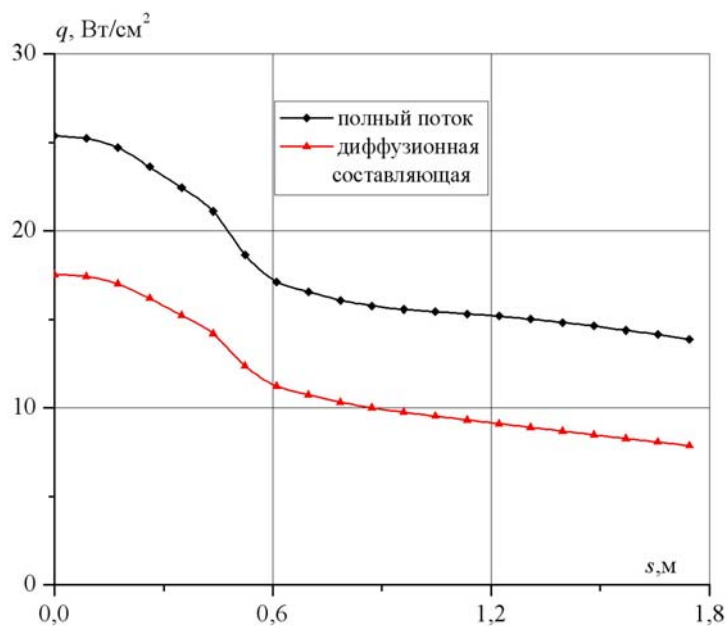
Рис.8. Распределение величины числа Льюиса вдоль критической линии для различных компонент смеси, идеально-каталитическая поверхность. $V_\infty = 5223$ м/с, $\rho_\infty = 2.933 \cdot 10^{-4}$ кг/м³

Следует отметить, что в некоторых работах, например в [9, 11], при численных расчетах химически неравновесных течений используется простейшее описание диффузии, когда используется закон Фика, в котором число Шмидта считается постоянным во всей расчетной области и одинаковым для всех компонент смеси ($Sc = 0.5$ [9], $Sc = 0.7$ [11]). В связи с полученными результатами, целесообразно оценить влияние способов представления диффузии на теплообмен космического аппарата.

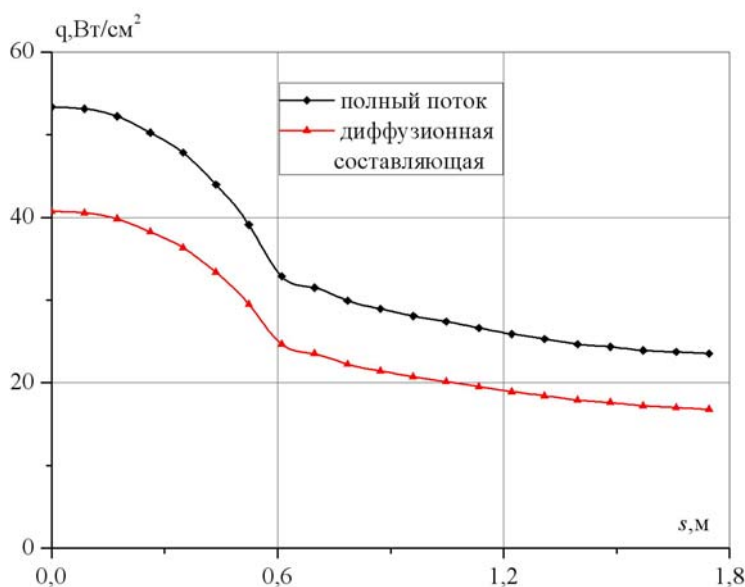
Тепловой поток к поверхности аппарата без учета излучения в однотемпературном приближении определяется как:

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T + \sum_{i=1}^N h_i \mathbf{J}_i - p \sum_{i=1}^N D_{T_i} \mathbf{d}_i, \quad (7.4)$$

где h_i – энтальпия i -й компоненты смеси, $\mathbf{d}_i = \nabla(x_i)$, λ – коэффициент теплопроводности всех степеней свободы, находящихся в состоянии локального термического равновесия. Вторая составляющая в правой части (7.4) определяет диффузионную составляющую теплового потока, а третья – характеризует влияние диффузионного термоэффекта на теплообмен. На рис.9 представлены величины полного теплового потока и его диффузионной составляющей к идеально каталитической поверхности аппарата.



