



ИПМ им.М.В.Келдыша РАН • Электронная библиотека

Препринты ИПМ • Препринт № 95 за 2022 г.



ISSN 2071-2898 (Print)
ISSN 2071-2901 (Online)

Ю.К. Мизякин, М.М. Хайруллин,
Ю.А. Повещенко

Приближенная модель
многокомпонентного
двухфазного течения с
частичным смешением

Статья доступна по лицензии
Creative Commons Attribution 4.0 International



Рекомендуемая форма библиографической ссылки: Мизякин Ю.К., Хайруллин М.М., Повещенко Ю.А. Приближенная модель многокомпонентного двухфазного течения с частичным смешением // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2022. № 95. 22 с.
<https://doi.org/10.20948/prepr-2022-95>
<https://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2022-95>

**Ордена Ленина
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ
имени М.В.Келдыша
Российской академии наук**

Ю.К.Мизякин, М.М.Хайруллин, Ю.А.Повещенко

**Приближенная модель
многокомпонентного двухфазного
течения с частичным смешением**

Москва — 2022

Мизякин Ю.К., Хайруллин М.М., Повещенко Ю.А.

Приближенная модель многокомпонентного двухфазного течения с частичным смешением

В данной работе приводится обоснование приближенной математической модели многокомпонентного двухфазного течения, применимой в условиях, когда характерное расстояние изменения параметров локального физико-химического равновесия значительно превышает размер переходной области между жидким и газовым состояниями.

В качестве основы для приближенной математической модели используется термодинамически согласованная модель двухфазного многокомпонентного течения, основанная на принципах линейной термодинамики необратимых процессов и так называемой «градиентной теории» (выражении для свободной энергии Гельмгольца, содержащем квадратичную форму градиентов парциальных плотностей, которая моделирует энергию переходного слоя между жидкостью и паром).

Ключевые слова: двухфазные многокомпонентные течения, градиентная теория, уравнение Кана-Хилларда

Yu.K.Mizyakin, M.M.Hairullin, Yu.A.Poveshchenko

An approximate model of multicomponent two-phase flow with partial miscibility

A new approximated model of multi-component two-phase flow is proposed. This model is based on the thermodynamically consistent model of multi-component two-phase diffuse interface flow and additional assumption that the interface thickness is much smaller than all other length scales.

The thermodynamically consistent model of multi-component two-phase diffuse interface flow in its turn is based on the components' mole amounts and momentum conservation laws, the linear non-equilibrium thermodynamics relationships and «square gradient» Helmholtz free energy form.

Key words: two-phase multicomponent flow, gradient theory, Cahn-Hilliard equation

Введение

Задача моделирования двухфазных течений многокомпонентных смесей возникает при исследовании вытеснения нефти из природных пластов флюидами, способными к смешению с нефтью. Обычно в таком случае речь идёт о многоконтантном смешении нефти с закачиваемым в пласт газом. Многоконтантное смешение представляет собой комплексный процесс, ключевыми аспектами которого являются относительное движение фаз и массообмен между ними. Рассмотрим для примера процесс, называемый *vaporizing gas drive* [16]. В ходе этого процесса в пласт закачивается сухой газ (в составе которого преимущественно легкие компоненты). Подвижность газа больше подвижности нефти, и можно считать, что газ движется относительно нефти, постоянно приходя в контакт с новыми количествами «свежей» нефти, с которыми ему необходимо приходить в состояние физико-химического равновесия. В результате этого между фазами происходит постоянный обмен веществом и обогащение газа промежуточными компонентами (со средней молекулярной массой, способными растворяться в газе в характерных для пластов условиях). В результате такого обогащения тот газ, который больше всего контактировал с нефтью, приобретает способность смешиваться с ней в любых пропорциях, или, как говорят, способность смешиваться при первом контакте. Таким образом, на фронте вытеснения нефти газом формируется область однофазного течения, что нивелирует значительный контраст подвижностей газовой и жидкой фазы и делает характер вытеснения близким к поршневому вытеснению.

Для моделирования процесса совместного течения двух фаз с частичным смешением в поровом масштабе должна решаться система уравнений баланса импульса и баланса количества каждого компонента, которая в частном случае одной фазы и одного компонента сводится к обычной системе уравнений Навье-Стокса и неразрывности.

Базовая математическая модель изотермического течения двухфазной многокомпонентной смеси

Прежде чем записать уравнения базовой модели изотермического течения двухфазной многокомпонентной смеси введём специальные обозначения, которыми мы будем пользоваться в данной работе. Это позволит сократить запись многих соотношений. Совокупность гомологических величин, относящихся к разным компонентам смеси, будем обозначать как «вектор» $\{a_i\}_{i=1\dots M} = \mathbf{a}$. Матрицы, элементы которых относятся к паре компонентов, будем обозначать как $\{L_{ij}\}_{i,j=1\dots M} = \mathcal{L}$. Скалярное произведение таких векторов и произведение матрицы на вектор будем обозначать соответственно как $\sum_{i=1}^M a_i b_i = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$ и $\{\sum_{j=1}^M L_{ij} a_j\}_{i=1\dots M} = \mathcal{L} \cdot \mathbf{a}$, при этом мы будем рассматривать

только симметричные матрицы, для которых неважно, по какому индексу происходит суммирование.

Согласно «градиентной теории», описанной в работах [1-3], свободная энергия Гельмгольца многофазной многокомпонентной системы имеет вид

$$\mathcal{F} = \int_{\Omega} \left(f_H(\mathbf{n}) + \frac{1}{2} \mathbf{C} \cdot \nabla_a \mathbf{n} \cdot \nabla_a \mathbf{n} \right) dv, \quad (1)$$

где \mathbf{n} – парциальные мольные плотности компонентов смеси (по определению: число молей вещества на 1 м^3), $f_H(\mathbf{n})$ – плотность «однородной» составляющей свободной энергии, $\frac{1}{2} \mathbf{C} \cdot \nabla_a \mathbf{n} \cdot \nabla_a \mathbf{n}$ – плотность градиентной составляющей свободной энергии, $\mathbf{C} = \{c_{ij}\}_{i,j=1\dots M}$ – матрица т.н. коэффициентов влияния. Составляющая $\frac{1}{2} \mathbf{C} \cdot \nabla_a \mathbf{n} \cdot \nabla_a \mathbf{n}$ сосредоточена в узкой области границы между жидкостью и паром, и благодаря ей в конечном итоге возникает энергия, ассоциированная с межфазной поверхностью.

В данной работе мы будем считать, что коэффициенты \mathbf{C} не зависят от значений мольных плотностей n , кроме того, диагональные коэффициенты $\{c_{ii}\}_{i=1\dots M}$ имеют такие же значения, которые имели бы место в чистом веществе компонента i , а для недиагональных коэффициентов справедливо геометрическое правило смешения

$$c_{ij} = \sqrt{c_{ii}c_{jj}}. \quad (2)$$

Такое предположение обосновано свойствами межмолекулярных сил и часто используется другими авторами [4]. В таком случае

$$\frac{1}{2} \mathbf{C} \cdot \nabla_a \mathbf{n} \cdot \nabla_a \mathbf{n} = \frac{1}{2} |\vec{\nabla} \xi|^2 \quad \text{где} \quad \xi = \sum_{i=1}^M \sqrt{c_{ii}} n_i. \quad (3)$$

Для описания гидродинамического и физико-химического поведения многокомпонентной двухфазной смеси различными авторами была обоснована модель, называемая авторами термодинамически согласованной (thermodynamically consistent) моделью многокомпонентного двухфазного течения с частичной смесимостью [5-7], а также идентичная модель, называемая авторами методом функционала плотности в гидродинамике [8, 9]. Эти модели основаны на законах сохранения вещества, импульса и энергии и содержат замыкающие соотношения согласно принципам неравновесной термодинамики, и предполагают выражение для свободной энергии Гельмгольца вида (1).

