

Автореферат
НЗ9

Н. Я. Проф. Пудману И. В.

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ХОЛОДИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

На правах рукописи

НЕБЕЛЕНЧУК ВАЛЕРИЙ ФЕДОРОВИЧ

УДК 539.12

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЕРЕНОСА ТЕХНИЧЕСКИ ВАЖНЫХ
ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ СФЕРИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ
ПОТЕНЦИАЛОВ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Специальность 05.14.05 - теоретические основы теплотехники

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Одесса - 1987

Работа выполнена в Одесском технологическом институте
холодильной промышленности

Научный руководитель: кандидат технических наук,
доцент Мазур В.А.

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор Недоступ В.И.

кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Герасимов Г.Я.

Ведущая организация: ИВТ АН СССР, г. Москва

Защита диссертации состоится "23 декабря" 1987г.
в 12.00 часов на заседании специализированного совета К.068.27.01
при Одесском технологическом институте холодильной промышленности
по адресу: 270057, г. Одесса, ул. Петра Великого, 1/3,
ОТИХП.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОТИХП.

Автореферат разослан "___" _____ " 1987г.

Ученый секретарь
специализированного совета
к.т.н., доцент

Р.К. Никульшин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследований. Прогресс современных отраслей науки и техники, вызывающий повышенный интерес к кинетическим свойствам плотных газов и жидкостей приводит к необходимости разработки расчетно-теоретических методов прогнозирования коэффициентов переноса веществ в неисследованных областях параметров состояния. Поведение транспортных свойств веществ в широком диапазоне температур и давлений может быть надежно предсказано на основе знания закона межмолекулярного взаимодействия. Отсутствие строгих статистических подходов, позволяющих установить непосредственную связь кинетических коэффициентов реальных жидкостей и газов с потенциалом межмолекулярного взаимодействия (ПМВ), вызывает необходимость разработки методов прогнозирования неравновесных свойств флюидов на основе принципа "соответственных систем", который дает возможность определить соответствие между микро- и макросвойствами двух систем: базисной, хорошо изученной молекулярной модели и реального вещества с известным ПМВ.

Широкое использование данных по транспортным свойствам в экспериментальных и теоретических исследованиях неравновесных процессов, в инженерных расчетах энергетических и криогенных установок, делает актуальной задачу теоретического предсказания кинетических коэффициентов веществ в различных областях параметров состояния, особенно в труднодоступных для экспериментального исследования.

Цель и задачи работ. Цель настоящей работы заключается в разработке расчетно-теоретического метода прогнозирования свойств переноса (коэффициентов вязкости и теплопроводности) в широком диапазоне температур и давлений на основе известных и полученных в настоящей работе сферических моделей ПМВ. Основными задачами при этом являются: апробация известных ПМВ инертных газов, восстановление сферических ПМВ технически важных двух и трехатомных газов, создание подробных таблиц коэффициентов вязкости исследуемых веществ в области высоких давлений.

Основные результаты работы:

1. Восстановлены сферические ПМВ для ряда технически важных веществ из экспериментальных данных по коэффициентам вязкости разреженных газов.
2. Получено новое уравнение состояния в надкритической области

XV 1167
Институт холода
ОНАХТ
Бібліотека

температур для базисной молекулярной модели Леннард-Джонса, основанное на вириальном разложении.

3. Предложен подход к поиску базисных функций для аналитического представления термодинамической поверхности в области плотного флюида.

4. Разработан новый метод расчета кинетических коэффициентов плотных газов и жидкостей для заданного ПМВ на основе концепции локального подобия.

5. Получены таблицы коэффициентов вязкости инертных газов и других технически важных веществ в области давлений до 10 кбар. научная новизна работы. На основе принципа локального подобия разработан метод прогнозирования коэффициентов вязкости жидкостей и плотных газов с известными ПМВ в широком диапазоне температур и давлений. Получено уравнение состояния леннард-джонсовского флюида в надкритической области температур на основе ограниченного вириального ряда с целью реализации на базе уравнений модифицированной теории Энскога (МТЭ) метода расчета свойств переноса умеренно сжатых газов для заданного ПМВ.

Научные положения, новизна которых защищается в работе:

1. При разработке метода прогнозирования кинетических коэффициентов реальных жидкостей и плотных газов на основе концепции локального подобия наиболее целесообразным является использование в качестве базиса ван-дер-ваальсовской молекулярной модели. Для такого типа базисных систем критерии локального подобия неравновесных свойств определимы только в вириальном приближении $\rho \rightarrow 0$.

2. С ростом плотности на изотерме эффективный кинетический диаметр твердой сферы, в отличие от равновесного, увеличивается, что определяется характером микрокинетики реальных жидкостей.

Практическая ценность. Разработанный в диссертации метод расчета неравновесных свойств плотных флюидов может быть непосредственно применен для прогнозирования в широком диапазоне параметров состояния коэффициентов вязкости плотных газов и жидкостей, для которых известен ПМВ. Таблицы коэффициентов вязкости ряда технически важных веществ могут найти широкое применение во многих отраслях энергетики ядерной техники, металлургии и др.