а)



б)

Рис.9. Тепловой поток к поверхности аппарата. а) $V_\infty=5687\text{м/с}$, $\rho_\infty=3.14 \cdot 10^{-5}\text{кг/м}^3$,
 б) $V_\infty=5223\text{м/с}$, $\rho_\infty=2.93 \cdot 10^{-4}\text{кг/м}^3$

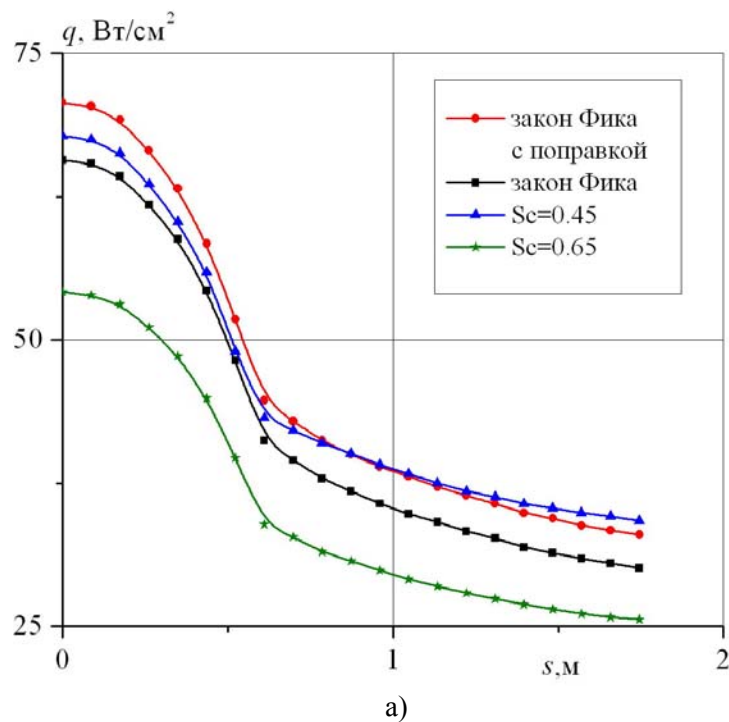
Как показывают расчеты, вклад третьей составляющей в величину суммарного теплового потока составляет менее 1%, что говорит о пренебрежимо малом влиянии диффузионного термоэффекта на теплообмен. Из данных рис.9 видно, что процессы массового переноса играют важную роль в определении теплопередачи к поверхности. Действительно, диффузионная составляющая в формуле для теплового потока для рассмотренных условий обтекания составляет значительную часть (50–75%) от величины полного теплового потока. В связи с этим корректный учет диффузионных процессов имеет большое значение.

На рис.10 приводятся величины теплового потока к поверхности аппарата при различных способах представления параметров диффузии. Для расчета диффузионных потоков использовались: закон Фика с корректирующей поправкой в форме (3.6); закон Фика в стандартной записи (2.3), в котором эффективные коэффициенты диффузии рассчитывались через бинарные коэффициенты диффузии и концентрации компонент с уче-

том формулы (2.4); и закон Фика в форме, в котором число Шмидта считалось одинаковым для всех компонент и постоянным во всей расчетной области. В случаях постоянного числа Шмидта Sc на рис.10 приводятся 2 варианта расчета: для $Sc = 0.45$ и $Sc = 0.65$. Видно, что в зависимости от рассмотренных способов представления диффузии тепловой поток к поверхности может отличаться существенно, до 30%. Заметим, что более корректный способ описания диффузии, то есть использование закона Фика с поправкой, дает значения теплового потока, превышающие \sim на 10% соответствующие значения, полученные с учетом закона Фика в стандартной форме. Из данных рис.10 видно, что вариант с постоянным числом Шмидта $Sc = 0.45$ приводит к результатам, наиболее близким к соответствующим данным при корректном способе учета диффузии.