В принятых в данной работе обозначениях уравнения баланса количеств компонентов имеют вид

$$\partial_t \mathbf{n} + \nabla_a (\mathbf{n} u_a - \mathcal{D} \cdot \nabla_a \boldsymbol{\mu}) = 0, \quad (4)$$

где $\boldsymbol{\mu}$ – вектор химических потенциалов компонентов смеси, u_a – декартовы компоненты вектора скорости, \mathcal{D} – матрица феноменологических коэффициентов подвижности. Химические потенциалы определяются согласно равенству

$$\delta \mathcal{F} = \int_{\Omega} \boldsymbol{\mu} \cdot \delta \mathbf{n} dv \quad (5)$$

с учётом (FE), имеют место следующие выражения:

$$\boldsymbol{\mu} = \partial_{\mathbf{n}} f_H(\mathbf{n}) - \mathcal{C} \cdot \Delta \mathbf{n}, \quad (6)$$

где $\partial_{\mathbf{n}} = \{\partial_{n_i}\}_{i=1\dots M}$, $\Delta = \nabla_a \nabla_a$ – лапласиан. Матрица \mathcal{D} должна удовлетворять условию $\mathcal{D} \cdot \mathbf{m} = 0$, где $\mathbf{m} = \{m_i\}_{i=1\dots M}$ – вектор мольных масс компонентов. Как следствие, имеет место уравнение неразрывности обычного вида

$$\partial_t \rho + \nabla_a (\rho u_a) = 0, \quad (7)$$

где $\rho = \mathbf{m} \cdot \mathbf{n}$ – массовая плотность смеси.

Уравнение баланса импульса имеет следующий вид:

$$\partial_t (\rho u_a) + \nabla_b (\rho u_a u_b) = -\nabla_b \Pi_{ab} - \nabla_b (\eta (\nabla_a u_b)^{Sym}), \quad (8)$$

где Π_{ab} – декартовы компоненты тензоров упругих напряжений. Компоненты тензора упругих напряжений вычисляются следующим образом:

$$\Pi_{ab} = (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\mu} - f) \delta_{ab} - \mathcal{C} \cdot \nabla_a \mathbf{n} \cdot \nabla_b \mathbf{n}, \quad (9)$$

где $f = f_H(\mathbf{n}) + \frac{1}{2} \mathcal{C} \cdot \nabla_a \mathbf{n} \cdot \nabla_a \mathbf{n}$, однако можно показать, что для дивергенции тензора упругих напряжений имеет место более простое соотношение

$$\nabla_b \Pi_{ab} = \mathbf{n} \cdot \nabla_a \boldsymbol{\mu}. \quad (10)$$

Кроме того, в силу (7) имеет место соотношение $\partial_t (\rho u_a) + \partial_b (\rho u_a u_b) = \rho D_t u_a$, где $D_t = \partial_t + u_a \nabla_a$ – лагранжева временная производная. Таким образом, уравнение баланса импульса можно привести к виду

$$\rho D_t u_a = -\mathbf{n} \cdot \nabla_a \boldsymbol{\mu} - \nabla_b (\eta (\nabla_a u_b)^{Sym}). \quad (11)$$

Нестандартный выбор независимых переменных

Совокупность уравнений (4), (6), (8) является замкнутой системой из $2M + 3$ уравнений для $2M + 3$ неизвестных $\{n_i, \mu_i\}_{i=1\dots M}$, $\{u_a\}_{a=x,y,z}$. Обычно выражения для химических потенциалов (6) подставляются в уравнения баланса компонентов (4) и баланса импульса (8), в результате чего число уравнений сокращается до $M + 3$, но повышается их порядок.

Вопреки обычной схеме, будем рассматривать μ как независимые переменные, а n как зависимые переменные. Очевидно, что одни и те же значения μ могут иметь место в двух фазах с различными значениями n , если это соответствует условиям физико-химического равновесия. Значит, одних только значений μ недостаточно для однозначного нахождения n . Должно быть дополнительно задано значение хотя бы одной фазочувствительной переменной, которая реагирует на изменение фазового состояния, даже если не изменяются условия физико-химического равновесия.

Выберем $\xi = \kappa \cdot n$, где $\kappa = \{\sqrt{c_{ii}}\}_{i=1\dots M}$ в качестве такой фазочувствительной переменной. Тогда молярные плотности можно будет получить из μ и ξ неявным образом с помощью системы алгебраических уравнений

$$\begin{cases} \partial_n f_H(n) - \kappa \psi = \mu, \\ \kappa \cdot n = \xi, \end{cases} \quad (12)$$

где ψ – дополнительная зависимая переменная, которая балансирует число неизвестных с числом уравнений. Система (12) неявным образом определяет функциональные зависимости

$$\begin{cases} n = \hat{n}(\xi, \mu), \\ \psi = \hat{\psi}(\xi, \mu). \end{cases} \quad (13)$$

С учётом системы уравнений (13) уравнения (4) теперь можно рассматривать как уравнения для определения переменных ξ и μ

$$\partial_t \hat{n}(\xi, \mu) + \nabla_a (\hat{n}(\xi, \mu) u_a - \mathcal{D} \cdot \nabla_a \mu) = 0. \quad (14)$$

Помимо этого имеет место соотношение, следующее из (6) и (12):

$$\hat{\psi}(\xi, \mu) = \Delta \xi. \quad (15)$$

Таким образом, совокупность уравнений (14), (15), (11) можно рассматривать как новую замкнутую систему из $M + 4$ уравнений для $M + 4$ неизвестных $\{\mu_i\}_{i=1\dots M}$, ξ , $\{u_a\}_{a=x,y,z}$, эквивалентную системе (4), (6), (8).

Общее решение для равновесных конфигураций

Найдём равновесную конфигурацию многокомпонентной смеси, занимающей замкнутую область Ω , при этом

$$N = \int_{\Omega} n dv = const. \quad (16)$$

По условиям равновесия $\vec{u} = 0$ and $\mu = const.$ Таким образом, задача состоит в том, чтобы найти поле $\xi(\vec{x})$ и набор M сингулярных величин μ .

Заметим, что равновесное состояние характеризуется минимумом свободной энергии Гельмгольца, вычисляемой согласно выражению (1). Интеграл из выражения (FE) можно разбить на три части:

$$\mathcal{F} = \int_{\Omega_L} f dv + \int_{\Omega_V} f dv + \int_{\Omega_{IF}} f dv, \quad (17)$$

где Ω_L , Ω_V – области, занятые жидкой и паровой фазами, Ω_{IF} – зона интерфейса, где вещество находится в состоянии с промежуточными свойствами. Во всех практических случаях область Ω_{IF} несравнимо меньше по размерам, чем Ω_L или Ω_V , и составляющая $\int_{\Omega_{IF}} f dv$ даёт очень малый вклад в общий баланс энергии и слабо влияет на условия глобального термодинамического равновесия. В определенном смысле можно сравнить область Ω_{IF} с ртутным термометром, который, имея очень малую теплоёмкость, может только подстраиваться под температуру тела, с которым он приведен в контакт, практически не влияя на саму температуру.