Помимо этого, разработанная в диссертации программа обращения ПМВ может быть использована для получения в численном виде эффективных сферических потенциалных функций технически важных веществ с

малой степенью несферичности молекул из данных по коэффициенту вязкости разреженного газа.

Разработанные алгоритмы и программы применены для научных исследований во ВНИИГК "Нефтехим" (г. Киев), ЭНИИ им. Г.И. Кржижановского (г. Москва), внедрены в учебный процесс ОТИХП.

Апробация. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на VII Всесоюзной конференции по методам получения и анализа высокочистых веществ (Горький, 1985), на Всесоюзном совещании-семинаре по явлениям переноса в газах и жидкостях (Алма-Ата, 1985), на X Конференции молодых ученых по теоретической физике (Киев, 1987), на ежегодных научных конференциях и семинарах ОТИХП.

Публикации. Основные материалы диссертации опубликованы в 3 печатных работах.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы (162 наименований),

3 приложений, содержащих сведения о разработанных программах и таблицы коэффициентов вязкости исследуемых веществ. Диссертация изложена на 154 страницах машинописного текста, содержит 16 таблиц и 55 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность работы, формулируются цель исследований и важность решаемых в работе задач, указывается научная новизна защищаемых положений и результатов, приводится краткое содержание работы.

В первой главе диссертации дан обзор теоретических методов исследования свойств переноса веществ на основе ПМВ в различных областях фазовой диаграммы.

Обсуждены прямая и обратная задачи прогнозирования термодинамических и кинетических макрохарактеристик разреженного газа. Решение прямой задачи - расчет теплофизических свойств газа для заданного ПМВ - рассматривали с целью проверки надежности известных потенциальных моделей в широком температурном интервале. Проанализированы три класса ПМВ: сферические, сферикализованные и и-версные.

Далее рассмотрены методы расчета коэффициентов переноса умеренно сжатых газов ($\rho^* \leq 0.4$) для заданного ПМВ. Наиболее распростра-

ненный способ прогнозирования транспортных свойств в этом диапазоне параметров состояния основан на применении уравнений модифицированной теории Энскога (МТЭ). Однако, такой подход требует вычисления равновесных свойств умеренно сжатого газа. Указанная задача может быть решена на базе принципа локального подобия, согласно которому термодинамические свойства реальной системы выражаются через соответствующие характеристики базисной, хорошо изученной молекулярной модели. В качестве базисной системы выбрана модель Леннард-Джонса LJ (12:6), для которой известно несколько типов аналитических уравнений состояния $PV/nkT = Z(T, \rho)$ в широком диапазоне T и ρ , а также имеется база данных численных экспериментов по термодинамическим свойствам. В случае умеренно сжатого газа критерии локального подобия равновесных макроскопических характеристик сводятся к равенству вириальных коэффициентов $B(T)$ и $C(T)$, соответственно, для двух молекулярных систем — базисной и реальной. Отмечено, что ни одно из известных уравнений состояния для модели LJ (12:6) не может быть использовано как базисное с целью прогнозирования равновесных, а следовательно, и транспортных свойств реальных систем при $\rho^* \leq 0.4$, поскольку эти уравнения не позволяют воспроизвести зависимости от температуры старших вириальных коэффициентов C^* , D^* , E^* леннард-джонсовского газа.

Анализ результатов кинетических теорий плотных флюидов показал, что ни один из известных теоретических подходов (метод временных корреляционных функций — ВКФ, метод модельных кинетических уравнений, метод взаимодействующих мод и др.) не позволяет получить выражений для коэффициентов переноса реальных плотных газов и жидкостей через ПМВ $U(R)$. Отмечены основные трудности современных теорий переноса конденсированных сред, связанные с необходимостью расчета двухчастичного коэффициента молекулярного трения (в методе модельных кинетических уравнений), с неопределенностью соотношения диффузионной и высокочастотной колебательной мод молекулярного движения (сильных "больцмановских" и слабых взаимодействий) и влияния этого соотношения на интенсивность макроскопических потоков и др. Представлена модель "диффундирующих фононов", определяющая современные представления о характере микрокинетики жидкостей. Поставлена задача разработки метода прогнозирования транспортных свойств реальных плотных флюидов на основе ПМВ.

Во второй главе непосредственно исследуется связь ПМВ с коэффи-

циентами переноса разреженного газа в прямой и обратной задачах. Для этой цели разработаны алгоритм и программа расчета интегралов столкновений $\Omega^{(l,s)*}$ ($l, s = 1, 2, 3$) на базе методов нелинейного программирования. Апробированы сферические и сферикализованные ПМВ Мазура-Почкина (Мазур В.А., Почкин Ю.А., 1984):

$$U(R) = Z^2/R \cdot \exp(-\xi R) \sum_{i=0}^6 c_i R^i + \sum_{i=6(1)}^{10} c_i / R^i [1 - \exp(-\alpha R) \sum_{i=0}^4 \frac{(\alpha R)^i}{i!}]^2, \quad (1)$$

на равновесных и транспортных свойствах разреженных инертных газов и водорода. Сравнение расчетных значений $B(T)$ и $C(T)$, а также $\eta_0(T)$ и $\lambda_0(T)$ с наиболее надежными экспериментальными данными показало, что выбранная модель ПМВ позволяет в пределах погрешности эксперимента описать весь комплекс равновесных и транспортных свойств разреженных инертных газов и водорода в широком диапазоне температур (от 30 К до 6000 К).