Аналогичные закономерности наблюдаются при других условиях полета космического аппарата в атмосфере Марса (рассматривались высоты полета $H < 60$ км и скорости $V_\infty < 6$ км/с).

На рис.11 приводится тепловой поток к некаталитической поверхности аппарата для чисел $Sc=0.45$; 0.65 и двух условий обтекания. Видно, что для некаталитической поверхности величина числа Шмидта практически не влияет на теплопередачу к поверхности, в этом случае тепловой поток определяется в основном теплопроводностью газовой смеси. В этом случае вблизи поверхности тела не происходят реакций рекомбинации, продукты диссоциации сносятся ниже по потоку, унося с собой энергию диссоциации. В результате дополнительного нагрева тела, обусловленного диффузионными процессами, не происходит, то есть перенос тепла к поверхности осуществляется за счет теплопроводности смеси, что демонстрируют результаты расчета.



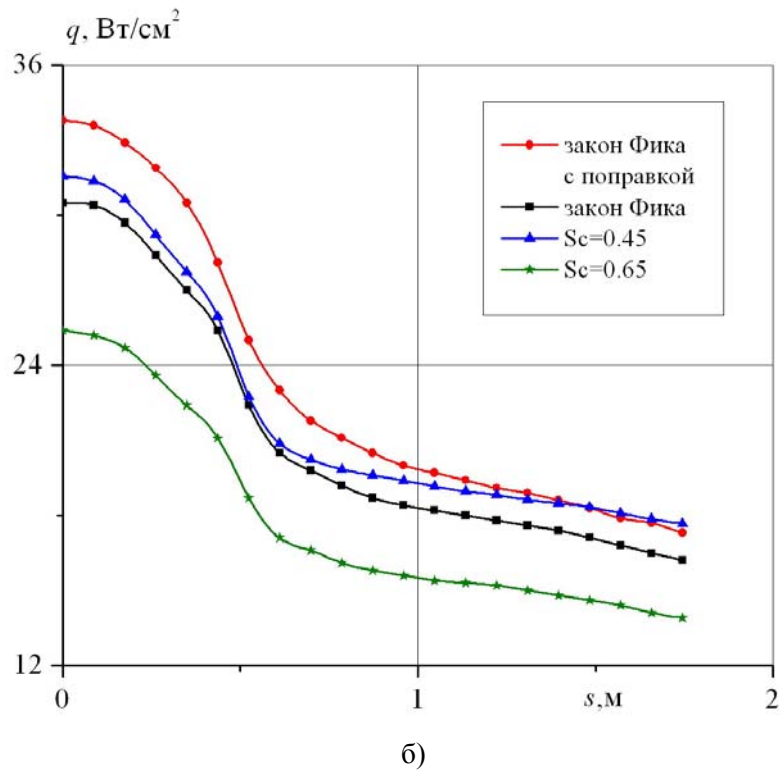


Рис.10. Теплопередача к идеально каталитической поверхности при разных способах определения диффузии, а) $V_{\infty}=5223\text{м/с}$, $\rho_{\infty}=2.9 \cdot 10^{-4}\text{кг/м}^3$, б) $V_{\infty}=5687\text{м/с}$, $\rho_{\infty}=3.1 \cdot 10^{-5}\text{кг/м}^3$

