

Применение динамической библиотеки TRANLIB для расчета транспортных свойств реагирующих газовых смесей

Савельев А.М.

Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова, г. Москва
e-mail: savelyev@ciam.ru

Рассмотрены принципы организации программной динамической библиотеки TRANLIB и реализованные в ней алгоритмы расчета транспортных свойств реагирующих газовых смесей. Показано, что предварительная аппроксимация транспортных свойств отдельных компонентов позволяет существенно повысить точность расчетов за счет учета таких важных молекулярных эффектов как диполь-дипольное и резонансное взаимодействие полярных молекул, а также минимизировать вычислительные затраты.

Ключевые слова: имитационное моделирование, неравновесное течение, молекулярный перенос, транспортные свойства, вязкость, диффузия, теплопроводность.

The use of the dynamic library TRANLIB for calculation of the reacting gas mixtures transport properties

Savel'ev A.M.

CIAM, Moscow

The organization principals of the software dynamic library TRANLIB and its reacting gas mixtures transport properties calculation algorithms are considered. It is shown that preliminary approximation of individual components transport properties allows us to improve calculations accuracy by taking into account such important molecular effects as dipole-dipole coupling and resonant coupling of dipole molecules and to minimize computational cost.

Keywords: simulation modelling, unbalanced flow, molecular transport, transport properties, viscous, diffusion, thermal conductivity.

Введение

Импортозамещение инженерного программного обеспечения (ПО) в настоящее время является одним из важнейших направлений развития отечественных ИТ-технологий. В первую очередь, это относится к ПО, предназначенному для моделирования газовых течений, без которого невозможна эффективная разработка современных образцов авиационной и космической техники.

При моделировании газовых течений часто возникает потребность в определении транспортных свойств газовой смеси, обусловленных молекулярным переносом ее компонентов. Поэтому передовые системы САПР, предназначенные для решения задач механики жидкости и газа (например, Ansys Fluent, CFX или ESI ACE+), включают в себя специализированные библиотеки

для расчета транспортных свойств и комплектуются соответствующими базами данных (БД). Естественно, российские аналоги также должны включать в себя подобные средства.

Расчет транспортных свойств – операция, которая в процессе численного счета выполняется для каждого узла разностной сетки. Поэтому критически важным является выбор такого алгоритма, который обеспечивал бы приемлемую точность при минимальном количестве вычислений. Прямой расчет транспортных свойств по наиболее точным методикам – подход, нашедший применение в системах управления баз данных ЭПИДИФ и ТЕТРАН, – связан с рядом громоздких операций и требует больших вычислительных затрат.

В связи с этим применяются упрощенные методики, в которых транспортные свойства определяются

через числа Pr, Sc, Le и др., используются простейшие потенциальные функции для описания межмолекулярного взаимодействия и пренебрегается вкладом отдельных специфических процессов в молекулярный перенос. Например, в методике расчета транспортных свойств в пакете программ CFD-FASTRAN пренебрегается диполь-дипольным взаимодействием компонентов и рассматривается только их дисперсионное взаимодействие [1]. Аналогичная методика, учитывающая лишь дисперсионное взаимодействие компонентов, используется в пакете Ansys Fluent [2]. Кроме того, расчет теплопроводности с помощью кинетической теории в обоих пакетах базируется на корреляции (поправке) Эйкена для многоатомных газов, погрешность которой при температурах, более высоких по сравнению с комнатной, может достигать нескольких десятков процентов.

Наибольшей полнотой отличается методика расчета транспортных свойств в программном пакете CHEMKIN [3]. Однако и в ней присутствует ряд допущений, которые в определенных условиях могут стать причиной повышенной погрешности. Прежде всего, это пренебрежение механизмом резонансного взаимодействия полярных молекул, из-за которого погрешность расчета теплопроводности при температурах менее 1000 К может значительно возрасти. Для расчета транспортных свойств предложен целый ряд упрощенных эмпирических методов. Например, основанный на теории размерности метод Роя – Тодоса для расчета теплопроводности [4]. Однако подобные методы, как правило, опираются на теплофизические свойства компонентов, такие, как температура кипения или критическое давление, что делает невозможным их применение к расчету смесей, содержащих радикалы, атомы или ионы.

Альтернативным является подход, основанный на предварительной аппроксимации всех транспортных свойств смеси. Однако такой подход трудно реализуем для реагирующих смесей, так как любое транспортное свойство смеси зависит от концентрации каждого отдельного компонента и, следовательно, аппроксимационная зависимость в этом случае должна включать в себя большое число независимых переменных. По мнению автора наиболее оптимальным является подход, базирующийся на аппроксимации транспортных свойств не всей смеси в целом, а только отдельных ее компонентов. В этом случае снимаются ограничения по сложности описываемой молекулярной модели, с помощью которой вычисляются транспортные свойства отдельных компонентов. Транспортные свойства всей смеси при этом могут быть вычислены непосредственно в ходе имитационного моделирования по приближенным формулам.

Для практической реализации сформулированного подхода разработаны:

1) методика расчета транспортных свойств индивидуальных компонентов;

2) база данных молекулярных постоянных TRANMIX и ее система управления, в задачу которой входит, в том числе, аппроксимация транспортных свойств отдельных компонентов;

3) программная динамическая библиотека TRANLIB, с помощью которой определяются транспортные свойства смеси непосредственно в процессе численного счета.