Для анизотропных молекулярных газов разработаны и реализованы алгоритм и программа обращения сферических ПМВ $U(R)$ из экспериментальных данных по $\eta_0(T)$ на основе подхода Мэйтланда (Maitland G.C., 1985). Поскольку оригинальный метод Мэйтланда не позволяет варьировать величину ε и требует задания ее значения *a priori*, в настоящей работе применен комбинированный подход, представляющий собой сочетание двух способов восстановления $U(R)$ — инверсии Мэйтланда и двухпараметрической подгонки. Обращение $U(R)$ осуществляли в приведенных координатах $U^*(R^*) = U(R/\sigma)/\varepsilon$ в два этапа.

1. Модификация формы $U^*(R^*)$ при фиксированном начальном значении ε_0 . При этом, в отличие от оригинального подхода Мэйтланда, характеристические функции $G(T) = U(\bar{z}(T))/kT$ и $\bar{z}(T)$ для обрабатываемого ПМВ определяли в приведенном виде:

$$G^*(T^*) = U^*[\bar{z}^*(T^*)]/T^* \\ \bar{z}^*(T^*) = \sqrt{\Omega^{(2,2)*}(T^*)} \quad (2)$$

2. Уточнение значений ε_1 и σ_1 путем минимизации функционала среднеквадратичного отклонения аппроксимации экспериментальной зависимости $\eta_0(T)$ при модифицированной форме $U^*(R^*)$.

Применение предлагаемого подхода позволило достичь оптимального приближения к описанию экспериментальных данных по коэффициенту вязкости $\eta_0(T)$.

Реализация алгоритма восстановления ПМВ из информации по $\eta_0(T)$ требует расчета величин $\Omega^{(2,2)^*}$ на каждой из итераций. Непосредственное вычисление $\Omega^{(2,2)^*}$ на основе численно заданной функции $U^*(R^*)$ на интервале $R_n^* < R^* < R_1^*$, где R_n^* соответствует крайнему высокотемпературному значению $\eta_0(T)$, а R_1^* — самой низкотемпературной точке $\eta_0(T)$, — невозможно. Необходимо также задание асимптотического поведения $U^*(R^*)$ при $R^* \rightarrow 0$ и $R^* \rightarrow \infty$, характер которого определяли в форме:

$$\begin{aligned} U^{(1)^*}(R^*) &= Z^{*2}/R^* \exp(-\xi^* R^*) \cdot R^{*m} \exp(-\beta R^{*2}), \quad R^* \rightarrow 0 \\ U^{(\infty)^*}(R^*) &= C_i^*/R^{*6} \cdot R^{*m}/R^{*N} \quad (N > 0), \quad R^* \rightarrow \infty \end{aligned} \quad (3)$$

Значения Z^{*2} , ξ^* , C_i^* принимали равными соответствующим параметрам для ПМВ аргона (I). Величины α , β , m , N определяли исходя из условия "сшивки" с точностью до первой производной dU^*/dR^* численно восстанавливаемого ПМВ в окрестностях R_n^* и R_1^* с соответствующими асимптотиками $U^{(1)^*} = Z^{*2} \exp(-\xi^* R^*)$ и $U^{(\infty)^*} = C_i^*/R^{*6}$. На интервалах $R^* \rightarrow \infty$ и $R^* \rightarrow 0$ потенциал задавали в виде (3), а внутри $R_n^* < R^* < R_1^*$ проводили сплайн-интерполяцию численных значений $U^*(R^*)$. Таким образом, восстанавливаемый ПМВ был определен аналитически во всем диапазоне межмолекулярных расстояний $0 < R^* < \infty$.

Разработанная версия процедуры обращения сферических ПМВ из данных по $\eta_0(T)$ была использована для получения потенциальных функций $U(R)$ технически важных веществ — O_2 , N_2 , CO_2 .

В третьей главе рассмотрена проблема реализации на базе МТЭ метода прогнозирования транспортных коэффициентов умеренно сжатых газов для заданной модели ПМВ. Указанная задача сводится к необходимости построения на основе ограниченного вириального ряда базисного уравнения состояния для расчета термодинамических свойств газов умеренной плотности.

Рассмотрены математические аспекты аналитического представления термодинамической поверхности базисной леннард-джонсовской молекулярной модели. Вириальные коэффициенты для потенциала LJ(12:6), исходя из непосредственного анализа численных данных Баркера и сотр.