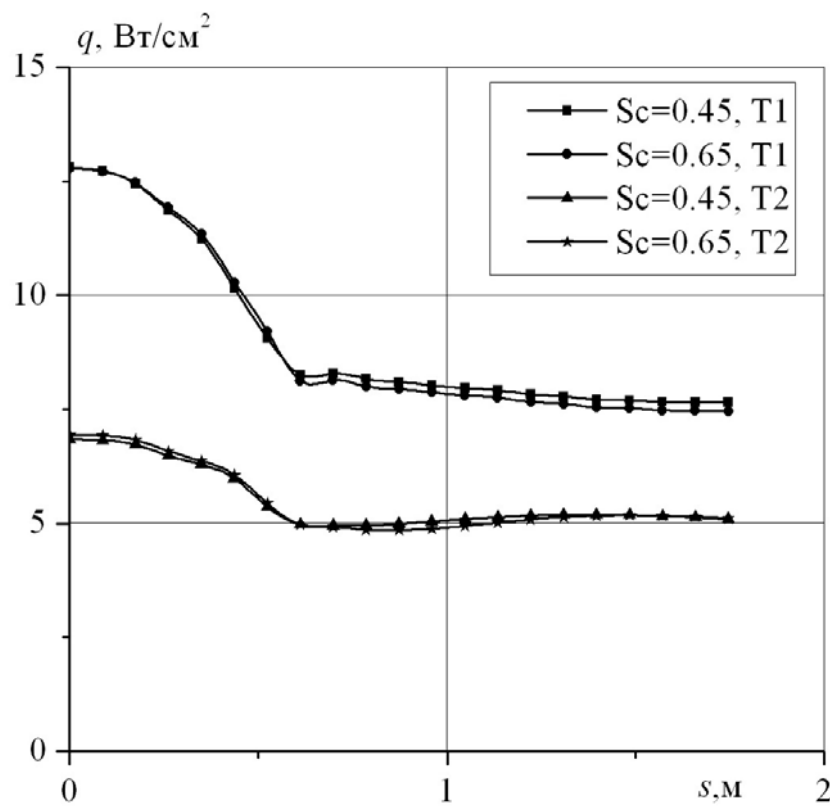


Рис.11. Тепловой поток к некаталитической поверхности аппарата. T1 – $V_{\infty}=5223\text{м/с}$, $\rho_{\infty}=2.93 \cdot 10^{-4}\text{кг/м}^3$; T2 – $V_{\infty}=5687\text{м/с}$, $\rho_{\infty}=3.14 \cdot 10^{-5}\text{кг/м}^3$

В случае некаталитической поверхности при расчете теплопередачи главную роль будет играть другой безразмерный коэффициент переноса – число Прандтля. На рис.12 представлен тепловой поток к некаталитической поверхности (условия обтекания $V_\infty=5223\text{м/с}$, $\rho_\infty=2.9 \cdot 10^{-4}\text{кг/м}^3$) при значениях числа Прандтля $Pr=0.66$ и $Pr=0.75$. Видно, что увеличение значения числа Прандтля с 0.66 до 0.75 приводит к уменьшению величины теплового потока примерно на 10%.

Сравнивая данные рис.10 и рис.11, относящиеся к одним и тем же условиям обтекания, заметим, что тепловой поток к идеально-каталитической поверхности в 3–4 раза превосходит соответствующий поток к некаталитической стенке.