Методика расчета транспортных свойств компонентов

Разработанная методика расчета транспортных свойств индивидуальных компонентов основана, как и многие другие подобные методики, на теории Чепмена – Энскога, в которой путем приближенного решения уравнения Больцмана получены аналитические формулы для коэффициентов вязкости и диффузии, выраженные через приведенные интегралы столкновений [5]. Значения этих интегралов определяются характером межмолекулярного взаимодействия газовых молекул в многокомпонентной смеси. Обычно продукты сгорания органического топлива в большом количестве содержат полярные молекулы и радикалы (например, H_2O , OH, CH_3OH и др.) и, следовательно, взаимодействие компонентов в такой смеси определяются не только дисперсионными силами, но и в значительной мере силами диполь-дипольного притяжения. Однако очень часто последними пренебрегают, так как расчет интегралов столкновений, учитывающих диполь-дипольное взаимодействие, связан с многомерной интерполяцией громоздких табличных данных.

В настоящей методике отсутствует необходимость в подобных упрощениях, так как расчет транспортных свойств индивидуальных веществ осуществляется предварительно. В связи с этим при расчете коэффициентов вязкости и бинарных коэффициентов диффузии на этапе аппроксимации свойств отдельных компонентов применяются интегралы столкновений, отвечающие потенциалу Штокмайера, который описывает не только дисперсионное, но и диполь-дипольное взаимодействие [6].

Еще одной особенностью разработанной методики, отличающей ее от большинства подобных, является расчет бинарных коэффициентов диффузии в смеси полярного компонента с неполярным. В этом случае для описания межмолекулярного взаимодействия, как и для смеси неполярных компонентов, используется потенциал Штокмайера без учета члена,

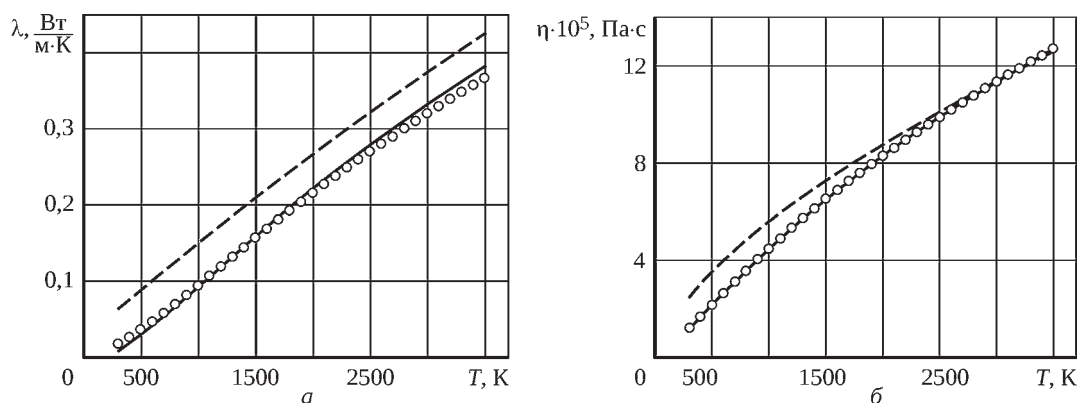


Рис. 1. Результаты расчета коэффициента теплопроводности (а) и вязкости (б) гидроксильного радикала OH: — методика ЦИАМ; - - - средства CHEMKIN; ○ – данные [9]

отвечающего диполь-дипольному взаимодействию. Однако вместо обычных правил комбинирования параметров потенциала применяются правила, позволяющие учесть поляризационное взаимодействие полярной молекулы с неполярной [5].

Наиболее сложной проблемой в теории молекулярного переноса является расчет коэффициентов теплопроводности. В программном обеспечении, предназначенном для моделирования реагирующих газовых течений, метод расчета молекулярного переноса тепла с помощью кинетической теории зачастую базируется на простейших моделях Эйка или Гиршфельдера [7]. Предварительная аппроксимация транспортных свойств позволяет применить для расчета коэффициентов теплопроводности наиболее совершенную теорию молекулярного переноса тепла – теорию Мейсона – Мончика [8]. Эта теория, в отличие от более ранних моделей, дает возможность учесть два чрезвычайно важных с точки зрения молекулярного переноса тепла эффекта: конечность времени поступательно-вращательной релаксации многоатомных молекул и резонансное взаимодействие полярных молекул и радикалов. Благодаря этому точность расчета коэффициента теплопроводности значительно повышается. Примеры расчетов коэффициентов переноса с помощью разработанной методики приведены на рис. 1 – рис. 3.

На рис. 1,а показана температурная зависимость коэффициента теплопроводности гидроксильного радикала OH, имеющего значительный дипольный момент 1,65D, поэтому при расчете его интегралов столкновений необходимо учитывать диполь-дипольное взаимодействие. Для сравнения приведены данные, полученные с помощью программного пакета CHEMKIN, и данные из БД транспортных свойств [9], разработанной в 1995 г. в исследовательском центре LRC-NASA известным специалистом в области процессов молекулярного переноса Р. Свехлой. В БД CHEMKIN дипольный момент гидроксильного радикала не учитывается, вследствие чего интегралы столкновения

определяются только дисперсионным взаимодействием. Это сильно завышает теплопроводность, так как дисперсионное взаимодействие значительно слабее диполь-дипольного, а значит коэффициент самодиффузии в этом случае существенно выше. При температурах ниже 1000 К ошибка расчета коэффициента теплопроводности радикала OH средствами CHEMKIN может приближаться к 100%, т.е. пренебрежение диполь-дипольным взаимодействием может быть источником критической потери точности.