(Barker J.A. et al., 1966) представляли в виде:

$$\begin{aligned} B^*(T^*) &= x^{0.5} \sum_{i=0}^4 b_i' x^i / \sum_{i=0}^4 b_i'' x^i, \\ C^*(T^*) &= x \sum_{i=0}^2 c_i' x^i / \sum_{i=0}^2 c_i'' x^i, \end{aligned} \quad x = T^{*-0.5} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} D^*(T^*) &= \sum_{i=1}^4 d_{3i-2} / (T^* + d_{3i-1})^{d_{3i}}, \\ E^*(T^*) &= \sum_{i=1}^4 e_{3i-2} \exp[-e_{3i-1} (T^* + e_{3i})^2] \cdot e_i / (T^* + e_i)^{e_{3i}} + e_{43} / (T^* + e_{43})^{e_{45}}. \end{aligned}$$

Оптимальные значения b_i , c_i , d_i , e_i приведены в таблице I.

Выражения (4) использовали при построении аналитического уравнения состояния в форме

$$Z = Z_v + \sum_{j=5(6)} \sum_i \alpha_{ji}(T^*) \rho^{*j} \quad (5)$$

где Z_v вычисляется на основе ограниченного вириального ряда с вириальными коэффициентами B^* , C^* , D^* , E^* . В качестве исходной информации при поиске формы $\alpha_{ji}(T^*)$ использовали известные данные по Z , найденные методами молекулярной динамики и Монте-Карло. В результате было получено уравнение состояния леннард-джонсовского флюида в надкритической области температур, описывающее комплекс данных "машинных экспериментов" по термодинамическим свойствам Z , F^* , u_1^* , C_v^* молекулярной системы LJ(12:6):

$$\begin{aligned} Z &= Z_v + \sum_{i=5(6)}^{12} \sum_j X_{ij}^L \alpha_j^L(T^*) \rho^{*i} + \sum_{i=7(8)}^{12} \sum_j X_{ij}^H \alpha_j^H(T^*) \rho^{*i}, \\ \alpha_j^L(T^*) &= p_j \exp(-q_j T^*), \\ \alpha_j^H(T^*) &= a_j / [(T^{*0.5} + \gamma_j)^{c_j} + \delta_j]. \end{aligned} \quad (6)$$

$$q_j = z - s(j-5)/2, \quad \delta_j = 0.07 + 0.03[(j-7)/2]^5$$

$$\gamma_j = t - u[(j-7)/2]^4, \quad c_j = v + w[(j-7)/2]^2.$$

параметры уравнения (6) представлены в таблице 2.

Уравнение состояния леннард-джонсовского флюида (6) использовали как базисное при расчетах на основе принципа локального подобия термодинамических свойств реальных умеренно сжатых газов с известными ПМВ. Расчетные данные по термодинамическим свойствам инертных га-

Таблица 1. Векторы $\beta', \beta'', c', c'', d, e$ для вириальных коэффициентов B^*, c^*, D^*, E^* ПМВ LJ (I2:6)

№	β'	β''	c'	c''
0	1,73220I900	I,0	1,727690856	I,0
I	-136I, I24380	-783,949995I	-5,626506604	-I,4I295I346
2	329I,284985	740, I044387	7,0I0285472	0,579694024
3	-I59I,643273	-2I5,9472782	-3,054879020	0,025068652
4	273,82708I0	I6,847437I2		-0,II2I3I6I9
5				0,0728I4069
6				-0,02077876I

№	d	e	№	d	e
I	-0,6I968503I	-3,58944903I	9	2,947080447	-I,430685I89
2	-0,1765896II	0,055427277	10	I,087322II9	-0,066877255
3	6,7346606I4	I4,32645555	II	7,12075664I	0,624604I23
4	2,4274I3428	3,4834620I9	I2	0,77647I275	-I,697279443
5	-0,007608492	4,7I4276643	I3		I,437497672
6	4,09I0566I6	-0,5II18II2I	I4		6,26087I673
7	-4,982I90625	-0,086656953	I5		I,293638989
8	0,34560852I	2,359868496			

Таблица 2. Коэффициенты X_{ij}^L и X_{ij}^H уравнения (6).

λ_{ij}^L		$\tau = 3,972; \sigma = 0,402$			
$j \setminus i$	5	7	9	II	I3
5	42557,5	3I64I,0	0	0	0
7	-64844,2	-39720,3	62I0,6I	0	0
9	42302,5	46I66,6	-74370, I	25884,3	0
II	-I7372,5	-20328,8	36272,9	-26466,2	774I, I2
I3	3424,0	-7I26,74	5249,85	4838,08	-4049,95

λ_{ij}^H		$\tau = 0,730; \mu = 0,026; \nu = 3,004; w = 0,945$			
$j \setminus i$	7	9	II	I3	
7	-2,05358	4,83495	-0,468485	3,28554 IO	
9	4I,6882	-30,8349	4,4I874	-0,49I694	
II	320,820	-523,327	I96,373	22,6948	
I3	-2,44646 IO	2,59549 IO	-7,4I604 IO	628327	

зов, H_2, N_2, O_2, CO_2 были применены для вычисления согласно уравнениям МТЭ транспортных коэффициентов. Сравнение вычисленных значений коэффициентов вязкости указанных веществ и коэффициентов теплопроводности инертных газов с соответствующими экспериментальными величинами η и λ показало правомерность использования основанного на МТЭ подхода только для прогнозирования транспортных свойств умеренно сжатых газов ($\rho^* \leq 0,4; P \leq 100-300$ бар). Отклонения расчетных значений коэффициентов переноса от экспериментальных при более высоких давлениях достигают -30%.

