

УДК 533.7

К КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ГАЗОВ И ДИСПЕРСНЫХ СРЕД

Струминский В. В.

В настоящей работе дано обобщение кинетической теории газов на неоднородные и неравновесные системы, которое используется для построения кинетической теории дисперсных сред.

Уравнения движения однородных жидкостей и газов были впервые получены на базе динамических уравнений Ньютона в начале XVIII в., когда жидкости и газы рассматривались как сплошные среды, непрерывным образом заполняющие пространство [1]. В те времена представления о молекулярном строении материи были крайне неопределенными. Впоследствии эти же уравнения без должных оснований были распространены на движение неоднородных газовых смесей и жидких сред. При этом предполагалось, что неоднородные потоки можно рассматривать как взаимопроникающие многокомпонентные системы, у которых в элементарных объемах содержится примерно одинаковое количество молекул одного сорта. Однако вскоре оказалось, что подобные обобщения ограничены и необходимо вводить эмпирические поправки, связанные с диффузионными скоростями и тепловыми потоками. При этом было не ясно, до каких пор можно базироваться на исходных уравнениях движения. Только методы кинетической теории газов [2] позволили внести должную ясность в длительно существовавшую неопределенность.

Ниже показано, что применимость допущения о взаимопроникании различных компонент газа в газовой смеси ограничена малыми диффузионными скоростями и системами, находящимися в состоянии, близком к термодинамическому равновесию [3]. Эти системы могут описываться исходными уравнениями гидродинамики. Показано также, что кинетическая теория Больцмана в состоянии описать многокомпонентные газовые системы, находящиеся достаточно далеко от состояния термодинамического равновесия, когда диффузионные скорости и тепловые потоки могут быть значительными. Основные уравнения движения, полученные для этих случаев, существенно отличаются от классических уравнений гидродинамики [4].

Первые попытки описания неоднородных дисперсных сред, сделанные в середине нашего века, также без должного основания, как и при описании неоднородных газовых смесей, базировались на применении классической механики сплошных взаимопроникающих сред с использованием дополнительной концепции о многоскоростных взаимопроникающих континуумах [5]. Впоследствии в ряде работ к дисперсным системам стали применяться методы кинетической теории газов в сочетании с классическими методами аэромеханики [6]. Широкое распространение за рубежом получили работы, в которых выводы кинетической теории газов непосредственно применялись для описания лишь отдельных характеристик дисперсных сред [7]. Отметим, что даже частичное применение методов кинетической

теории позволило продвинуться в развитии теории дисперсных сред. Кинетическая теория газов и будет использована ниже для построения теории неоднородных дисперсных сред.

Кинетическая теория газов еще Больцманом была распространена на описание газовых смесей. Для газовой смеси из M компонент будем иметь M функций распределения $f_s(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t)$ ($s = 1, 2, \dots, M$), которые будут удовлетворять системе кинетических уравнений

$$(1) \quad \frac{df_s}{dt} = \sum_{\tau=1}^M J(f_s, f_\tau)$$

Таким образом, для каждой компоненты смеси можно получить пять, вообще говоря, различных средних параметров потока:

$$n_s = \int f_s d\mathbf{u}, \quad \mathbf{V}^s = \frac{1}{n_s} \int \mathbf{u} f_s d\mathbf{u}, \quad 3kT_s = \frac{1}{n_s} \int m_s (\mathbf{u} - \mathbf{V}^s)^2 f_s d\mathbf{u}$$

Среднемассовые параметры потока для всей смеси имеют вид

$$(2) \quad \rho_0 = \sum_{s=1}^M \rho_s, \quad \mathbf{U}_0 = \frac{1}{\rho_0} \sum_{s=1}^M \rho_s \mathbf{V}^s, \quad T_0 = \frac{1}{\rho_0} \sum_{s=1}^M \rho_s T_s$$

Диффузионные параметры потока (плотности, скорости и температуры) таковы:

$$(3) \quad \Delta_s = \rho_0 - \rho_s, \quad \mathbf{W}^s = \mathbf{U}_0 - \mathbf{V}^s, \quad \tau_s = T_0 - T_s$$

Таким образом, ясно, что для описания M -компонентной газовой смеси имеем $5(2M + 1)$ осредненных параметров.

При решении системы кинетических уравнений (1) методом Чепмена — Энскога получим системы аэрогидродинамических уравнений для среднемассовых параметров потока.