Пренебрежение диполь-дипольным взаимодействием полярных молекул влияет также на точность расчета других коэффициентов переноса. Для примера на рис. 1,б и рис. 2 приведены результаты расчета коэффициента вязкости радикала OH и коэффициента самодиффузии водяных паров (дипольный момент 1,8D) в сравнении с эталонными данными. Видно, что, как и в случае с теплопроводностью, пренебрежение диполь-дипольным взаимодействием приводит к завышению значений коэффициентов.

Приведенные примеры демонстрируют важность учета диполь-дипольного взаимодействия полярных молекул.

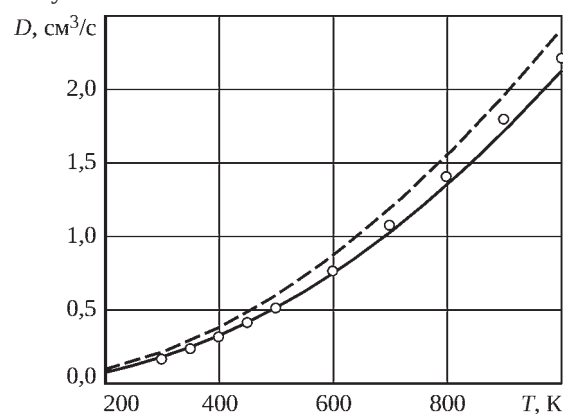


Рис. 2. Результаты расчета коэффициента самодиффузии паров H₂O в сравнении с данными [10] (○): — с учетом диполь-дипольного взаимодействия; - - - без учета диполь-дипольного взаимодействия

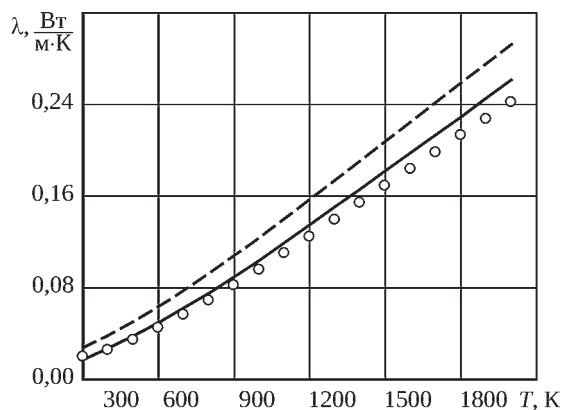


Рис. 3. Результаты расчета коэффициента теплопроводности паров H_2O в сравнении с данными [9] (○):
 — методика ЦИАМ; - - - средства CHEMKIN

Еще одной причиной снижения точности расчета коэффициента теплопроводности дипольных молекул является пренебрежение их резонансным взаимодействием. На рис. 3 показана зависимость коэффициента теплопроводности водяного пара от температуры, полученная с помощью методики ЦИАМа, учитывающей резонансное взаимодействие полярных молекул, и с помощью средств CHEMKIN. В БД CHEMKIN молекула H_2O рассматривается как полярная, однако резонансное взаимодействие полярных молекул не учитывается [3]. Из-за этого погрешность расчета теплопроводности достигает 40...42% при температурах 400...500 К и 30% при температуре 1000 К. Расчет теплопроводности паров H_2O с учетом резонансного взаимодействия по методике ЦИАМа позволяет снизить погрешность до 5...10%.

Таким образом, разработанная методика, учитывающая диполь-дипольное взаимодействие полярных молекул, а также их резонансное взаимодействие, позволяет существенно повысить точность расчета всех транспортных свойств индивидуальных веществ по сравнению с методиками, применяемыми в системах САПР в настоящее время.

База данных молекулярных постоянных TRANMIX

Для расчета транспортных свойств газовой смеси с помощью разработанной методики необходимы следующие молекулярные постоянные: параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия, дипольный момент, поляризуемость, вращательное число столкновений (число столкновений, необходимых для передачи кванта вращательной энергии в поступательные степени свободы), моменты инерции или характеристические вращательные температуры. Специалистами ЦИАМа создана БД транспортных свойств TRANMIX, которая содержит перечисленные выше молекулярные

постоянные для продуктов горения углеводородов (вплоть до декана) в смесях с воздухом. Опыт расчетов по описанной выше методике показал, что она обеспечивает приемлемую погрешность в большинстве случаев, если молекулярные постоянные определены с достаточной точностью.

Следует отметить, что расчеты транспортных свойств даже в недавнем прошлом (вплоть до 2000-х годов) выполнялись в условиях сильного дефицита данных о молекулярных константах, особенно для радикалов. По мере накопления экспериментальных результатов и развития расчетных методов, в первую очередь, методов квантовой химии, транспортные свойства уточнялись. В качестве примера на рис. 4 приведена теплопроводность атомарного азота из БД транспортных свойств [11], разработанной Р. Свехлой в 1962 г., и из БД [9], разработанной этим же автором в 1995 г. Теплопроводность атомарного азота в современной БД пересмотрена в сторону существенного увеличения (на 20...25%). Как показано в работе [12], это увеличение вызвано изменением поляризуемости атомарного азота при его электронном возбуждении, которое не учитывалось в ранних моделях.