В четвертой главе разработан метод прогнозирования коэффициентов вязкости и теплопроводности плотных газов и жидкостей с известным ПМВ $U(R)$.

На основе кинетической теории Резибуа для ван-дер-ваальсовской жидкости проанализировано влияние сил притяжения на неравновесные свойства флюидов. Исследованы системы с ПМВ Каца ($\ell:6$):

$$U_{\kappa}^*(R^*) = U^{s*} + U^{\ell*}(R^*), \quad (7)$$

$$U^{\ell*}(R^*) = c_{\ell} (1/R^{*\ell} - 1/R^{*6}),$$

где U^{s*} - потенциал твердой сферы. Показано, что поправки к коэффициентам переноса, обусловленные вкладом дальнего действующего потенциала притяжения $U^{\ell*}$, в области плотного газа и жидкости ($\rho^* \leq 0,4$) весьма незначительны. Этот факт следует учитывать при определении аналитической структуры базисных уравнений для коэффициентов переноса ван-дер-ваальсовского флюида.

Сформулирован физический принцип, на основе которого разработан метод прогнозирования неравновесных свойств (коэффициентов вязкости и теплопроводности) плотных газов и жидкостей - гипотеза локального подобия для кинетических коэффициентов. Согласно указанной гипотезе определение соответствия между микро- и макрохарактеристиками базисной и реальной систем предполагает равенство интегралов по времени от ВКФ для двух молекулярных моделей. Показано, что в случае использования в качестве базисных достаточно хорошо изученных в настоящее время моделей типа Ван-дер-Ваальса или жестких сфер критерии локального подобия для неравновесных свойств не могут быть сформулированы на основе аппарата ВКФ. Вид этих критериев можно определять только в вириальном приближении $\rho \rightarrow 0$, т.е.

$$\begin{aligned} \eta_{0R} &= \eta_{0B} , & \eta_{1R} &= \eta_{1B} , \\ \lambda_{0R} &= \lambda_{0B} , & \lambda_{1R} &= \lambda_{1B} , \end{aligned} \quad (8)$$

где индексы R и B приписаны соответственно неравновесным макроскопическим характеристикам реальной и базисной ван-дер-ваальсовской молекулярных систем. Форму базисных уравнений для коэффициентов переноса ван-дер-ваальсовского флюида задавали, исходя из соответствующих результатов теории Резибуа, согласно которым транспортные свойства молекулярной модели (7) при достаточно высоких плотностях ($\rho^* \geq 0,4$) могут быть вычислены непосредственно на основе выражений теории Энскога. Для учета вклада сил притяжения в кинетические свойства в области умеренно сжатого газа использовали макроскопическое приближение "среднего поля", т.е. величины $\eta_0^s(T)$, $\lambda_0^s(T)$ и $\eta_1^s(T, \rho)$, $\lambda_1^s(T, \rho)$ в уравнениях для коэффициентов переноса $\eta^s(T, \rho)$ и $\lambda^s(T, \rho)$ твердосферной системы были заменены на соответствующие характеристики ван-дер-ваальсовской модели. Выражения для транспортных свойств реальной системы, исходя из требований (8), примут вид:

$$\eta(T, \rho) = \eta_0(T) + \eta_1(T)\rho + \Delta\eta^s(T, \rho | d(T)) , \quad (9)$$

$$\lambda(T, \rho) = \lambda_0(T) + \lambda_1(T)\rho + \Delta\lambda^s(T, \rho | d(T)) ,$$

где

$$\Delta\eta^s(T, \rho) = \overset{0}{\eta^s(T, \rho)} - \eta_0^s(T) - \eta_1^s(T)\rho , \quad (10)$$

$$\Delta\lambda^s(T, \rho) = \overset{0}{\lambda^s(T, \rho)} - \lambda_0^s(T) - \lambda_1^s(T)\rho ,$$

$d(T)$ - зависящий от температуры эффективный диаметр твердой сферы, полученный в результате решения системы критериев (8).

При определении явного вида критериев локального подобия (8) величины $\eta_0(T)$ и $\lambda_0(T)$ оценивали согласно приближению МТЭ, а $\eta_1(T)$ и $\lambda_1(T)$ вычисляли согласно теории Ченмена-Энскога. В таком случае для коэффициента вязкости, например, система (8) имеет вид:

$$\Omega^{(2,1)*}(T^*) = \sigma^{*2} \Omega^{(2,1)*}(\tilde{T}^*) , \quad (11)$$

$$0,8\beta^*(T^*) - \gamma^*(T^*)/\beta^*(T^*) = 0,8\beta_*(T^*) - \gamma_*(T^*)/\beta_*(T^*) ,$$