В нулевом приближении — систему уравнений Эйлера. Диффузионные скорости равны нулю.

В первом приближении — систему уравнений Навье — Стокса. Диффузионные скорости малы, не оказывают влияния на движение смеси в целом и определяются выражениями

$$\mathbf{W}^s = \frac{n^2}{n_s \rho} \sum_{\tau \neq s} m_\tau D_{s\tau} \mathbf{d}_\tau - \frac{1}{m_s n_s} D_s^T \text{grad} \ln T$$

$$\mathbf{d}_\tau = \text{grad} \frac{n_\tau}{n} + \left(\frac{n_\tau}{n} - \frac{n_\tau m_\tau}{\rho} \right) \text{grad} \ln P, \quad n = \sum_{s=1}^M n_s$$

Во втором приближении — систему уравнений Барнетта [8]. Диффузионные скорости теперь не малы:

$$W_{\alpha}^s = W_{\alpha(1)}^s + \zeta_1 \frac{\partial T^s}{\partial r_\alpha} \text{div} \mathbf{V}^s + \dots$$

и оказывают существенное влияние на движение газовой смеси в целом:

$$P_{\alpha\beta}^{(2)} = P\delta_{\alpha\beta} - \mu\varepsilon_{\alpha\beta} - \sum_{\tau=1}^M \rho_\tau W_{\alpha}^{\tau} W_{\beta}^{\tau} + \dots$$

(Второе приближение по предложению автора было исследовано в [9].)

Приведенные выражения содержат также ряд других барнеттовских и диффузионных членов, которые здесь ради простоты опущены.

Как видно, применение метода Чепмена — Энскога во втором приближении для описания газовых смесей указывает, что возникающие в системе

диффузионные скорости влияют на движение смеси в целом и изменяют систему уравнений движения. Однако определение их в явном виде связано в этом приближении с большими принципиальными трудностями. На ограниченность этого метода впервые указал Пригожин [10]: первое приближение метода Чепмена — Энскога не позволяет продвинуться дальше, чем линейная термодинамика необратимых процессов, т. е. процессов, мало отклоняющихся от состояния равновесия.

В действительности же от кинетической теории Больцмана можно ожидать большего. Для выяснения этих возможностей был разработан [3] другой метод решения системы кинетических уравнений (1) в надежде описать процессы, сильно отклоняющиеся от состояния термодинамического равновесия. В этом методе система (1) записывается в виде

$$\frac{df_s}{dt} = \sum_{\tau \neq s} J(f_s, f_\tau) + \frac{1}{\varepsilon} J(f_s, f_s)$$

В нулевом приближении $J(f_s^{(0)}, f_s^{(0)}) = 0$ и парциальные функции распределения нулевого приближения будут иметь вид

$$f_s^{(0)} = n_s \left(\frac{m_s}{2\pi k T_s} \right)^{3/2} \exp \left[- \frac{m_s (u - V^s)^2}{2k T_s} \right]$$

где V^s и T_s могут быть различными для разных компонент смеси. При этом парциальные параметры будут удовлетворять следующей системе гидродинамических уравнений нулевого приближения:

$$(4) \quad \frac{\partial \rho_s}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r_\alpha} (\rho_s V_\alpha^s) = 0$$

$$\frac{\partial V_\alpha^s}{\partial t} + V_\beta^s \frac{\partial V_\alpha^s}{\partial r_\beta} + \frac{1}{\rho_s} \frac{\partial P_s}{\partial r_\alpha} = \frac{16}{3\rho_s} \sum_{\tau \neq s} \frac{\rho_s \rho_\tau}{m_s + m_\tau} \Omega_{s\tau}^{(1,1)} (V_\alpha^\tau - V_\alpha^s)$$

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} + V_\alpha^s \frac{\partial T_s}{\partial r_\alpha} + \frac{2}{3} T_s \frac{\partial V_\alpha^s}{\partial r_\alpha} = \frac{32}{9kn_s} \sum_{\tau \neq s} \frac{\rho_s \rho_\tau}{m_s + m_\tau} \Omega_{s\tau}^{(1,1)} \frac{T_s}{m_s} \times$$

$$\times \left(\frac{T_s}{m_s} + \frac{T_\tau}{m_\tau} \right)^{-1} \left[\frac{3}{2} \frac{m_s}{m_s + m_\tau} \left(\frac{T_\tau}{T_s} - 1 \right) \times \right.$$

$$\left. \times \left(\frac{2kT_s}{m_s} + \frac{2kT_\tau}{m_\tau} \right) + (V^\tau - V^s)^2 \right]$$

Правые части уравнений сохранения импульса и энергии системы (4) совпадают с уравнениями первого приближения, в которых для простоты опущены вязкие слагаемые, а оставлены лишь члены, учитывающие взаимодействие между отдельными компонентами газовой смеси, что приводит к выравниванию температур и скоростей потока.