Данный пример наглядно демонстрирует необходимость тщательной проверки молекулярных констант на их соответствие современным экспериментальным или расчетным данным. При отборе молекулярных констант для БД TRANMIX использовались все доступные источники. Во-первых, это БД транспортных свойств и молекулярных констант, созданные ранее. БД NIST являлась основным источником данных о дипольных моментах и характеристических вращательных температурах. Во-вторых, это результаты многочисленных экспериментальных и расчетных исследований в области молекулярного переноса (см., например, [6, 13, 14]). В некоторых случаях параметры потенциала вычислялись через интегралы столкновений. Например, параметры потенциала атомарного азота определены с помощью табулированных в [12] темпе-

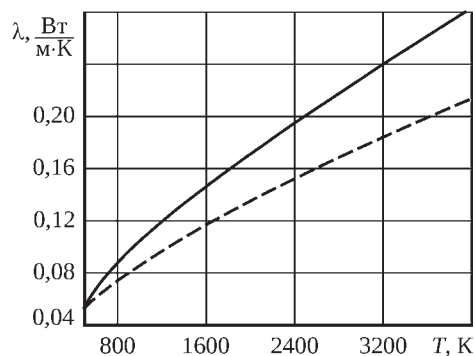


Рис. 4. Зависимость коэффициента теплопроводности атомарного азота от температуры:
 — данные [9]; - - - данные [11]

ратурных зависимостей для интегралов столкновений атомов азота. Для некоторых веществ (в основном, высокомолекулярных углеводородов) выполнялся расчет параметров потенциала через их критические параметры. Однако, как показал опыт расчетов, наиболее точным является метод определения параметров потенциала через поляризуемость молекулы, который к тому же является единственно возможным обоснованным методом расчета параметров потенциала для радикалов.

Рассмотрим кратко теоретические основы этого метода. Потенциал сил, действующих между двумя неполярными молекулами A и B , равен $\varphi(r) = C_6 / r^6$, где r – расстояние между центрами молекул. Коэффициент C_6 определяется формулой Слэтера – Кирквуда [16]

$$C_6 = \frac{3}{2} \frac{E_a a_0^{3/2} \alpha_A \alpha_B}{\left(\sqrt{\alpha_A / N_A} + \sqrt{\alpha_B / N_B}\right)^2}, \quad (1)$$

Здесь E_a – атомная единица энергии; a_0 – боровский радиус; α_A и α_B – поляризуемости молекул A и B ; N_A и N_B – число валентных электронов (число электронов на внешней электронной оболочке молекулы) молекул A и B . Если молекула взаимодействует с молекулой того же сорта, то из формулы (1) следует

$$C_6 = \frac{3}{4} E_a a_0^{3/2} \sqrt{\alpha^3 N}. \quad (2)$$

Для потенциала Леннарда – Джонса имеем $\varepsilon = C_6 / 4\sigma^6$, где ε – равновесная энергия; σ – газокINETический диаметр. Тогда для параметров потенциала, с учетом (2), можно записать

$$\sigma^6 \varepsilon = \frac{3}{16} E_a a_0^{3/2} \sqrt{\alpha^3 N}. \quad (3)$$

Разделив (3) на постоянную Больцмана k_b и прологарифмировав полученное равенство, имеем

$$2 \ln \left[\sigma^6 \left(\frac{\varepsilon}{k_b} \right) \right] = \ln(\alpha^3 N) + 2 \ln \left(\frac{3 E_a a_0^{3/2}}{16 k_b} \right). \quad (4)$$

Анализ показал, что наилучшее согласование с опытом получается при замене в (4) коэффициента 2 перед $\ln [\sigma^6 (\varepsilon / k_b)]$ на множитель 1,647

$$1,647 \ln \left[\sigma^6 \left(\frac{\varepsilon}{k_b} \right) \right] = \ln(\alpha^3 N) + 2 \ln \left(\frac{3 E_a a_0^{3/2}}{16 k_b} \right). \quad (5)$$

Таким образом, если известен газокINETический диаметр молекулы σ , ее поляризуемость α и число валентных электронов N на внешней молекулярной орбитали, то величина равновесной энергии ε может быть найдена из равенства (5).

При определении газокINETического диаметра следует учитывать, что линейный размер электронной плотности атома в первом приближении пропорционален $\alpha^{1/3}$. В работе [17] предложена полуэмпирическая

корреляционная формула, связывающая газокINETический диаметр с величинами изотропной статической поляризуемости α_i и α_j взаимодействующих атомов. Для газокINETического диаметра σ_{ij} двух атомарных компонентов сорта i и j рекомендовано следующее соотношение (поляризуемости даны в \AA^3):

$$\sigma_{ij} [\text{\AA}] = 1,767 \frac{\alpha_i^{1/3} + \alpha_j^{1/3}}{(\alpha_i + \alpha_j)^{0,095}} \frac{1}{\sqrt{2}},$$

которое в случае столкновения атомов одного сорта принимает вид

$$\sigma_{ij} [\text{\AA}] = 1,767 \frac{2\alpha_i^{1/3}}{(2\alpha)^{0,095}} \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (6)$$