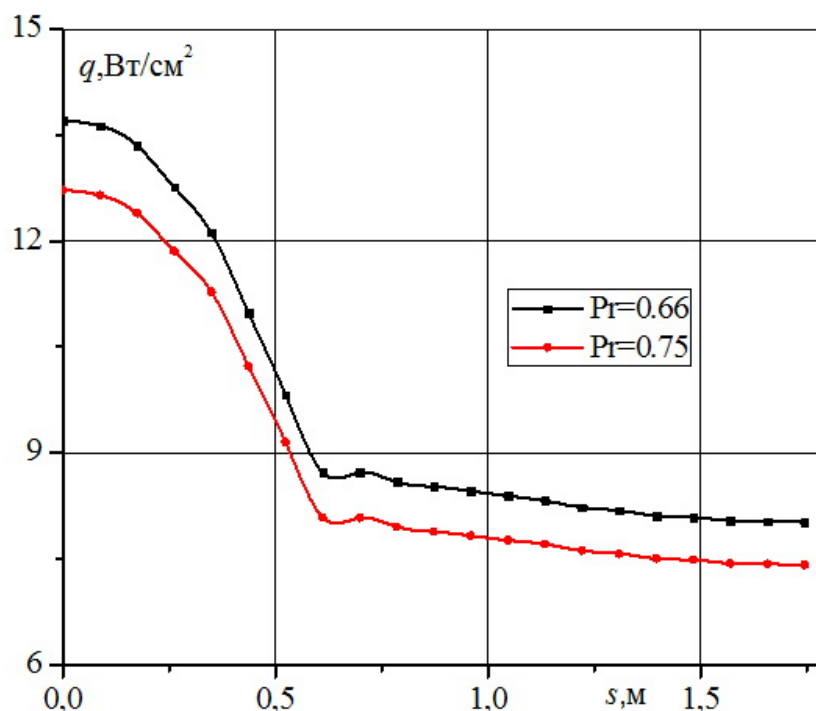


Рис.12. Тепловой поток к некаталитической поверхности аппарата для разных чисел Прандтля. $V_\infty=5223\text{м/с}$, $\rho_\infty=2.9 \cdot 10^{-4}\text{кг/м}^3$

Заключение

Таким образом рассмотрены различные способы описания многокомпонентной диффузии в газовой смеси.

Установлена связь между бинарными коэффициентами диффузии, используемыми в соотношениях Стефана-Максвелла и многокомпонентными диффузионными коэффициентами, представляющими диффузионный поток через термодинамические силы.

Проанализированы примеры многокомпонентных смесей, в которых для описания диффузии с хорошей степенью точности можно применить закон Фика.

Из соотношений Стефана-Максвелла получено описание диффузии в виде закона Фика с корректирующей поправкой.

Проведен численный анализ параметров диффузии при моделировании течения смеси $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{O}_2/\text{C}/\text{O}$ около космического аппарата в атмосфере Марса. Из проведенного анализа следует: а) диффузионные характеристики различных компонент в ударном слое могут отличаться до 40%; б) для получения корректного решения в градиентных областях следует учитывать и недиагональные элементы диффузионной матрицы при феноменологическом подходе описания диффузии. Проанализировано влияние способов представления диффузии на теплопередачу к поверхности. Получено, что величина

теплового потока к идеально каталитической поверхности в зависимости от рассмотренных способов описания диффузии может отличаться существенно, ~ до 30%. Эффективное число Шмидта, наиболее корректно отражающее влияние многокомпонентной диффузии на теплопередачу к идеально-каталитической поверхности, равно 0.45. Показано, что диффузионные процессы не влияют на величину теплового потока к некаталитической поверхности.