где $\beta^*(T^*) = B^*(T^*) + T^* dB^*/dT^*$; $\gamma^*(T^*) = C^*(T^*) + T^* dC^*/dT^*$;

$$\beta_*(T^*) = \{\sigma^{*2} + 3\sigma^{*2}T^*\sigma^{*'}\} B_*(\tilde{T}^*) + \sigma^{*2}(1 - \tilde{T}^* \varepsilon^*) B_{*k}(\tilde{T}^*) ;$$

$$\gamma_*(T^*) = \{\sigma^{*2} + 6\sigma^{*2}T^*\sigma^{*'}\} C_{*k}(\tilde{T}^*) + \sigma^{*2}(1 - \tilde{T}^* \varepsilon^*) C_{*k}(\tilde{T}^*) ;$$

$$B_{*k}(T^*) = \tilde{T}^* dB_*(\tilde{T}^*)/d\tilde{T}^* ; \quad C_{*k}(T^*) = \tilde{T}^* dC_*(\tilde{T}^*)/d\tilde{T}^* ;$$

$$\tilde{T}^* = T^*/\varepsilon^*(T^*) ;$$

$\varepsilon^*(T^*)$ и $\sigma^{*2} = d(T^*)$ - приведенные параметры базисной ван-дер-ваальсовской системы с ПМВ Каца ($\ell:6$) (индекс "к"). Система (11) может быть сведена к одному нелинейному дифференциальному уравнению первого порядка относительно одной из функций $\varepsilon^*(T^*)$ или $\sigma^{*2}(T^*)$ с краевым условием

$$\lim_{T^* \rightarrow 0} T^* d\varepsilon^*/dT^* = 0 \quad (12)$$

или

$$\lim_{T^* \rightarrow 0} T^* d\sigma^{*2}/dT^* = 0 .$$

Полученные решения $d(T)$ для конкретного ПМВ при различных значениях параметра ℓ базисного потенциала Каца ($\ell:6$) подставляли в уравнения (9) для вычисления свойств переноса. В качестве тестовой реальной молекулярной системы был выбран аргон.

Коэффициенты вязкости и теплопроводности сжатого жидкого и газообразного аргона рассчитывали в широком диапазоне температур и давлений на основе двух приближений для $\Delta\eta^s(T, \rho)$ и $\Delta\lambda^s(T, \rho)$ - приближения МТЭ мягких сфер и твердосферной аппроксимации. Анализ расчетных результатов показал, что ни одна из базисных моделей ($\ell:6$) ($\ell = 9, 10, 11, 12$) не позволяет получить при этом адекватного описания изотерм вязкости и теплопроводности в широком диапазоне плотностей (давлений). Для заданного реального ПМВ $\mathcal{U}(R)$ может быть указано лишь значение параметра ℓ базисной модели ($\ell:6$) такое, что в области умеренно сжатого газа ($\rho \leq 0,4$) справедливо приближение МТЭ мягких сфер для описания на основе уравнений (9) зависимостей $\eta(\rho)$ и $\lambda(\rho)$ на изотермах, а в области сильно сжатого флюида правомерна твердосферная аппроксимация. Таким образом, возникает гипотеза об увеличении эффективного кинетического диаметра d с ростом плотности ρ (при $T = \text{const}$), что противоречит известным

результатам термодинамических теорий возмущений. Непосредственные вычисления величин d для трех молекулярных систем - аргона (ПМВ(I)), LJ (I2:6), мягких сфер $U^* = 4/\tau^{12}$, проведенные путем минимизации функционала разности расчетного значения коэффициента вязкости согласно (9) и экспериментального, подтвердили, что в области достаточно высоких плотностей ($\rho^* \geq 0,6$), где вклад сил притяжения не существен, величина d возрастает с ростом плотности на изотерме. Такая форма зависимости кинетического диаметра $d(\rho)$ следует также из современных представлений о характере микрокинетики жидкости, как системы "диффундирующих фононов", согласно которым в области плотного флюида, где формируется ячеичная структура, характер межмолекулярного обмена энергией и импульсом определяется соотношением диффузионной и колебательной мод молекулярного движения, или доли слабых и сильных ("больцмановских") взаимодействий.

Критерии локального подобия, записанные в вириальном приближении, не позволяют получить зависимость $d(\rho)$. Эту зависимость задавали в базисных уравнениях (9) неявным образом, определяя для $\Delta\eta^*(T, \rho)$ и $\Delta\lambda^*(T, \rho)$ величину $\wp \rho \tilde{\alpha}^s$, в отличие от МТЭ, в виде:

$$\wp \rho \tilde{\alpha}^s = Z^s + \xi(T, \rho) T \left(\frac{\partial Z^s}{\partial T} \right)_\rho - 1, \quad (I3)$$

где $\xi(T, \rho)$ - коррелирующий фактор, учитывающий возрастающий характер $d(\rho)$. Функцию $\xi(T, \rho)$ представляли через макроскопические неравновесные свойства базисной модели, отражающие влияние соотношения двух мод молекулярного движения на величину d . Высокочастотную колебательную моду, или интенсивность фононного потока импульса, определяет коэффициент объемной вязкости $\tilde{\alpha}^s$, а низкочастотную диффузионную - коэффициент диффузии D^s . В результате для $\xi(T, \rho)$ была предложена следующая корреляция:

$$\xi(T, \rho) = \frac{\tilde{\alpha}^s}{\rho D^s} / \frac{\tilde{\alpha}^s}{\rho D^s}, \quad (I4)$$