Однако зависимость $\sigma \sim \alpha^{1/3}$ справедлива только для атомов. Для молекул, особенно больших, при оценке газокINETического диаметра необходимо принимать во внимание пространственную структуру молекулярной системы. Специалистами ЦИАМа был предложен и протестирован следующий подход для молекул [18]. Вокруг каждого атома в молекуле изображается центрированная на нем сфера с диаметром, пропорциональным корню третьей степени из поляризуемости этого атома. Далее вокруг суперпозиции построенных сфер описывается параллелепипед таким образом, чтобы его объем был минимален. Тогда газокINETический диаметр молекулы определяется размерами d_x, d_y, d_z этого параллелепипеда:

$$\sigma^3 = d_x d_y d_z. \quad (7)$$

Для расчета параметров потенциала по формулам (5) – (7) необходимы поляризуемость, геометрия молекулы (радикала) в основном состоянии и число электронов на внешней молекулярной орбитали. Эти параметры можно определить путем оптимизации геометрии молекулы одним из методов квантовой химии. При расчетах параметров потенциала веществ для БД TRANMIX по описанной методике использо-

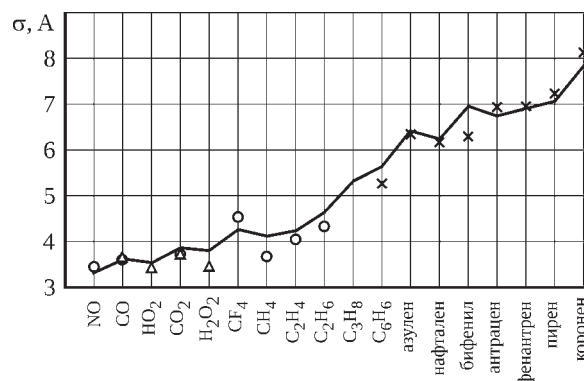


Рис. 5. ГазокINETический диаметр молекул:
— методика ЦИАМ, формула (7);
× – данные [14]; Δ – данные [19]; ○ – данные [20]

вался, в основном, метод функционала плотности (DFT) с валентно-расщепленными базисными наборами 6-31g (3df, 3pd), 6-311g*, 6-311+g* и др. Все квантово-химические расчеты выполнены с помощью программы Gaussian 09. На рис. 5 приведены примеры расчета газокинетических диаметров молекул некоторых веществ.

Программная динамическая библиотека TRANLIB

В соответствии с разработанной методологией на этапе численного счета используются приближенные методы расчета транспортных свойств реагирующей смеси. Согласно строгой молекулярно-кинетической теории вязкость смеси η равна отношению определителей порядков $(n+1)$ и n :

$$\eta = \Theta_1 / \Theta_2; \quad (8)$$

$$\Theta_1 = \begin{vmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & \dots & H_{1n} & x_1 \\ H_{12} & H_{22} & H_{23} & \dots & H_{2n} & x_2 \\ H_{13} & H_{23} & H_{33} & \dots & H_{3n} & x_3 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{1n} & H_{2n} & H_{3n} & \dots & H_{nn} & x_n \\ x_1 & x_2 & x_3 & \dots & x_n & 0 \end{vmatrix};$$

$$\Theta_2 = \begin{vmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & \dots & H_{1n} \\ H_{12} & H_{22} & H_{23} & \dots & H_{2n} \\ H_{13} & H_{23} & H_{33} & \dots & H_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ H_{1n} & H_{2n} & H_{3n} & \dots & H_{nn} \end{vmatrix};$$

$$H_{ii} = \frac{x_i^2}{\eta_i} + \sum_{j,j \neq i}^n \frac{2x_i x_j}{(\mu_i + \mu_j)} \frac{R_0 T}{PD_{ij}} \left(1 + \frac{3\mu_j}{5\mu_i} A_{ij}^* \right);$$

$$H_{ij} = -\frac{2x_i x_j}{(\mu_i + \mu_j)} \frac{R_0 T}{PD_{ij}} \left(1 - \frac{3}{5} A_{ij}^* \right); \quad A_{ij}^* = \frac{\Omega_{ij}^{(2,2)*}}{\Omega_{ij}^{(1,1)*}}.$$

Здесь n – число компонентов в смеси; x_i и μ_i – объемная доля и молекулярная масса i -го компонента; D_{ij} – коэффициент бинарной диффузии компонентов сорта i и j ; P и T – давление и температура смеси; R_0 – универсальная газовая постоянная; $\Omega_{ij}^{(1,1)*}$ и $\Omega_{ij}^{(2,2)*}$ – интегралы столкновений. Определение вязкости смеси по формуле (8) связано с большими вычислительными затратами.