Таким образом, теперь можно определить осредненные парциальные параметры для каждой компоненты смеси (ρ_s , V^s , T_s) с учетом их взаимодействия, а затем определить как среднемассовые параметры всей смеси, так и диффузионные скорости и температуры, пользуясь соотношениями (2) и (3).

Успехи динамической теории при исследовании газовых смесей со всей определенностью указывают на целесообразность применения этого мощного метода для построения кинетической теории дисперсных сред.

Однако история распорядилась иначе. В 1941 г. при объяснении явлений сверхтекучести жидкого гелия Л. Д. Ландау [11] предложил рассматривать его в виде смеси двух непрерывных взаимопроникающих теперь уже в статическом смысле сред — нормального и сверхтекучего потока квантовой жидкости. Несмотря на предостереже-

ние Л. Д. Ландау, что подобный подход является не более чем способом наглядного описания, возрожденное в квантовой механике представление о взаимном проникновении в статическом смысле различных сред вновь нашло применение в ряде работ теперь уже динамической теории при построении классической механики существенно неоднородных гетерогенных сред, находясь в явном противоречии с молекулярной структурой материи. Эти представления достаточно полно отражены в монографии [5]. Уравнения механики гетерогенных сред, полученные на основе этих представлений, содержат большое число неизвестных функций и констант, определяющих коэффициенты переноса каждой компоненты среды, а также коэффициенты взаимодействия между этими компонентами. Эти неизвестные константы определяются в цитированной работе на основе довольно произвольных предположений о ячеечной структуре среды, операции осреднения и т. п.

Как уже указывалось, в ряде работ ([6] и др.) теория дисперсных сред базировалась на сочетании методов кинетической теории с методами классической аэродинамики. Дисперсные частицы рассматривались в виде твердых включений, взаимодействующих между собой как упругие сферы. Влияние несущей среды на поведение дисперсных частиц оценивалось методами классической аэродинамики в приближении Стокса. Такое сочетание методов кинетической теории, описывающих поведение частиц на микроуровне, с методами классической аэродинамики, описывающими обтекание частиц на макроуровне, не может быть признано сколько-нибудь удовлетворительным, так как в первом случае поведение дисперсной частицы случайно, а во втором случае — однозначно определяется силой Стокса.

Широкое распространение получили направления, развиваемые в работах [7] и др., в которых точные выражения, полученные в кинетической теории газовых смесей, в частности выражения для диффузионных скоростей, использовались для определения диффузионных потоков в дисперсных средах, состоящих из дисперсных частиц большого размера («макромолекул») и несущей среды, состоящей из молекул обычного газа.

Из изложенного следует, что последовательное использование методов кинетической теории, подобно тому, как это сделано в теории газовых смесей, позволит обоснованно подойти к построению теории дисперсных сред.

Рассмотрим сначала двухкомпонентную сильно разреженную дисперсную среду, состоящую из молекул некоторого газа и значительно больших по размеру твердых тел сферической формы. Можно всегда выбрать параметры этой газовой среды и дисперсной фазы так, чтобы вероятность тройных соударений в рассматриваемой системе была крайне мала. В шестимерном фазовом пространстве в элементе объема $\Delta\tau$ для числа частиц газа и дисперсной фазы будем иметь

$$df_1 = f_1(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) \Delta\tau, \quad df_2 = f_2(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) \Delta\tau$$

Если еще предположить что все взаимодействия между молекулами газа, частицами дисперсной фазы, а также между молекулами и частицами происходит по законам упругого удара, то из соответствующих уравнений Лиувилля для всей системы получим

$$(5) \quad \frac{df_1}{dt} = J(f_1, f_1) + J(f_1, f_2), \quad \frac{df_2}{dt} = J(f_2, f_1) + J(f_2, f_2)$$