Значит, при нахождении условий равновесия можно игнорировать наличие члена $\int_{\Omega_{IF}} f dv$ в выражении (17). В то же время в областях Ω_L и Ω_V имеют место однородные поля молярных плотностей со значениями n_L и n_V , соответствующие жидкости и пару, находящимся в физико-химическом равновесии. Значит, будет иметь место простое приближенное выражение

$$\mathcal{F} \approx V_L f_H(n_L) + V_V f_H(n_V) = \mathcal{F}_B, \quad (18)$$

где \mathcal{F}_B – «bulk energy», выражение для свободной энергии в равновесном состоянии в пренебрежении энергией интерфейса и тем, что в области интерфейса сосредоточено какое-то количество вещества, $V_P = \|\Omega_P\|$, $n_P = \frac{N_P}{V_P}$, $N_P = \int_{\Omega_P} n dv$, где $P = L$ или V . При этом считается, что весь объём смеси и все количества компонентов делятся между областями жидкости и пара $V_L + V_V = V$, $N_L + N_V = N$. На практике для того, чтобы найти величины $\{V_P, N_P\}_{P=L,V}$, можно воспользоваться алгоритмом «NVT-flash» (см. [15]).

Значения химических потенциалов, соответствующие равновесию, вычисляются как

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\partial}_n f_H(\mathbf{n}_P) \text{ для } P = L \text{ или } V. \quad (19)$$

Как только будут найдены значения химических потенциалов $\boldsymbol{\mu}$, поле фазочувствительной переменной $\xi(\vec{x})$ может быть найдено из нелинейного эллиптического уравнения (15).

Решение одномерной равновесной задачи и вычисление коэффициента межфазного натяжения

Рассмотрим равновесную бесконечную плоско-симметричную конфигурацию $\nabla_y = \nabla_z = 0$, $\nabla_x \neq 0$, в которой известны параметры парожидкостного равновесия $\boldsymbol{\mu}$. Уравнение (15) запишем в виде

$$\xi'' = \partial_\xi \Phi(\xi, \boldsymbol{\mu}), \quad (20)$$

где $\Phi(\xi, \boldsymbol{\mu}) = f_H(\hat{\mathbf{n}}(\xi, \boldsymbol{\mu})) - \boldsymbol{\mu} \cdot \hat{\mathbf{n}}(\xi, \boldsymbol{\mu}) + p_B(\boldsymbol{\mu})$, где $p_B(\boldsymbol{\mu})$ – значение давления парожидкостного равновесия, соответствующее данным значениям $\boldsymbol{\mu}$, штрих означает пространственную производную. Заметим, что $\partial_\xi \Phi = (\boldsymbol{\partial}_n f_H - \boldsymbol{\mu}) \cdot \partial_\xi \mathbf{n} = \boldsymbol{\psi} \mathbf{k} \cdot \partial_\xi \mathbf{n} = \psi$, поэтому уравнение (20) эквивалентно уравнению (15). Умножив уравнение (20) на ξ' и проинтегрировав один раз, получим

$$\frac{\xi'^2}{2} = \Phi(\xi, \boldsymbol{\mu}). \quad (21)$$

Решение уравнения (21) можно записать в неявной форме

$$x - x_* = \int_{\xi_V}^{\xi} \frac{d\tau}{\sqrt{2\Phi(\tau, \boldsymbol{\mu})}}, \quad (22)$$

где x_* выполняет роль произвольной константы интегрирования. Определив $\xi(x)$ из (22), можно найти профили мольных плотностей $\mathbf{n}(x)$ из соотношений (13).

Коэффициент межфазного натяжения определяется как [10-14]

$$\sigma(\boldsymbol{\mu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{c} \cdot \mathbf{n}' \cdot \mathbf{n}' dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \xi'^2 dx = \int_{\xi_V}^{\xi_L} \xi' d\xi = \int_{\xi_V}^{\xi_L} \sqrt{2\Phi(\xi, \boldsymbol{\mu})} d\xi, \quad (23)$$

Где $\xi_V(\boldsymbol{\mu})$ и $\xi_L(\boldsymbol{\mu})$ – значения величины ξ , соответствующие паровой и жидкой фазам, с другой стороны, они являются супремумом и инфинумом величины ξ при данных значениях $\boldsymbol{\mu}$.

Изменение параметров флюида от значений, соответствующих пару, до значений, соответствующих жидкости, происходит на характерном расстоянии

$$\lambda = \frac{(\xi_V - \xi_L)^2}{\sigma}, \quad (24)$$

что на практике соответствует масштабу нескольких нанометров, что всегда на несколько порядков меньше характерных размеров области Ω . Это значит, что даже если рассматривать задачу с конечными размерами (необязательно одномерную), то распределение параметров в окрестности интерфейса в нормальном направлении будет с большой точностью совпадать с решением рассмотренной выше задачи. Ниже приведен пример расчёта профиля парциальных массовых плотностей в зоне перехода из жидкости в пар в пятикомпонентной смеси (модели нефти) «80% мол CH_4 + 14% мол nC_4H_{10} + 4% мол nC_7H_{16} + 1.4% мол $\text{nC}_{10}\text{H}_{22}$ + 0.6% мол $\text{nC}_{14}\text{H}_{30}$ » при температуре 333 К и давлении 13.8 МПа.

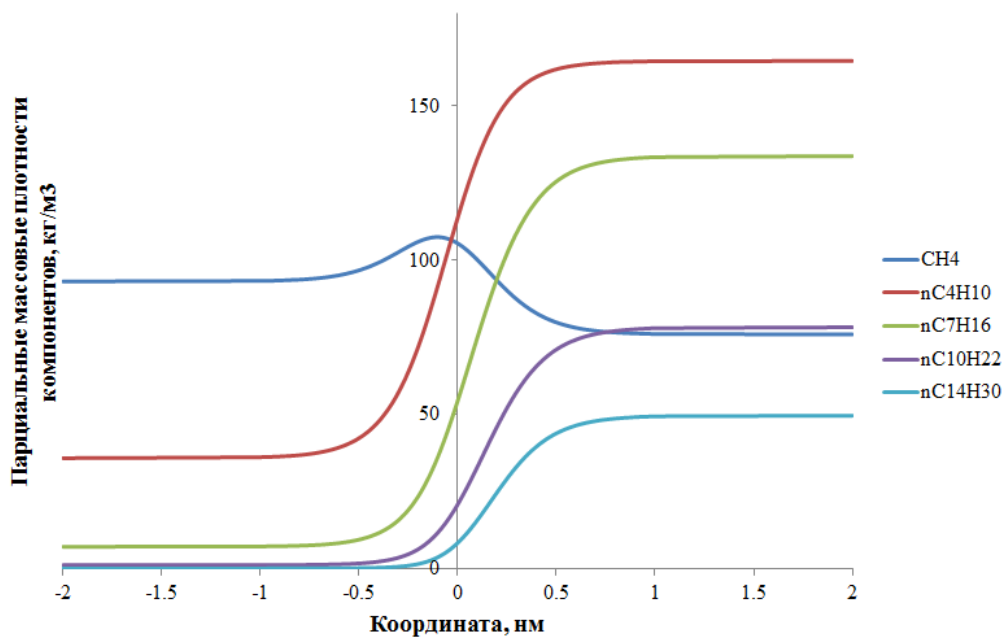


Рис. 1. Профили парциальных массовых плотностей компонентов пятикомпонентной смеси

Приводятся именно парциальные массовые плотности (а не мольные), для того чтобы значения плотностей легких и тяжелых компонентов выглядели сопоставимо. В данном примере расстояние, на котором парциальные массовые плотности меняются со значений, соответствующих пару, до значений, соответствующих жидкости, составляет приблизительно 1 – 1.5 нм.