Недиагональные элементы H_{ij} в (8) существенно меньше в сравнении с диагональными H_{ii} . Для того, чтобы они были строго равны нулю, следует положить $A_{ij}^* = 5/3$. Если $A_{ij}^* = 5/3$ и в диагональных элементах, то формулу (8) можно записать в более простом виде

$$\eta = \sum_{i=1}^n \frac{x_i^2}{H_{ii}} = \sum_{i=1}^n x_i^2 \left(x_i^2 / \eta_i + 2 \sum_{j,j \neq i}^n x_i x_j R_0 T / \mu_i P D_{ij} \right)^{-1}.$$

Эта формула получена Будденбергом. Впоследствии Будденберг и Уилки показали, что погрешность формулы Будденберга можно уменьшить, если коэффициент перед внутренней суммой заменить на 1,385:

$$\eta = \sum_{i=1}^n x_i^2 \left(x_i^2 / \eta_i + 1,385 \sum_{j,j \neq i}^n x_i x_j R_0 T / \mu_i P D_{ij} \right)^{-1}. \quad (9)$$

Наряду с формулой (9), в практических расчетах нашла широкое применение формула Уилки [21]

$$\eta = \sum_{i=1}^N \eta_i x_i / \sum_{j=1}^N \Phi_{ij} x_j; \quad (10)$$

$$\Phi_{ij} = \left[1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu_j}{\mu_i} \right)^{1/4} \right]^2 \cdot \left[2\sqrt{2} \left(1 + \frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \right]^{-1}.$$

В библиотеке TRANLIB расчет вязкости реагирующей смеси может быть выполнен как с помощью формулы Уилки (10), так и с помощью формулы Будденберга – Уилки (9).

В табл. 1 приведены результаты расчета вязкости сухого воздуха с помощью библиотеки TRANLIB в сравнении с данными [22, 23]. Видно, что при расчете вязкости газовой смеси по формулам (9) и (10) ошибка не превышает нескольких процентов. В табл. 2 приведены результаты расчета по формуле (10) вязкости некоторых промышленных газов в сравнении с данными [5]. Ошибка расчета δ составляет не более 5%.

Теплопроводность реагирующей смеси складывается в общем случае из теплопроводности смеси не реагирующих газов и теплопроводности, обусловленной диффузионным переносом теплоты химических реакций. В моделях, описывающих эволюцию химически реагирующих неравновесных течений, диффузионный перенос теплоты химических реакций учитывается явно, путем введения в уравнение энергии члена, пропорционального сумме слагаемых $H_j \vec{V}_j'$,

Таблица 1. Вязкость воздуха $\eta \cdot 10^5$, Па·с

| T, K | Справ. данные | | Формула (8) | Формула (9) | Формула (10) |
|------|---------------|------|-------------|-------------|--------------|
| | [22] | [23] | | | |
| 200 | 1,35 | – | 1,33 | 1,32 | 1,36 |
| 300 | 1,86 | – | 1,85 | 1,83 | 1,88 |
| 400 | 2,31 | – | 2,29 | 2,27 | 2,32 |
| 500 | 2,71 | – | 2,67 | 2,65 | 2,70 |
| 600 | 3,08 | – | 3,03 | 3,01 | 3,06 |
| 700 | 3,42 | – | 3,36 | 3,34 | 3,40 |
| 800 | 3,74 | – | 3,67 | 3,65 | 3,71 |
| 900 | 4,04 | – | 3,97 | 3,95 | 4,01 |
| 1000 | 4,33 | – | 4,26 | 4,24 | 4,30 |
| 1500 | – | 5,57 | 5,55 | 5,52 | 5,59 |
| 1600 | – | 5,84 | 5,79 | 5,76 | 5,83 |
| 1700 | – | 6,11 | 6,05 | 5,99 | 6,07 |
| 1800 | – | 6,37 | 6,24 | 6,22 | 6,29 |
| 1900 | – | 6,63 | 6,48 | 6,44 | 6,52 |
| 2000 | – | 6,89 | 6,69 | 6,66 | 6,74 |

в которой H_j и \bar{V}'_j – энтальпия и диффузионная скорость j -го индивидуального компонента. В этом случае отпадает необходимость расчета реакционной составляющей теплопроводности, и расчет сводится к определению теплопроводности химически замороженной смеси λ_F .

Таблица 2. Вязкость некоторых промышленных газов

| Химический состав (% по объему) | | | | | | T, K | $\eta \cdot 10^5$, Па·с | | δ , % |
|---------------------------------|----------------|------|----------------|-----------------|----------------|-------|--------------------------|--------|--------------|
| CO ₂ | O ₂ | CO | H ₂ | CH ₄ | N ₂ | | Опыт [5] | Расчет | |
| 8,6 | 2,3 | 0 | 0 | 0 | 89,1 | 293 | 1,756 | 1,75 | -0,50 |
| 13,3 | 3,9 | 0 | 0 | 0 | 82,8 | 293 | 1,749 | 1,73 | -0,91 |
| 10,8 | 2 | 0 | 2,2 | 0 | 85 | 300,5 | 1,827 | 1,77 | -3,05 |
| 10,8 | 2 | 0 | 2,2 | 0 | 85 | 524,5 | 2,715 | 2,68 | -1,31 |
| 10,8 | 2 | 0 | 2,2 | 0 | 85 | 973,5 | 4,117 | 4,09 | -0,66 |
| 6 | 0,1 | 25,7 | 11,5 | 0 | 56,7 | 302 | 1,824 | 1,78 | -2,38 |
| 6 | 0,1 | 25,7 | 11,5 | 0 | 56,7 | 526 | 2,686 | 2,67 | -0,54 |
| 6 | 0,1 | 25,7 | 11,5 | 0 | 56,7 | 976 | 4,041 | 4,06 | 0,47 |
| 3,1 | 0,5 | 28,6 | 17,7 | 4,2 | 45 | 293 | 1,715 | 1,72 | 0,31 |
| 3,5 | 0,3 | 27,3 | 14,4 | 3,7 | 50 | 293 | 1,712 | 1,72 | 0,76 |
| 2,2 | 1 | 4 | 52,3 | 29,9 | 9,4 | 293 | 1,307 | 1,36 | 3,89 |