В первом уравнении системы (5) первый член учитывает взаимодействие молекул газа между собой, а второй — соударения сферических частиц дисперсной фазы с молекулами газа. Так, как, согласно предположениям, частицы дисперсной фазы много больше частиц газа, то в достаточно разреженной среде при каждом соударении частицы газа будут менять свои параметры и этот интеграл не мал. Во втором уравнении первый член правой части описывает взаимодействие частиц примеси с газовой средой. Хорошо известно, что в макроскопической механике в приближении Стокса на частицы будет действовать определенная сила. Однако нет никаких оснований микроскопическую случайную силу за-

менять осредненной силой Стокса. Этот интеграл можно было бы упростить и свести его к соответствующим членам уравнения Фоккера — Планка. Однако и для этой операции нет никаких оснований.

Как видно, в первом приближении нет никаких оснований для упрощения рассматриваемой системы уравнений (5). Поэтому она может быть записана в следующем виде, совпадающем по форме с системой (1):

$$\frac{df_s}{dt} = \sum_{\tau=1}^M \int (f_s' f_{\tau}' - f_s f_{\tau}) g_{s\tau} b db d\varepsilon du_{\tau}$$

Решение системы уравнений (1) методом [3] приводит к системе аэродинамических уравнений, по форме также совпадающей с системой аэродинамических уравнений (4), в которой положено

$$\Omega_{s\tau}^{(l,n)} = \sqrt{2\pi k \left(\frac{T_s}{m_s} + \frac{T_{\tau}}{m_{\tau}} \right)} \iint \exp(-g_{s\tau}^2) g_{s\tau}^{2n+3} (1 - \cos^l \chi) dg$$

При $T_s = T_{\tau}$ эти интегралы совпадают с приведенными в [2].

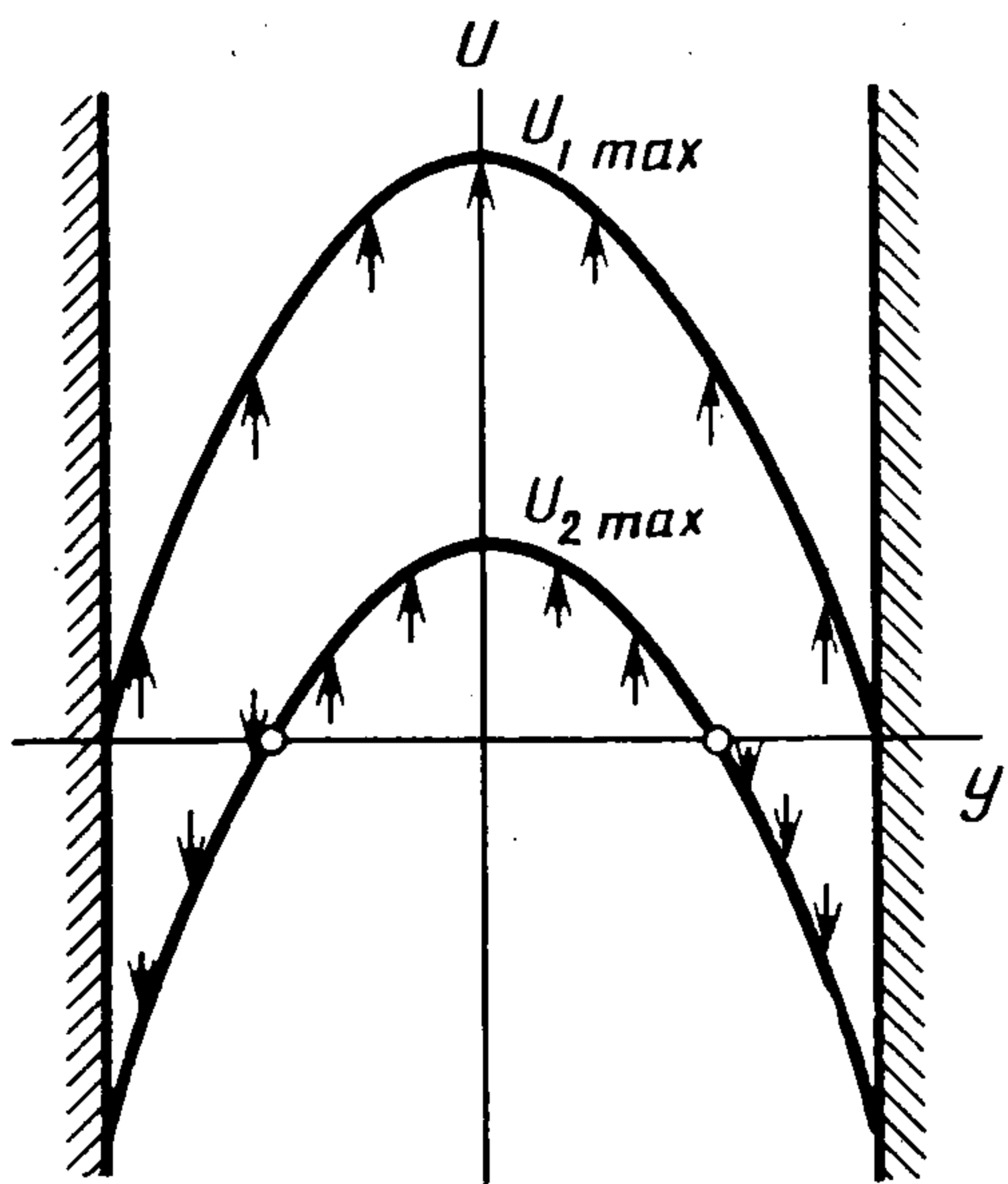
Тот факт, что система уравнений для дисперсной среды по форме совпадает с системой уравнений для газовых смесей, подтверждает достоверность методики [7], нашедшей широкое распространение за рубежом.