Формальное определение фазовой переменной и избыточной энергии интерфейса

Определим фазовую переменную как нормированную фазочувствительную переменную

$$\phi = \frac{\xi - \xi_V(\boldsymbol{\mu})}{\xi_L(\boldsymbol{\mu}) - \xi_V(\boldsymbol{\mu})} \quad (25)$$

где $\xi_V(\boldsymbol{\mu})$ и $\xi_L(\boldsymbol{\mu})$ – инфимум и супремум ξ для данных значений $\boldsymbol{\mu}$. Данное определение будем применять к любым задачам, в т.ч. нестационарным. Очевидно, что $0 < \phi < 1$, причём значение $\phi = 0$ соответствует паровой фазе, а значение $\phi = 1$ соответствует жидкой фазе. Тогда молярные плотности можно вычислить из переменных $\phi, \boldsymbol{\mu}$ с помощью функциональных зависимостей

$$\begin{cases} \mathbf{n} = \bar{\mathbf{n}}(\phi, \boldsymbol{\mu}) \\ \psi = \bar{\psi}(\phi, \boldsymbol{\mu}) \end{cases} \text{ где } \begin{cases} \bar{\mathbf{n}}(\phi, \boldsymbol{\mu}) = \hat{\mathbf{n}}((1 - \phi)\xi_V + \phi\xi_L, \boldsymbol{\mu}) \\ \bar{\psi}(\phi, \boldsymbol{\mu}) = \hat{\psi}((1 - \phi)\xi_V + \phi\xi_L, \boldsymbol{\mu}) \end{cases} \quad (26)$$

Найдём избыточную энергию пространственного распределения фазового поля для равновесной конфигурации. В качестве базовой энергии (от которой отсчитывается избыточная) будем считать энергию \mathcal{F}_B из выражения (18), при этом представим её в виде

$$\mathcal{F}_B = \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{N} - p_B V = \int_{\Omega} (\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{n} - p_B) dv, \quad (27)$$

где мы учли то, что $p_B = \mathbf{n}_P \cdot \boldsymbol{\partial}_n f_H(\mathbf{n}_P) - f_H(\mathbf{n}_P)$. Тогда избыточная энергия интерфейса определяется как разность энергии (1) и базового значения (27)

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{IF} &= \int_{\Omega} \left(f_H(\mathbf{n}) + \frac{|\vec{\nabla}\xi|^2}{2} - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{n} + p_B \right) dv \\ &= \frac{\sigma}{\lambda} \int_{\Omega} \left(W(\phi, \boldsymbol{\mu}) + \lambda^2 \frac{|\vec{\nabla}\phi|^2}{2} \right) dv, \end{aligned} \quad (28)$$

где

$$W(\phi, \boldsymbol{\mu}) = \frac{\lambda}{\sigma} \Phi(\boldsymbol{\kappa} \cdot \bar{\mathbf{n}}(\phi, \boldsymbol{\mu}), \boldsymbol{\mu}) \quad (29)$$

– т.н. двухъямный потенциал (англ. – double-well potential) – безразмерная функция, характеризующая величину избыточной энергии промежуточных

фазовых состояний и имеющая характерный вид с двумя локальными минимумами в точках $\phi = 0$ и $\phi = 1$ (см. Рис. 2).

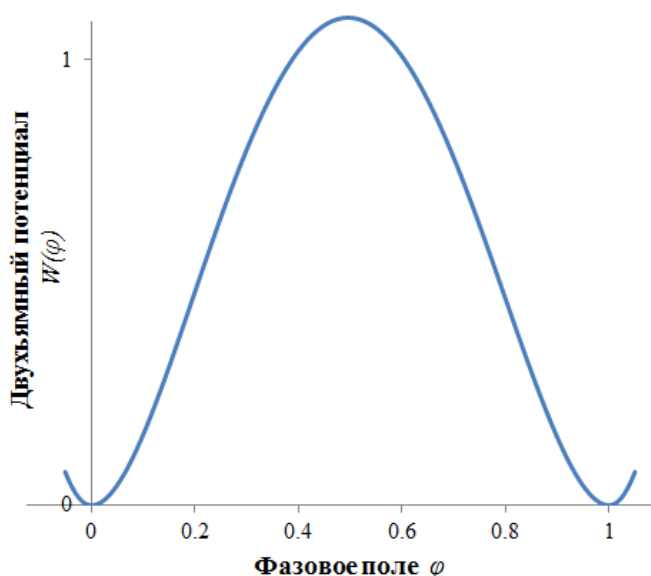


Рис. 2. График двухъямного потенциала для приведенной выше пятикомпонентной смеси

С помощью соотношения (28) можно дать формальное определение зоны интерфейса как области локализации энергии \mathcal{F}_{IF}

$$\Omega_{IF}: W(\phi, \mu) + \lambda^2 \frac{|\vec{\nabla}\phi|^2}{2} > \varepsilon, \quad (30)$$

где ε – некоторое пороговое значение.

Специфика описания локального фазового равновесия при наличии избыточной энергии интерфейса

Отметим специфику фазового равновесия при наличии избыточной энергии интерфейса по сравнению с упрощенной моделью, в рамках которой не учитывается эта энергия.

Во-первых, требуется расширить понятие фазы, которая теперь является не бинарным параметром со значениями «жидкость» и «пар» (или условно 0 и 1), а континуальным параметром с множеством значений, соответствующим промежуточным состояниям между паром и жидкостью. Соответственно, можно говорить не о равновесии двух фаз, а о равновесии континуума различных фаз.

Во-вторых, нужно учитывать наличие особой термодинамической силы, целью которой является минимизация избыточной энергии \mathcal{F}_{IF} , и то, что эта термодинамическая сила независима от термодинамических сил, вызванных отклонением от физико-химического равновесия.

Поскольку $\mathcal{F} = \mathcal{F}_B + \mathcal{F}_{IF}$, то и

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_B + \boldsymbol{\mu}_{IF} \quad (31)$$

будем объяснять выражение (31) следующим образом: $\boldsymbol{\mu}_B$ – поля химических потенциалов, описывающих локальное физико-химическое равновесие, $\boldsymbol{\mu}_{IF}$ – поля химических потенциалов, градиенты которых вызывает процессы, целью которых является минимизация \mathcal{F}_{IF} . При этом $\boldsymbol{\mu}_{IF}$ локализованы в Ω_{IF} и исчезают вне этой области.

Сделаем предположение (которое впоследствии докажем), что при вычислении мольных плотностей из значений $\phi, \boldsymbol{\mu}$ согласно (26) можно игнорировать наличие $\boldsymbol{\mu}_{IF}$, т.е.

$$\bar{n}(\phi, \boldsymbol{\mu}) = \bar{n}(\phi, \boldsymbol{\mu}_B), \quad (32)$$

иными словами, составляющая $\boldsymbol{\mu}_{IF}$ является латентной, когда речь заходит о вычислении полей мольных плотностей.

Заметим, что мольные плотности меняются гораздо сильнее при изменении фазового поля, чем при изменении локальных условий физико-химического равновесия. Или, точнее сказать, условия физико-химического равновесия не могут меняться в пространстве и времени так быстро, чтобы вызвать изменения мольных плотностей, сопоставимые с теми, что происходят при изменении фазового состояния. Формально это выражается соотношением

$$|\partial_\phi \bar{n}_i \vec{\nabla} \phi| \gg |\partial_\mu \bar{n}_i \cdot \vec{\nabla} \boldsymbol{\mu}_B| \text{ внутри } \Omega_{IF}. \quad (33)$$

Если бы $\boldsymbol{\mu}_B$ существенно изменялись на расстоянии порядка λ (на котором существенно изменяется ϕ), то это означало бы невероятно сильное отклонение от равновесия, которое на практике было бы крайне сложно создать. На расстоянии λ изменение $\boldsymbol{\mu}_B$ столь мало, что им можно пренебречь. А с точки зрения масштабов, на которых существенно меняются $\boldsymbol{\mu}_B$, изменение ϕ происходит столь быстро, что $\vec{\nabla} \phi$ выглядит как δ -функция, а сама ϕ – как кусочно-постоянная функция. Отталкиваясь от этих соображений, сформулируем два правила, которые неоднократно будем использовать в дальнейшем:

Правило 1: При рассмотрении процессов, локализованных внутри области интерфейса и связанных с присутствием избыточной энергии \mathcal{F}_{IF} , можно оперировать с $\boldsymbol{\mu}_B$ как с константами (как будто $\vec{\nabla} \boldsymbol{\mu}_B = 0$, $\partial_t \boldsymbol{\mu}_B = 0$ внутри Ω_{IF}).