Таблица 3. Теплопроводность воздуха $\lambda_F \cdot 10^3$, Вт/(м·К)

| T, K | Справочные данные | | Формулы (11) – (12) |
|------|-------------------|--------|---------------------|
| | [22] | [23] | |
| 600 | 46,01 | – | 44,93 |
| 700 | 51,76 | – | 51,01 |
| 800 | 57,25 | – | 56,95 |
| 900 | 62,54 | – | 62,75 |
| 1000 | 67,68 | – | 68,41 |
| 1100 | – | 72,81 | 73,94 |
| 1200 | – | 77,92 | 79,33 |
| 1300 | – | 82,97 | 84,59 |
| 1400 | – | 87,98 | 89,73 |
| 1500 | – | 92,96 | 94,78 |
| 1600 | – | 97,90 | 99,65 |
| 1700 | – | 102,80 | 104,45 |
| 1800 | – | 107,70 | 109,14 |
| 1900 | – | 112,60 | 113,73 |
| 2000 | – | 117,50 | 118,23 |

Таблица 4. Теплопроводность смесей $\lambda_F \cdot 10^3$, Вт/(м·К)

| Компоненты | CH ₄ | C ₃ H ₈ | N ₂ | AR | H ₂ | CO ₂ |
|--------------|-----------------|-------------------------------|----------------|--------|----------------|-----------------|
| Объемн. доли | 0,486 | 0,514 | 0,2038 | 0,7962 | 0,142 | 0,858 |
| T, K | 368 | | 273,16 | | 273,16 | |
| Опыт [5] | 31,97 | | 17,44 | | 25,20 | |
| (11) – (12) | 31,68 | | 17,20 | | 23,47 | |

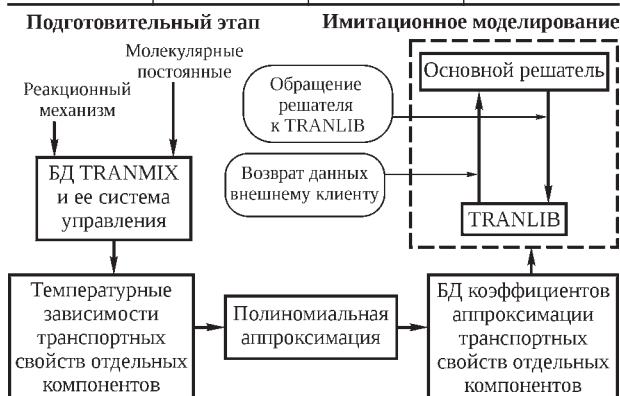


Рис. 6. Схема работы динамической библиотеки TRANLIB

Строгое решение задачи об определении λ_F дано в работах Мейсона [8]. В построенных этим автором теоретических моделях рассматриваются как упругие, так и неупругие столкновения, благодаря которым собственно и происходит процесс релаксации в многокомпонентном газе. Однако отсутствие данных о константах скоростей неупругих столкновений между молекулами разного сорта затрудняет использование этих моделей на практике. Поэтому для определения λ_F применяются только приближенные методы или простые эмпирические формулы. Среди них следует отметить формулу Васильевой [15]

$$\lambda_F = \sum_{i=1}^N \left[\lambda_i x_i / \sum_{j=1}^N A_{ij} x_j \right]. \quad (11)$$

Коэффициент A_{ij} можно определить по методу Мейсона и Саксены [15]

$$A_{ij} = \kappa \left[1 + \left(\frac{\lambda'_i}{\lambda'_j} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/4} \right]^2 \cdot \left[2\sqrt{2} \left(1 + \frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \right]^{-1},$$

где κ – коэффициент, значение которого близко к единице. Учитывая, что число Эйкена, отвечающее переносу поступательных степеней свободы, всегда $\lambda'/C'_V \eta = 5/2$ и, следовательно, $\lambda'_i/\lambda'_j = (\eta_i/\eta_j)(\mu_j/\mu_i)$, окончательно получим:

$$A_{ij} = \kappa \left[1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu_j}{\mu_i} \right)^{1/4} \right]^2 \cdot \left[2\sqrt{2} \left(1 + \frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \right]^{-1}. \quad (12)$$

Формула Васильевой-Мейсена-Саксены (11) – (12) используется в динамической библиотеке TRANLIB для расчета теплопроводности смеси. В табл. 3 приведены рассчитанные значения коэффициента теплопроводности сухого воздуха в сравнении с данными [22, 23]; в табл. 4 – теплопроводности некоторых бинарных смесей в сравнении с данными [5]. Видно, что погрешность расчета теплопроводности с помощью описанной методики не превышает 10...15%.

В заключении рассмотрим работу динамической библиотеки TRANLIB (рис. 6). На подготовительном этапе система управления БД TRANMIX читает реакционный механизм, описывающий химические превращения в реагирующей смеси, и выполняет поиск молекулярных постоянных компонентов смеси в БД. Затем строятся температурные зависимости коэффициентов вязкости и теплопроводности всех компонентов, а также бинарных коэффициентов диффузии (для стандартного давления) в интервале температур 200...5000 К. Эти зависимости аппроксимируются полиномами, порядок которых выбирается пользователем в зависимости от требуемой точности аппроксимации. Коэффициенты аппроксимации сохраняются в соответ-

вующей БД и подготовительный этап завершается. На этапе численного моделирования библиотека TRANLIB динамически загружается в память, после чего осуществляет загрузку коэффициентов аппроксимации транспортных свойств индивидуальных компонентов, по которым определяются коэффициенты переноса отдельных компонентов и всей смеси в целом по запросу основного решателя или иных внешних клиентов.