Как видно, между частицами газа и дисперсной примеси происходит интенсивный обмен количеством движения и энергии; члены, учитывающие этот обмен, записаны в правых частях соответствующих уравнений системы (4). Важно отметить, что в системе (4) фигурируют явные выражения для членов, учитывающих обмен количеством движения и энергией между несущей средой и частицами дисперсной фазы. Особо подчеркнем, что получены явные выражения не только для структуры членов взаимодействия, но и явные выражения для коэффициентов, стоящих перед ними.

При выводе системы кинетических уравнений для дисперсной среды, решение которой сведено к аэродинамическим уравнениям (4), был сделан ряд серьезных допущений, среди которых самым существенным является допущение о большой степени разреженности рассматриваемой среды. Поэтому для достаточно разреженных систем полученные выше коэффициенты, определяющие взаимодействие, можно считать надежно определенными. Однако при решении многих проблем большое значение имеют достаточно плотные дисперсные системы. Построение теории движения плотных дисперсных систем связано, видимо, со значительными трудностями. Однако на основании опыта обобщения кинетической теории разреженных газовых смесей на плотные газы [12] можно сделать следующие предположения: общая структура членов уравнений движения при переходе от разреженных газовых смесей к плотным, не меняется; при значительном увеличении плотности коэффициенты переноса изменяются, но, видимо, не очень значительно. На основании изложенного можно надеяться, что для плотных дисперсных систем система уравнений останется неизменной.

Для определения коэффициентов переноса можно воспользоваться опытом основоположников гидроаэромеханики, которые определяли коэффициент вязкости в уравнениях Навье — Стокса экспериментально, пользуясь приближенным решением Стокса для медленного движения шара.

В связи с изложенным рассмотрим простейшую модель движения дисперсной среды, представляющую в то же время простейшую модель кипящего слоя, имеющего большое практическое значение. Будем считать, что в бесконечно длинной вертикальной трубе находится газообразная среда и мелкодисперсный катализатор. В системе координат, указанной на фигуре, система уравнений (4) для медленных движений среды имеет вид



ной на фигуре, система уравнений (4) для медленных движений среды имеет вид

$$(6) \quad \begin{aligned} \frac{d^2 u_1}{dy^2} + \frac{d_{12}}{\mu_1} (u_2 - u_1) &= \frac{1}{\mu_1} \left(\frac{\partial P_1}{\partial x} + \rho_1 g \right) \\ \frac{d^2 u_2}{dy^2} + \frac{d_{12}}{\mu_2} (u_1 - u_2) &= \frac{1}{\mu_2} \left(\frac{\partial P_2}{\partial x} + \rho_2 g \right); \\ d_{12} &= \frac{n_1 n_2 k T}{n D_{12}} \end{aligned}$$

Коэффициент D_{12} непосредственно выражается через интегралы Чепмена-Каулинга и характеризует степень межкомпонентного взаимодействия.