Правило 2: Когда мы рассматриваем процессы, причиной которых является пространственное или временное изменение условий локального физико-химического равновесия ($\vec{\nabla} \boldsymbol{\mu}_B$ или $\partial_t \boldsymbol{\mu}_B$), то мы можем считать, что

$\phi(\vec{x}, t)$ ведет себя как кусочно-постоянная функция координат и времени со значениями 0 и 1.

Подставим $\mathbf{n} = \bar{\mathbf{n}}(\phi, \boldsymbol{\mu}_B)$ в выражение в (6) и применим Правило 1 (пренебрежём изменением $\boldsymbol{\mu}_B$ в области Ω_{IF}), тогда получим следующее выражение для химических потенциалов:

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_B + \kappa\epsilon(\partial_\phi W(\phi, \boldsymbol{\mu}_B) - \lambda^2 \Delta\phi), \quad (34)$$

где $\epsilon = \sigma^{1/2} \lambda^{-3/2}$. Заметим, что второе слагаемое с точностью до умножения на константу является вариационной производной избыточной энергии

$$\partial_\phi W(\phi, \boldsymbol{\mu}_B) - \lambda^2 \Delta\phi \sim \left(\frac{\delta \mathcal{F}_{IF}}{\delta \phi} \right)_{\boldsymbol{\mu}=\boldsymbol{\mu}_B}. \quad (35)$$

Очевидно, что градиент второго слагаемого из правой части (34) как раз и представляет собой термодинамическую силу, целью которой является минимизация \mathcal{F}_{IF} . Таким образом,

$$\boldsymbol{\mu}_{IF} = \kappa\epsilon(\partial_\phi W(\phi, \boldsymbol{\mu}_B) - \lambda^2 \Delta\phi). \quad (36)$$

Заметим, что величина $\boldsymbol{\mu}_{IF}$ полностью определяется полями ϕ и $\boldsymbol{\mu}_B$. Докажем теперь утверждение (32). Заметим, что $\boldsymbol{\mu}_{IF} = \kappa\vartheta$, а решение системы (12) обладает свойством

$$\begin{cases} \hat{\mathbf{n}}(\xi, \boldsymbol{\mu}_B + \kappa\vartheta) = \hat{\mathbf{n}}(\xi, \boldsymbol{\mu}_B) \\ \hat{\psi}(\xi, \boldsymbol{\mu}_B + \kappa\vartheta) = \hat{\psi}(\xi, \boldsymbol{\mu}_B) - \vartheta \end{cases} \quad (37)$$

при произвольном ϑ . Поскольку $\boldsymbol{\kappa} \cdot \hat{\mathbf{n}}(\xi, \boldsymbol{\mu}_B + \kappa\vartheta) = \boldsymbol{\kappa} \cdot \hat{\mathbf{n}}(\xi, \boldsymbol{\mu}_B)$, то и супремумы и инфимумы возможных значений $\boldsymbol{\kappa} \cdot \hat{\mathbf{n}}(\xi, \boldsymbol{\mu}_B + \kappa\vartheta)$ и $\boldsymbol{\kappa} \cdot \hat{\mathbf{n}}(\xi, \boldsymbol{\mu}_B)$ при данном $\boldsymbol{\mu}_B$ и произвольном ϑ совпадают. Значит, $\xi_V(\boldsymbol{\mu}_B + \kappa\vartheta) = \xi_V(\boldsymbol{\mu}_B)$, $\xi_L(\boldsymbol{\mu}_B + \kappa\vartheta) = \xi_L(\boldsymbol{\mu}_B)$. Следовательно,

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{n}}(\phi, \boldsymbol{\mu}_B + \kappa\vartheta) &= \hat{\mathbf{n}}((1 - \phi)\xi_V(\boldsymbol{\mu}_B + \boldsymbol{\mu}_{IF}) + \phi\xi_L(\boldsymbol{\mu}_B + \boldsymbol{\mu}_{IF}), \boldsymbol{\mu}_B + \boldsymbol{\mu}_{IF}) \\ &= \hat{\mathbf{n}}((1 - \phi)\xi_V(\boldsymbol{\mu}_B) + \phi\xi_L(\boldsymbol{\mu}_B), \boldsymbol{\mu}_B) = \bar{\mathbf{n}}(\phi, \boldsymbol{\mu}_B). \end{aligned} \quad (38)$$

Таким образом, равенство (32) доказано. Дадим физическую интерпретацию равенству (32). Промежуточные фазовые состояния, локализованные в области Ω_{IF} , должны пребывать в физико-химическом равновесии между собой и с паром и жидкостью на границе Ω_{IF} (противное означало бы невероятно сильные градиенты параметров физико-химического равновесия). Но допускаются отклонения от равновесия, заключающиеся в

пространственной перестановке фазовых состояний, нарушающих условие $\mathcal{F}_{IF} = \min$, но без наращивания физико-химического равновесия.

Уравнения динамики фазового поля и баланса импульса

Из уравнений баланса количеств компонентов (4) следует уравнение

$$\partial_t \xi + \nabla_a (\xi u_a - \mathcal{D} \cdot \mathbf{k} \cdot \nabla_a \mu) = 0, \quad (38)$$

которое получается «скалярным умножением» (ComVal) на \mathbf{k} . Нас интересует область Ω_{IF} , где самые существенные изменения ξ происходят благодаря изменению ϕ , но не μ_B . Рассмотрим комплекс « $-\nabla_a (\mathcal{D} \cdot \mathbf{k} \cdot \nabla_a \mu)$ ». С учётом (34) и согласно Правилу 1:

$$\begin{aligned} \nabla_a (\mathcal{D} \cdot \mathbf{k} \cdot \nabla_a \mu) \\ \approx \epsilon_B \nabla_a \left(\mathcal{D} \cdot \mathbf{k} \cdot \nabla_a (\partial_\phi W(\phi, \mu_B) - \lambda^2 \Delta \phi) \right) \text{ внутри } \Omega_{IF}. \end{aligned} \quad (39)$$

Рассмотрим комплекс « $\partial_t \xi + \nabla_a (\xi u_a)$ »:

$$\partial_t \xi + \nabla_a (\xi u_a) = D_t \xi + \xi (\nabla_a u_a). \quad (40)$$

Дивергенция скорости $\nabla_a u_a$ количественно характеризует эффект сжатия или расширения флюида в результате изменения условий локального физико-химического равновесия. Значит, $\nabla_a u_a$ должна быть пропорциональна величинам $\partial_t \mu_B$ и ею можно пренебречь внутри Ω_{IF} согласно Правилу 1. Тогда

$$D_t \xi + \xi (\nabla_a u_a) \simeq D_t \xi \text{ внутри } \Omega_{IF}. \quad (41)$$

Равенство (part3) отнюдь не означает, что можно в принципе пренебречь сжимаемостью, но означает, что в области Ω_{IF} происходят гораздо более интенсивные процессы, влияющие на величину ξ , чем эффект сжимаемости. Поскольку $\xi = (1 - \phi)\xi_V(\mu_B) + \phi\xi_L(\mu_B)$, то

$$D_t \xi \approx (\xi_L(\mu_B) - \xi_V(\mu_B)) D_t \phi \text{ внутри } \Omega_{IF}. \quad (42)$$

Собирая все члены уравнения (38) после преобразований, получим уравнение Кана-Хилларда особого вида для фазового поля

$$D_t \phi - \nabla_a \left(\mathcal{M} \nabla_a (\partial_\phi W(\phi, \mu_B) - \lambda^2 \Delta \phi) \right) = 0, \quad (43)$$

где $\mathcal{M} = \frac{1}{\sigma \lambda} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M D_{ij} c_{ij}$ – коэффициент подвижности, в уточнении «внутри Ω_{IF} » уже нет необходимости, поскольку изменение фазового поля ϕ как раз и происходит только внутри зоны интерфейса.