Заключение

Предложена эффективная методология расчета транспортных свойств реагирующих смесей, адаптированная для использования в составе прикладного ПО для имитационного моделирования неравновесных химически реагирующих газовых течений.

Особенностью методологии является предварительная аппроксимация коэффициентов переноса индивидуальных компонентов, вычисленных с помощью методики, учитывающей важные особенности молекулярного переноса – диполь-дипольное и резонансное взаимодействия полярных молекул. Учет этих взаимодействий позволяет существенно повысить точность расчетов, а предварительная аппроксимация коэффициентов переноса индивидуальных компонентов – свести к минимуму количество вычислений при расчете транспортных свойств смеси в целом. Методология реализована в программной динамической библиотеке TRANLIB и БД транспортных свойств TRANMIX.

Важным достоинством является автономность библиотеки TRANLIB, что позволяет использовать ее в составе любого ПО, в котором присутствует возможность подключения динамических библиотек.

Литература / References

1. ESI-CFD, Fastran Theory Manual. Huntsville, Alabama, 2004.
2. ANSYS (2013a), ANSYS Fluent 15.0, User's Guide, ANSYS Inc.
3. Kee R., Rupley F., Miller J., Coltrin M. and etc. CHEMKIN Release 4.0, Reaction Design, Inc., San Diego, CA. 2004.
4. Reid R., Prausnitz J., Sherwood T. The Properties of Gases and Liquids. McGraw-Hill. 1987. 741 p.
5. Hirschfelder J., Curtiss Ch., Bird R. Molecular Theory of Gases and Liquids. NY, John Wiley&Sons, Inc. 1954. 1249 p.
6. Monchick L., Mason E.A. Transport Properties of Polar Gases // J. Chem. Phys. 1961. Vol. 35. P. 1676–1697.
7. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Справочник в 10 т. / Под. ред. В.П. Глушко, М.: ВИНТИ АН СССР, 1971–1979.
Termodinamicheskie i teplofizicheskie svoistva produktov sgoraniia [Thermodynamic and Thermophysical Properties of Combustion Materials] ed. by V.P. Glushko. Moscow: VINITI AN SSSR, 1971–1979.
8. Monchick L., Mason E. Heat Conductivity of Polyatomic and Polar Gases // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 36. P. 1622–1639.
9. Svehla R. Transport Coefficients for NASA Lewis Chemical Equilibrium Program // NASA TM 4647, Lewis Research Center, Cleveland. 1995.
10. Fokin L., Kalashnikov A. The Viscosity and Self-Diffusion of Rarefied Steam: Refinement of Reference Data // High Temperature. 2008. Vol. 46. P. 614–619.
11. Svehla R. NASA TR R-132, Lewis Res. Center, Cleavland, Ohio, USA. 1962.
12. Levin E., Partridge H., Stallcop J. Collision Integrals and High Temperature Transport Properties for N-N, O-O, and N-O // J. Thermophys. 1990. Vol. 5. 469 p.
13. Hanley H., McCarty R., Intemann H. The Viscosity and Thermal Conductivity of Dilute Gaseous Hydrogen from 15 to 5000 K // J. Res. Nat. Bur. Stand. (U.S.), 74A (Phys. and Chem.). 1970. No. 3. P. 331–353.
14. Wang H., Frenklach M. Combust. Flame. 1994. No. 96. P. 163–170.
15. Poling B., Prausnitz J., O'Connel J. The properties of gases and liquids (5 ed.). 2001. 753 p.
16. Salem L. The Calculation of Dispersion Forces // Mol. Phys. 1960. Vol. 3. P. 441–452.
17. Cambi R., Cappelletti D., Liuti G., Pirani F. Generalized Correlations in Terms of Polarizability for Van der Waals Interaction Potential Parameter Calculations // J. of Chemical Physics. 1991. Vol. 95. P. 1852–1861.
18. Sharipov A., Loukhovitski B., Tsai C.-J., Starik A. Theoretical Evaluation of Diffusion Coefficients of (Al₂O₃)_n Clusters in Different Bath Gases // Eur. Phys. J. D. 2014. Vol. 68. P. 99.
19. Paul P., Warnatz J. // Proc. Combust. Inst. 1998. No. 27(98). P. 495–504.
20. Bzowski J., Kestin J., Mason E.A., Uribe F.J. // J. of Physical and Chemical Ref. Data. 1990. Vol. 19. P. 1179.
21. Wilke C.R. A Viscosity Equation for Gas Mixtures // J. of Chemical Physics. 1950 Vol. 18. P. 517–519.
22. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 90th Edition. Edited by D. R. Lide, CRC Press. 2009. 2828 p.
23. Kadoya K., Matsunaga N., Nagashima A. Viscosity and Thermal Conductivity of Dry Air in the Gaseous Phase // J. of Physical and Chemical Ref. Data. 1985. Vol. 14. P. 947–970.