где индекс 0I означает, что соответствующее свойство вычисляется в пределе $\rho \rightarrow 0$ с учетом первой плотностной поправки. При $\rho^* \leq 0,4$ уравнение (I3) с $\xi(T, \rho)$, определенной в виде (I4), дает мягко-сферную МТЭ аппроксимацию для $\Delta\eta^*(T, \rho)$ и $\Delta\lambda^*(T, \rho)$, а при $\rho^* \geq 1$ - приближение жестких сфер. Таким образом, величина $\wp \rho \tilde{\alpha}^s$ при заданных параметрах состояния T и ρ вычисляется путем решения кубического уравнения

$$\wp \rho \tilde{\alpha}^s = Z^s + \left[\frac{\tilde{\rho}^s \rho (1 + \tau^2 / \tilde{\rho}^s \rho)}{\wp \rho \tilde{\alpha}^s} \right]^2 T \left(\frac{\partial Z^s}{\partial T} \right)_\rho - 1, \quad (I5)$$

где $\tilde{\rho}^s$ и $\tilde{\tau}^s$ определяются в приближении МТЭ мягких сфер, т.е.

$$\tilde{\rho}^s = B^s + T \frac{dB^s}{dT}; \quad \tilde{\tau}^s = C^s + T \frac{dC^s}{dT}; \quad (I6)$$

$$B^s = \frac{2}{3} \pi N d^3(T); \quad C^s = 0,625 B^{s2}.$$

Поскольку критерии локального подобия для ван-дер-ваальсовской базисной системы могут быть сформулированы только в пределе $\rho \rightarrow 0$, возникает необходимость априорного выбора параметра ℓ базисной модели ($\ell:6$). Анализ проведенных расчетов коэффициентов вязкости инертных газов для нескольких значений ℓ позволил установить критерий выбора ℓ :

$$\alpha^* = 2 \int \frac{2}{3} \pi T^* [1 - B^*(T^*)] dT^* \approx \alpha_2^*, \quad (I7)$$

где α^* - эффективная, усредненная по низкотемпературному диапазону (где правомерно ван-дер-ваальсовское приближение) ван-дер-ваальсовская константа, вычисленная через $B^*(T^*)$ для заданного реального ПМВ; α_2^* - константа Ван-дер-Ваальса для ПМВ Каца ($\ell:6$).

Разработанный в настоящей работе метод прогнозирования коэффициентов переноса плотных газов и жидкостей реализован на ЭВМ и включает следующую последовательность вычислений.

1. Расчет $B^*(T^*)$, $C^*(T^*)$, $\Omega^{(s, s^*)}(T^*)$, $\Omega^{(s, s^*)}(T^*)$ для заданного ПМВ реальной системы. Выбор значения параметра ℓ базисной модели ($\ell:6$) согласно (I7).

2. Решение системы критериев локального подобия (II) - краевой задачи с граничными условиями (I2) - для определения зависимости $d(T)$.

3. Расчет $\tilde{\rho}^s$, $\tilde{\tau}^s$, $\wp \rho \tilde{\alpha}^s$ в приближении МТЭ мягких сфер. Переопределение $\tilde{\rho}^s$, $\tilde{\tau}^s$, $\wp \rho \tilde{\alpha}^s$ согласно (I5).

4. Вычисление транспортных коэффициентов на основе базисных уравнений (9) с подстановкой в $\Delta\eta^*(T, \rho)$ и $\Delta\lambda^*(T, \rho)$ значений $\tilde{\rho}^s$, $\tilde{\tau}^s$, $\wp \rho \tilde{\alpha}^s$. В качестве $\eta_1(T)$ и $\lambda_1(T)$ при этом должны использоваться истинные вириальные коэффициенты вязкости и теплопроводности, а не оцененные в приближении МТЭ.

Предлагаемый метод был апробирован на свойствах переноса сжатых Ne , Ar , Kr , Xe , H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 . Сравнение расчетных значений коэффициентов вязкости указанных веществ и коэффициентов

теплопроводности (инертных газов) с соответствующими наиболее надежными экспериментальными данными и с результатами МТЭ показало эффективность использования разработанного подхода для прогнозирования коэффициентов вязкости η жидкостей и плотных газов в интервале приведенных температур $0,9 < T^* < 20$ и плотностей $0,4 < \rho^* < 1$ или давлений от 100–300 бар до 10 кбар. Величина $\eta_1(T)$ при непосредственном вычислении $\eta(T, \rho)$ по уравнению (9) определялась на основе корреляции Кестина (Kestin *J. chem. Phys.*, 1972):

$$6\eta_1 = 1,504 - 6,49 \cdot 10^{-2} T^* - 0,792/T^* + 0,155/T^{*2}.$$

Средние отклонения $\delta\eta$ от экспериментальных данных в указанном диапазоне параметров состояния $\pm 5\%$. В области умеренно сжатого газа $\rho^* \leq 0,4$ и низких температур $T^* \leq 3$ возможны отклонения $\delta\eta$ до -10% ; в этом диапазоне параметров состояния МТЭ дает несколько лучшее описание экспериментальных значений $\eta(T, \rho)$ по сравнению с предлагаемой методикой.