Литература

1. Н.А. Анфимов. О некоторых эффектах, связанных с многокомпонентным характером газовых смесей // Изв. Академии Наук СССР, Механика и машиностроение. №5, 1963. С.117–123.
2. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 2 изд., М., 1967.
3. Физический энциклопедический словарь, М., 1983.
4. Андреев Б. М., Зельвенский Я. Д., Катальников С. Г. Разделение стабильных изотопов физико-химическими методами. М., 1982.
5. В.А. Полянский. Диффузия и проводимость в частично ионизованной многотемпературной газовой смеси // ПМТФ. 1965. № 5.
6. В.В. Гогосов, В.А. Полянский, И.П. Семенова, А.Е. Якубенко. Уравнения электрогидродинамики и коэффициенты переноса в сильном электрическом поле // Изв. Академии Наук СССР, МЖГ. 1969. № 2.
7. Л.И. Петрова, В.А. Полянский. Расчет концентрации электронов в окрестности затупленного тела в рамках различных моделей диффузии при гиперзвуковом обтекании // ПМТФ.1986. № 6.
8. Wilke C.R. Diffusional properties of multicomponent gases // J.Chem. Eng.Progr. 1950. V.46, No.2 p.95–104.
9. Головачев Ю. П. Численное моделирование течений вязкого газа в ударном слое. М: Наука, 1996. 376с.
10. Громов В.Г., Сахаров В.И., Фатеева Е.И. Применение модели частичного химического равновесия для исследования задач гиперзвуковой аэродинамики. – М.: Институт механики МГУ. 2000. – 90с.
11. В.Н. Власов, А.Б. Горшков. Сравнение результатов расчетов гиперзвукового обтекания затупленных тел с летным экспериментом OREX. // Механика жидкости и газа. №5. 2001. С.160–168.
12. Е.В. Кустова, Е.А. Нагнибеда, Ю.Д. Шевелев, Н.Г. Сызранова. Неравновесная кинетика и процессы переноса при сверхзвуковом обтекании тел потоком углекислого газа.// Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2008. <http://www.chemphys.edu.ru/media/files/2008-04-04-001.pdf>.
13. Wilke C.R. A viscosity equation for gas mixture // J. Chem. Phys. 1950. Vol.18, No. 4. P.517–522.
14. Mason E.A., Saxena S.C. Approximate formula for the conductivity of gas mixture // Phus. Fluids. 1958. Vol. 1. No. 5. P.361-369.
15. Калинин А.П., Леонас В.Б., Сермягин А.В. Интегралы столкновений для компонент диссоциированных планетных атмосфер.//Теплофизика Высоких температур. 1971. Т.9. №5. С.1066-1068.
16. Кондратьев В.Н. Константы скоростей газозависимых реакций. Справочник. М.: Наука, 1970. 354с.
17. Кривоносова О.Э., Лосев С.А., Наливайко В.П. и др. Рекомендуемые данные о константах скорости химических реакций между молекулами, состоящими из атомов N и O // Химия плазмы. Вып. 14.: Энергоиздат, 1987. С.3-31.
18. Сергиевская А.Л., Ковач Э.А., Лосев С.А. Опыт информационно-математического моделирования в физико-химической кинетике. М.: Изд-во МГУ. 1995. 253с.
19. Пилюгин Н.Н., Тирский Г.А. Динамика ионизованного излучающего газа. М.: Изд-во МГУ, 1989. 312с.

20. Гиршфельдер Д., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкости. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
21. Svehla R. A. Estimated viscosities and thermal conductivities of gases at high temperature // NASA TR. 1961. R-132.
22. P.A. Gnoffo, K.J. Wielmuenster, H.H. Hamilton. Computational aerothermodynamics design issues for hypersonic vehicles.// AIAA-Paper, 97-2473 P.1-35.
23. Kustova E., Nagnibeda E. On a correct description of a multi-temperature dissociating CO₂ flow // Chem. Phys. 2006. Vol. 321. P.293-310.
24. Шевелев Ю.Д., Сызранова Н.Г. Влияние различных моделей химической кинетики на сверхзвуковое обтекание затупленных тел потоком углекислого газа// Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2007. Т. 5. <http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2007-12-17-001.pdf>.
25. Ю.Д. Шевелев, Н.Г. Сызранова, Е.В. Кустова, Е.А. Нагнибеда. Численные исследования гиперзвукового обтекания космических аппаратов при спуске в атмосфере Марса. // Математическое моделирование. 2010. Т.22. №9. С. 23-50.
26. Mc. Kenzie R.L., Arnold J.O. Experimental and theoretical investigation of the chemical kinetics and non-equilibrium CN radiation behind shock waves in CO₂-N₂-mixtures //AIAA paper. 1967. No. 322.

Статья поступила в редакцию 6 апреля 2011 г.