Для газообразной среды применим условие прилипания $u_1(\pm h) = 0$. Для мелкодисперсного катализатора — условие постоянства расхода катализатора по длине трубы

$$\int_{-h}^h u_2(y) dy = \text{const} = 0$$

Решение системы обыкновенных дифференциальных уравнений (6) может быть записано в виде [13]

$$\begin{aligned} u_1(y) &= \frac{1}{2(\mu_1 + \mu_2)} \left(\frac{\partial P}{\partial x} + \rho g \right) (y^2 - h^2) \\ u_2(y) &= \frac{1}{2(\mu_1 + \mu_2)} \left(\frac{\partial P}{\partial x} + \rho g \right) \left(y^2 - \frac{h^2}{3} \right) \\ P &= P_1 + P_2, \quad \rho = \rho_1 + \rho_2 \end{aligned}$$

На фигуре приведены картины течения газа и дисперсных частиц в канале при сильном взаимодействии между ними. Как видно, распределение скоростей в газе подобно течению Пуазейля. В то же время дисперсная среда в ядре потока движется вместе с несущей средой, а у стенок канала — в противоположном направлении. Такая картина течения дисперсной среды в канале подтверждается имеющимися экспериментами.

Полученное точное решение выражается через макроскопические параметры среды, такие, как ρ_1 , ρ_2 , P_1 , P_2 , а также через три параметра μ_1 , μ_2 , d_{12} , определяемых микроструктурой среды. Для разреженных дисперсных сред эти три параметра могут быть вычислены по приведенным выше выражениям. Однако, как уже указывалось, нет полной уверенности, что эти три параметра будут правильно описывать плотные дисперсные среды. Полученные выше явные выражения для двух функций распределения скорости позволяют по их значениям в отдельных точках потока определить две константы в определенных точках потока.

Если несущей средой является, например, вода, то один из коэффициентов μ_1 будет известен. Осталось два: μ_2 — коэффициент вязкости дисперсной фазы и d_{12} — коэффициент межфазного взаимодействия, они могут быть найдены, например, по значениям $u_{2\text{max}}$ при $y = 0$ и u_2 при $y = \pm h$. Как видно, только по данным систематических экспериментальных исследований, используя точные решения системы (6), можно определить

для плотных дисперсных сред неизвестные коэффициенты μ_2 и d_{12} . Тогда представится возможность сопоставить данные кинетической теории для сильноразреженных дисперсных сред с экспериментальными результатами. Видимо, в данном случае при больших плотностях опыт должен внести коррективы в теорию плотных дисперсных сред.

Автор выражает благодарность В. Е. Якиру за обсуждения и помощь в подготовке данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Седов Л. И. Механика сплошной среды. М.: Наука, 1976. Т. 1. 535 с.; Т. 2. 573 с.
2. Гиришфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1981. 929 с.
3. Струминский В. В. О возможности применения динамических методов для описания турбулентных течений.— В кн.: Турбулентные течения. М.: Наука, 1974, с. 19—33.
4. Струминский В. В. О методах решения систем кинетических уравнений газовой смеси.— Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 3, с. 533—536.
5. Нигматулин Р. И. Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука, 1978. 336 с.
6. Левич В. Г., Мясников В. П. Кинетическая модель кипящего слоя.— ПММ, 1966, т. 30, № 3, с. 467—475.
7. Mason E. A., Malinauskas A. P., Evans R. B. Flow and diffusion of gases in porous media.— J. Chem. Phys., 1967, v. 46, No. 8, p. 3199—3216.
8. Burnett D. The distribution of velocities in a slightly non-uniform gas.— Proc. Lond. Math. Soc., 1935, v. 39, No. 5/6, p. 385—431.
9. Шавалиев М. Ш. Явления переноса в барнеттовском приближении в многокомпонентных газовых смесях.— Изв. АН СССР. МЖГ, 1974, № 1, с. 126—137.
10. Пригожин И. Неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1964. 314 с.
11. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т. 6. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 736 с.
12. Струминский В. В., Курочкин В. И. К кинетической теории плотных газов.— Докл. АН СССР, 1981, т. 257, № 1, с. 60—63.
13. Струминский В. В. Общая теория мелкодисперсных сред.— В кн.: Механика многокомпонентных сред в технологических процессах. М.: Наука, 1977, с. 102—107.

Москва

Поступила в редакцию
8.VII.1986