Обсуждена проблема расчета коэффициентов теплопроводности.

Подробные таблицы коэффициентов вязкости сжатых жидких и газообразных Ne, Ar, Kr, Xe, H₂, N₂, O₂, CO₂ при давлениях выше 1 кбар приведены в приложениях.

ВЫВОДЫ

1. Алгоритм расчета интегралов столкновений Чепмена–Энскога эффективно реализуется на базе методов нелинейного программирования, применение которых необходимо для определения особых точек и линий на поверхности эффективного потенциала.

2. Предложенный в работе модифицированный подход к восстановлению инверсных потенциальных функций, представляющий собой сочетание метода прямой инверсии и двухпараметрической подгонки, позволяет получить наиболее оптимальное описание исходной экспериментальной информации по макросвойствам. Разработанная программа обращения ПМВ может быть использована для получения в численном виде эффективных сферических потенциальных функций технически важных веществ с малой степенью несферичности молекул из данных по коэффициенту вязкости разреженного газа.

3. Применение гипотезы локального подобия для расчета термодинамических свойств умеренно сжатых газов позволяет построить на

базе уравнений МТЭ замкнутый алгоритм прогнозирования транспортных коэффициентов для заданного ПМВ. Для корректного вычисления равновесных свойств газов умеренной плотности необходимо построение базисного уравнения состояния на основе ограниченного вириального ряда с максимально возможным числом членов разложения.

4. Анализ влияния на неравновесные свойства ван-дер-ваальсовской молекулярной системы дальнедействующих сил притяжения обнаруживает весьма незначительный вклад последних в кинетические коэффициенты в области плотного газа и жидкости.

5. В случае использования в качестве базисных молекулярных моделей систем с разрывным ПМВ критерии локального подобия неравновесных свойств могут быть сформулированы только в вириальном приближении $\rho \rightarrow 0$.

6. С ростом плотности на изотерме эффективный твердосферный диаметр кинетический, в отличие от равновесного, возрастает.

7. Разработанный на основе принципа локального подобия метод расчета неравновесных свойств плотных флюидов может быть непосредственно применен для прогнозирования в широком диапазоне параметров состояния коэффициентов вязкости плотных газов и жидкостей, для которых известен ПМВ.

Основной материал диссертации опубликован в следующих работах:

1. Вайнштейн Л.Г., Коханский А.И., Небеленчук В.Ф. Использование потенциала Штокмаера для расчета транспортных свойств полярных газов // Известия вузов, сер. "Энергетика", 1983, № 9, С. III–III6.
2. Мазур В.А., Почкин Ю.А., Небеленчук В.Ф. Точные межмолекулярные потенциалы взаимодействия для расчета свойств высокочистых веществ // Тез. докл. VII Всесоюзной конф. по методам получения и анализа высокочистых веществ. – Горький 1985, ч. I, С. II0.
3. Мазур В.А., Почкин Ю.А., Небеленчук В.Ф. Свойства переноса инертных газов на основе асимптотически корректных моделей потенциалов межмолекулярного взаимодействия // В кн.: Явления переноса в газах и жидкостях: Материалы Всесоюзного совещания-семинара молодых ученых. – Алма-Ата 1986, С. I30–I31.

XV 1167
 ИНСТИТУТ ХОЛОДА
 ОНАХТ
 Библиотека

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

R - межмолекулярное расстояние; $U(R)$ - ПМВ;
 ϵ - глубина потенциальной ямы; σ - ноль функции $U(R)$;
 $R^* = R/\sigma$ - приведенное межмолекулярное расстояние;
 $U^*(R^*) = U(R/\sigma)/\epsilon$ - приведенный ПМВ;
 Z^2 - квадрат заряда ядра; C_j - дисперсионная константа
 ($j = 6, 8, 10, \dots$); d - эффективный твердосферный диаметр;
 T - абсолютная температура; $T = kT/\epsilon$ - приведенная температура;
 k - постоянная Больцмана; P - давление; V - объем системы;
 $n = N/V$ - частичная концентрация; ρ - плотность;
 $\rho^* = n\sigma^3$ - приведенная плотность; $Z = PV/NkT$ - сжимаемость;
 $B^*(T^*)$, $C^*(T^*)$, $D^*(T^*)$, $E^*(T^*)$ - приведенные вириальные коэффициенты;
 $\Omega^{(j, k)}(T^*)$ - приведенные интегралы столкновений
 Чапмена-Энскога; η - коэффициент сдвиговой вязкости;
 λ - коэффициент теплопроводности; κ - коэффициент объемной
 вязкости; D - коэффициент самодиффузии;
 η_0, λ_0 - коэффициенты вязкости и теплопроводности разреженного
 газа; η_1, λ_1 - первые вириальные коэффициенты вязкости и теплопро-
 водности; a - ван-дер-ваальсовская константа;
 F^* - свободная энергия Гельмгольца; U_2^* - внутренняя энергия;
 C_v^* - теплоемкость.

Handwritten signature