Уравнение (43) отличается от часто используемого (см. [17,18]) уравнения Кана-Хилларда с потенциалом Гинзбурга-Ландау ($\sim \phi^2(1-\phi)^2$) тем, что двухямный потенциал в (43) не фиксирован, но зависит от локального значения μ_B , как и параметры λ_B и \mathcal{M} . При этом $W(\phi, \mu_B)$ сохраняет характерный вид с двумя минимумами в точках $\phi = 0$ и $\phi = 1$ до тех пор, пока двухфазная смесь находится в субкритическом состоянии.

Запишем выражение для дивергенции тензора упругих напряжений с учётом (34):

$$\nabla_b \Pi_{ab} = \mathbf{n} \cdot \nabla_a \boldsymbol{\mu} = \epsilon \mathbf{k} \cdot \mathbf{n} \nabla_a (\partial_\phi W(\phi, \mu_B) - \lambda^2 \Delta \phi) + \mathbf{n} \cdot \nabla_a \mu_B. \quad (44)$$

Первое слагаемое в правой части (44) можно преобразовать следующим образом:

$$\epsilon \mathbf{k} \cdot \mathbf{n} \nabla_a (\partial_\phi W(\phi, \mu_B) - \lambda^2 \Delta \phi) = \frac{\sigma}{\lambda} \tilde{\phi} \nabla_a (\partial_\phi W(\phi, \mu_B) - \lambda^2 \Delta \phi), \quad (45)$$

где $\tilde{\phi} = \phi + \gamma$ где $\gamma = \frac{\xi_V(\mu_B)}{(\xi_L(\mu_B) - \xi_V(\mu_B))}$, этому члену можно также придать более характерную для гидродинамических моделей форму $\frac{\sigma}{\lambda} \tilde{\phi} \nabla_a (\partial_{\tilde{\phi}} \tilde{W}(\tilde{\phi}, \mu_B) - \lambda^2 \Delta \tilde{\phi})$, переопределив двухямный потенциал как $\tilde{W}(\tilde{\phi}, \mu_B) = W(\tilde{\phi} - \gamma, \mu_B)$ и применив Правило 1 (для того чтобы внести $\gamma(\mu_B)$ под оператор Δ).

Второе слагаемое в правой части (44) представляет собой силу, обусловленную изменением параметров физико-химического равновесия, значит, к ней применимо Правило 2. При рассмотрении « $\mathbf{n} \cdot \nabla_a \mu_B$ » фазовое поле ϕ можно считать кусочно-постоянным со значениями 0 и 1. Тогда и поля мольных плотностей можно считать кусочно-постоянными

$$\text{вне } \Omega_{IF}: \mathbf{n} = \begin{cases} \mathbf{n}_V(\mu_B) & \text{если } \phi = 0, \\ \mathbf{n}_L(\mu_B) & \text{если } \phi = 1, \end{cases} \quad (46)$$

но

$$\mathbf{n}_P(\mu_B) \cdot \vec{\nabla} \mu_B = \vec{\nabla} p_B(\mu_B), \quad \text{где } P = V \text{ или } L. \quad (47)$$

Таким образом, можно считать, что

$$\mathbf{n} \cdot \nabla_a \mu_B \simeq \vec{\nabla} p_B(\mu_B), \quad (48)$$

где знак « \simeq » означает асимптотическое равенство в приближении, когда $\phi(\vec{x}, t)$ считается кусочно-постоянной. Уравнение баланса импульса принимает вид

$$\rho D_t u_a = -\frac{\sigma}{\lambda} \tilde{\phi} \nabla_a (\partial_\phi W(\phi, \mu_B) - \lambda^2 \Delta \phi) - \nabla_a p_B - \nabla_b (\eta (\nabla_a u_b)^{Sym}). \quad (49)$$

Система уравнений (43) и (49) не является замкнутой, поскольку в ней присутствуют пока неизвестные величины μ_B и они выступают в двух разных ролях:

- 1) как внешние параметры, характеризующие условия физико-химического равновесия,
- 2) как термодинамическая сила (причина движения).

Случай квазистатического изменения условий физико-химического равновесия

Рассмотрим случай, когда многокомпонентная смесь как термодинамическая система близка к состоянию глобального физико-химического равновесия, условия которого изменяются во времени квазистатическим образом. Квазистатическое изменение означает, что условия равновесия меняются гораздо медленнее, чем происходит релаксация возмущений равновесия. Таким образом, отклонение системы от равновесия в любой момент времени очень мало, а поля химических потенциалов $\mu_B(\vec{x}, t)$ в области Ω близки к постоянным в пространстве фоновым значениям

$$\mu_B(\vec{x}, t) \approx \mu_B^0(t) = \mu_B^{eq}(N, V, T). \quad (50)$$

При этом фоновые значения соответствуют физико-химическому равновесию смеси с количеством компонентов $N(t) = \int_{\Omega} n(\vec{x}, t) dv$, в данном объёме при данной температуре.

Без большого ущерба для точности в системе уравнений (43) и (49) поля $\mu_B(\vec{x}, t)$ могут быть заменены на медленно изменяющиеся фоновые значения $\mu_B^0(t)$, кроме члена « $\vec{\nabla} p_B(\mu_B)$ » в уравнении баланса импульса (49), т.к. там $\vec{\nabla} \mu_B$ выступают в роли термодинамической силы. Допустим, что мы заменили набор термодинамических переменных μ_B каким-либо эквивалентным набором, содержащим в качестве одной из переменных давление $p_B(\mu_B)$. Тогда в системе уравнений (43) и (49) будут присутствовать только одна полевая термодинамическая переменная $p_B(\vec{x}, t)$ и набор сингулярных фоновых значений $\mu_B^0(t)$. Уравнение баланса импульса тогда примет вид

$$\rho D_t u_a = -\frac{\sigma}{\lambda} \tilde{\phi} \nabla_a (\partial_{\phi} W(\phi, \mu_B^0) - \lambda^2 \Delta \phi) - \nabla_a p_B - \nabla_b (\eta (\nabla_a u_b)^{sym}), \quad (51)$$

где p_B выступает в качестве новой независимой переменной.

Необходимо дополнительное уравнение, которое сбалансирует число переменных (ϕ, \vec{u}, p_B – всего пять) с числом уравнений в системе (43) и (49). Обычно в качестве такого уравнения выступает уравнение неразрывности, поэтому найдём выражение для дивергенции скорости $\nabla_a u_a$ в условиях квазистатического процесса.

Дивергенция скорости $\nabla_a u_a$ по физическому смыслу является локальной интенсивностью сжатия или расширения флюида. В условия квазистатического процесса физические свойства фаз очень мало изменяются внутри своих

объёмов (Ω_V и Ω_L), и можно считать, что каждая фаза равномерно сжимается внутри своего объёма, и искать выражение для $\nabla_a u_a$ в виде

$$\nabla_a u_a = \omega_L \phi_L + \omega_V \phi_V, \quad (52)$$

где $\phi_L = \phi$, $\phi_V = 1 - \phi$, ω_L и ω_V – скорость относительного расширения/сжатия жидкой и паровой фазы соответственно. Выведем соотношения для скоростей относительного расширения/сжатия фаз исходя из интегрального баланса объёмов фаз внутри области Ω . Поскольку речь идёт о процессе, причиной которого является временное изменение условий физико-химического равновесия, в выкладках мы вправе пользоваться Правилем 2. Рассмотрим тождество

$$\int_{\Omega} \partial_t \phi_P dv = \int_{\partial\Omega} \phi_P u_n ds + \int_{\Omega} \phi_P (\nabla_a u_a) dv + \int_{\Omega} D_t \phi_P dv. \quad (53)$$

Преобразуем интеграл $\int_{\Omega} D_t \phi_P dv$, с учётом того что $D_t \phi_P$ главным образом сосредоточено в области Ω_{IF} , область интегрирования можно сократить:

$$\int_{\Omega} D_t \phi_P dv \approx \int_{\Omega_{IF}} D_t \phi_P dv. \quad (54)$$

Согласно уравнению (43)

$$\int_{\Omega_{IF}} D_t \phi_P dv = \pm \int_{\partial\Omega_{IF}} \mathcal{M} \nabla_n (\partial_{\phi} W - \lambda^2 \Delta \phi) ds \quad \text{для } P = L \text{ или } V. \quad (55)$$

Граница зоны интерфейса состоит из двух частей: $\partial\Omega_{IF} = \partial\Omega_{IF}^{crit} \cup \partial\Omega_{IF}^{ext}$, где $\partial\Omega_{IF}^{crit}$ – поверхность, на которой перестаёт выполняться критерий (30), $\partial\Omega_{IF}^{ext}$ – поверхность соприкосновения области Ω_{IF} с внешней границей $\partial\Omega$. На части $\partial\Omega_{IF}^{crit}$ фазовый поток $\mathcal{M} \nabla_n (\partial_{\phi} W - \lambda_B^2 \Delta \phi)$ является малой величиной порядка ε , т.е. фактически обнуляется. Площадь поверхности $\partial\Omega_{IF}^{ext}$ стремится к нулю, если считать фазовое поле кусочно-постоянным согласно Правилу 2. Таким образом, членом $\int_{\Omega} D_t \phi_P dv$ можно пренебречь по сравнению с другими членами уравнения (53), и имеет место соотношение

$$\int_{\Omega} \partial_t \phi_P dv \approx \int_{\partial\Omega} \phi_P u_n ds + \int_{\Omega} \phi_P (\nabla_a u_a) dv \quad \text{для } P = L \text{ или } V. \quad (56)$$

Также в силу Правил 2 должны иметь место соотношения

$$\int_{\Omega} \partial_t \phi_P dv \approx \dot{V}_P(N, V, T), \quad (57)$$

$$\int_{\Omega} \phi_P (\nabla_a u_a) dv \simeq \omega_P V_P (N, V, T), \quad (58)$$

где « \cdot » означает производную по времени.

Таким образом, объединяя (52), (53), (57), (58) и с учётом того, что $\int_{\Omega} D_t \phi dv \simeq 0$, получим:

$$\omega_P = \frac{\dot{V}_P - Q_P}{V_P}, \quad (59)$$

где $Q_P = \int_{\partial\Omega} \phi_P u_n ds$ – объёмный расход данной фазы через границу рассматриваемой области, член $\dot{V}_P - Q_P$ является, с некоторой точки зрения, глобальным аналогом «субстанциальной» временной производной объёма фазы, т.к. при этом исключается эффект притока фазы через границу области, но остаётся эффект изменения объёма фаз в результате изменения условий физико-химического равновесия.

Для того чтобы окончательно замкнуть гидро-термодинамическую модель двухфазного многокомпонентного течения в случае квазистатического изменения условий физико-химического равновесия, требуется найти временные функции $N(t)$, которые используются в соотношениях (50) и (59). Из уравнений баланса количеств компонентов (4) следуют соотношения

$$\dot{N} = \int_{\partial\Omega} (n u_n - \mathcal{D} \cdot \nabla_n \mu) ds, \quad (60)$$

из которых можно найти изменение во времени $N(t)$. Однако для того, чтобы воспользоваться соотношениями (60), требуется задать граничные условия для базового набора переменных \mathbf{n}, μ, \vec{u} , не оптимизированного с учётом специфики задачи.

Случай медленного и гладкого изменения условий физико-химического равновесия

Рассмотрим класс задач, аналогичный тому, что рассматривался в предыдущем разделе, но с более слабыми допущениями. Допустим, что область Ω можно разделить на подобласти $\{\Omega^\alpha\}_{\alpha=1\dots\Gamma}$ с объёмами $\|\Omega^\alpha\| = V^\alpha$ и количествами компонентов $N^\alpha(t) = \int_{\Omega^\alpha} \mathbf{n}(\vec{x}, t) dv$ таким образом, чтобы в каждой области имело место физико-химическое равновесие и химические потенциалы мало отличались бы от локальных (для данной подобласти) фоновых значений

$$\mu_B(\vec{x}, t) \approx \mu_B^\alpha(t) = \mu_B^{eq}(N^\alpha, V, T) \quad \text{внутри } \Omega^\alpha. \quad (61)$$

Данное предположение соответствует гипотезе локального термодинамического равновесия, когда «элементарные» системы, на которые

разделена исходная система, имеют размеры много больше λ , но много меньше внешнего размера всей системы.

Исходя из (61) можно определить кусочно-постоянные фоновые условия физико-химического равновесия. Однако кусочно-постоянный характер фоновых полей прямо противоречит гипотезе локального равновесия, из которой следует, что в системе могут иметь место только относительно умеренные градиенты параметров локального равновесия. Если просто подставить в уравнения (43) и (49) вместо полей $\mu_B(\vec{x}, t)$ какие-либо кусочно-постоянные функции, это может привести к возникновению нефизических термодинамических сил в виде δ -функций. Поэтому допустим, что с помощью методов интерполяции возможно построить сглаженные фоновые поля величин μ_B :

$$\mu_B^S(\vec{x}, t) = \sum_{\alpha=1}^{\Gamma} \mu_B^\alpha(t) S^\alpha(\vec{x}), \quad (62)$$

где $\{S^\alpha(\vec{x})\}^{\alpha=1\dots\Gamma}$ – некоторый набор гладких функций формы. Сглаженные поля $\mu_B^S(\vec{x}, t)$ с хорошей точностью характеризуют условия физико-химического равновесия и являются непрерывными функциями, поэтому можно заменить $\mu_B(\vec{x}, t)$ на $\mu_B^S(\vec{x}, t)$ в уравнениях (43) и (49) везде, кроме члена $\vec{\nabla} p_B$.

Что касается уравнения неразрывности, то оно будет иметь вид, аналогичный (52), но со сглаживанием

$$\nabla_a u_a = \sum_{\alpha=1}^{\Gamma} (\phi_L \omega_L^\alpha + \phi_V \omega_V^\alpha) S^\alpha, \quad (63)$$

где ω_L^α и ω_V^α вычисляются аналогичным способом, как и в случае квазистатического изменения условий физико-химического равновесия во всей области Ω .

Для того чтобы замкнуть гидро-термодинамическую модель двухфазного многокомпонентного течения в случае медленного и гладкого изменения условий физико-химического равновесия, требуется определить временные функции $\{N^\alpha(t)\}^{\alpha=1\dots\Gamma}$.

Изменение количества вещества в области Ω^α можно найти как

$$\dot{N}^\alpha = \mathcal{E}^\alpha + \sum_{\beta} \mathcal{J}^{\alpha\beta}, \quad (64)$$

где $\mathcal{J}^{\alpha\beta}$ – внутренние перетоки компонентов между подобластями Ω^α и Ω^β (если они граничат между собой), \mathcal{E}^α – перетоки компонентов через внешнюю границу области Ω^α .

$$\mathcal{E}^\alpha = \int_{(\partial\Omega)^\alpha} (\mathbf{n}u_n - \mathcal{D} \cdot \nabla_n \boldsymbol{\mu}) ds, \quad (65)$$

где $(\partial\Omega)^\alpha$ – участок внешней границы области Ω , принадлежащий также подобласти Ω^α . Для вычисления интегралов \mathcal{E}^α потребуются граничные условия для набора переменных $\mathbf{n}, \boldsymbol{\mu}, \vec{u}$. Что касается вычисления внутренних перетоков, то в рамках данного приближения представляется уместным применять выражение

$$\mathcal{J}^{\alpha\beta} = \int_{\partial\Omega^{\alpha\beta}} (\mathbf{n}u_n - \mathcal{D} \cdot \nabla_n \boldsymbol{\mu}) ds \approx \int_{\partial\Omega^{\alpha\beta}} (\bar{\mathbf{n}}(\phi, \boldsymbol{\mu}_B^S)u_n - \mathcal{D} \cdot \nabla_n \boldsymbol{\mu}_B^S) ds. \quad (66)$$

Выражение для плотности свободной энергии Гельмгольца смеси углеводородов

Для термодинамического моделирования смесей углеводородов применяются кубические уравнения состояния, которые позволяют рассчитывать параметры паро-жидкостного равновесия нефти и газа. Наиболее распространенными из применяемых на практике кубических уравнений состояния являются двухпараметрические уравнения состояния Пенга-Робинсона и Соаве-Редлиха-Квонга [16]. Оба этих уравнения можно свести к обобщенной форме

$$p(\mathbf{n}, T) = \frac{RTn_m}{1 - \mathbf{b} \cdot \mathbf{n}} - \frac{\mathcal{A} \cdot \mathbf{n} \cdot \mathbf{n}}{(1 + m_1 \mathbf{b} \cdot \mathbf{n})(1 + m_2 \mathbf{b} \cdot \mathbf{n})}, \quad (67)$$

где $n_m = \sum_{i=1}^M n_i$ – мольная плотность смеси, \mathcal{A} – матрица с элементами $a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$, где a_i – параметры, характеризующие силы притяжения молекул в чистом веществе из молекул сорта i , k_{ij} – коэффициенты парного взаимодействия двух данных сортов молекул, b_i – параметры, характеризующие исключенный объем молекул сорта i . Параметры m_1 и m_2 определяют тип уравнения состояния: для уравнения Пенга-Робинсона $m_1 = 1 - \sqrt{2}$, $m_2 = 1 + \sqrt{2}$; для уравнения Соаве-Редлиха-Квонга $m_1 = 0$, $m_2 = 1$. Коэффициенты a_i и b_i зависят от критических параметров данного компонента, ацентрического фактора типа уравнения состояния, кроме того, a_i зависят от температуры.

Функции давления и плотности свободной энергии Гельмгольца $f_B(\mathbf{n})$ при условии $T = const$ связаны соотношением

$$p(\mathbf{n}) = -f_H(\mathbf{n}) + \mathbf{n} \cdot \partial_n f_H(\mathbf{n}). \quad (68)$$

Выражение для $f_H(\mathbf{n})$ должно удовлетворять (68) с учётом (67). Таким выражением является

$$f_H(\mathbf{n}) = f_H^{IGM}(\mathbf{n}) - n_m RT \ln(1 - \mathbf{b} \cdot \mathbf{n}) + \frac{\mathcal{A} \cdot \mathbf{n} \cdot \mathbf{n}}{(m_2 - m_1) \mathbf{b} \cdot \mathbf{n}} \ln \left(\frac{1 + m_1 \mathbf{b} \cdot \mathbf{n}}{1 + m_2 \mathbf{b} \cdot \mathbf{n}} \right), \quad (69)$$

где

$$f_H^{IGM}(\mathbf{n}) = RT \sum_{i=1}^M n_i (\ln n_i - 1) \quad (70)$$

– плотность свободной энергии в смеси идеальных газов. Выражение (69) не единственное удовлетворяющее условиям (68) и (67), к нему можно прибавить произвольную однородную функцию первой степени величин \mathbf{n} , и оно по-прежнему будет удовлетворять этим условиям.

Библиографический список

1. D.M. Anderson, G.B. McFadden, A.A. Wheeler. Diffuse-Interface Methods in Fluid Mechanics // Annu. Rev. Fluid Mech. 1998. V. 30, p. 139–165.
2. J.W. Cahn, J. E. Hilliard. Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy // J. Chem. Phys. 1958. V. 28, p. 258–267.
3. J.W. Cahn, J.E. Hilliard. Free Energy of a Nonuniform System. II. Thermodynamic Basis // J. Chem. Phys. 1959. V. 30, p. 1121–1124.
4. B.S. Carey, L.E. Scriven, H.T. Davis. Semiempirical Theory of Surface Tension of Binary Systems // AIChE Journal 1980. V. 26, N. 5, p.705.
5. J. Kou, S. Sun. Multi-scale diffuse interface modeling of multi-component two-phase flow with partial miscibility // Journal of Computational Physics 318 (2016), p. 349–372.
6. J. Kou, S. Sun. Thermodynamically Consistent Modeling and Simulation of Multi-Component Two-Phase Flow Model with Partial Miscibility // arXiv:1611.08622v1 [math.NA], 2016.
7. J. Kou, S. Sun. Entropy Stable Modeling of Non-Isothermal Multi-Component Diffuse-Interface Two-Phase Flows with Realistic Equations of State // arXiv:1802.09020v1 [math.NA], 2018.
8. Демьянов А.Ю., Динариев О.Ю., Евсеев Н.В. Основы Метода функционала плотности в гидродинамике. Физматлит, Москва, 2009.
9. F.Y. Demianov, O.Y. Dinariev, N.V. Evseev. Introduction to the density functional method in hydrodynamics. Fizmatlit, Moscow, 2014.

10. C. Miqueu, B. Mendiboure, A. Graciaa, J. Lachaise. Modeling of the surface tension of multicomponent mixtures with the gradient theory of fluid interfaces // *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44 (9) (2005) p.3321–3329.
11. B. Breure, C.J. Peters. Modeling of the surface tension of pure components and mixtures using the density gradient theory combined with a theoretically derived influence parameter correlation // *Fluid Phase Equilibria* 334 (2012) p. 189–196.
12. J. Kou, S. Sun. An adaptive finite element method for simulating surface tension with the gradient theory of fluid interfaces // *Journal of Computational and Applied Mathematics* 255 (2014) p. 593–604.
13. Y.-X. Zuo, E.H. Stenby. Calculation of interfacial tensions with gradient theory // *Fluid Phase Equilibria* 132 (1997) p.139-158.
14. J. Kou, S. Sun, X. Wang. Efficient numerical methods for simulating surface tension of multicomponent mixtures with the gradient theory of fluid interfaces // *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 292 (2015) p. 92–106.
15. J. Mikyska, A. Firoozabadi, A new thermodynamic function for phase-splitting at constant temperature, moles and volume // *AIChE Journal*, (Vol. 57, No. 7) Page 1897-1904, 2011.
16. Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа. Москва: Грааль, 2002.
17. D. Lee, J.-Y. Huh, D. Jeong, J. Shin, A. Yun, J. Kim. Physical, mathematical, and numerical derivations of the Cahn–Hilliard equation // *Computational Materials Science* 81 (2014) p. 216–225.
18. W. Villanueva, G. Amberg. Some generic capillary-driven flows // *International Journal of Multiphase Flow* 32 (2006) p. 1072–1086.