

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОДИФФУЗИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПРИРОДНЫХ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ГАЗОВ ОТ ДАВЛЕНИЯ

*В.Р. Белалов, А.Ф. Богатырев
(Филиал ФГБОУ ВПО «НИУ «МЭИ» в г. Смоленске)*

Теплофизические свойства сжатых газов при различных температурах необходимы при проектировании и расчетах систем охлаждения газа, процессов сжижения и регазификации в испарительных и теплообменных аппаратах. Большинство этих процессов протекают в неизотермических условиях, когда наряду с диффузией имеет место и термодиффузия. Для учета этих явлений необходимы надежные методы расчета характеристик данных процессов в широком диапазоне термодинамических параметров.

Ранее в работах [1, 2] в рамках элементарной кинетической теории авторами было получено уравнение переноса массы для плотных газовых систем в следующем виде:

$$\bar{G}_i^P = n_i^P w_x - \frac{1}{3} \bar{u}_i^P \bar{\lambda}_i^P \partial n_i^P / \partial x + \frac{1}{3} n_i^P \bar{u}_i^P (\bar{\lambda}_i^P - \bar{\lambda}_i^P / 2) \partial \ln(TZ_i) / \partial x, \quad (1)$$

где $\bar{\lambda}_i^P = 1 / \frac{\pi P}{P_0} \sum_{j=1}^n (1 - F_{ij} w_{ij}) \frac{n_j^0}{Z_i} \sigma_{ij}^2 \sqrt{1 + \frac{m_i^P}{m_j^P}}$; $\bar{u}_i^P = \sqrt{8RTZ_i} / \pi \mu_i$;

$Z_i = P v_i / RT$ – коэффициент сжимаемости, P – давление; v_i – удельный объем; T – температура; $m_i^P = m_i / Z_i$ фиктивная масса молекулы; m_i – масса молекулы; $n_i^P = n_i Z_i$ – фиктивная числовая плотность; n_i – числовая плотность молекул в разреженном газе; w_{ij} – персистенция скоростей [1, 3]; $\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2$ – эффективный диаметр (величина σ_{ii} и σ_{jj} для любого потенциала межмолекулярного взаимодействия может быть найдена из условия равенства нулю кинетической энергии молекулы, создающей поле, т.е. $E_K = \varphi(\tau) \cdot [4]$); F_{ij} – численный множитель для переноса тепловой скорости, равный единице в случае переноса молекул; $F_{ij} = m_i / (m_i + m_j)$ [5].

Используя методику, описанную в работах [1, 6], получим соответствующее выражение для вычисления термодиффузионного разделения в плотных газах.

Согласно работам [5, 6] для разреженных газов отношение длины свободного пробега для тепловой скорости к длине свободного пробега для переноса молекул можно записать в следующем виде:

$$a = \bar{\lambda}'_{ij} / \bar{\lambda}_{ij} = \frac{C_i + C_j A_{ij}^T}{C_i + C_j A_{ij}}, \quad (2)$$

где $A_{ij}^T = \left(\frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2\sigma_{ii}} \right) \sqrt{\frac{m_i + m_j}{2m_j}} \frac{1 - F_{ij}\omega_{ij}}{1 - F_{ii}\omega_{ii}}$; C_i – относительная числовая концентрация; остальные обозначения такие же, как в выражении (1).

Выражения для A_{ij} отличается от выражения A_{ij}^T только тем, что в нем численные множители F_{ii} и F_{ij} равны единице.

Аналогично, используя выражение для длины свободного пробега согласно (1), можно записать следующее соотношение для отношения длины свободного пробега при давлении P :

$$a^P = \frac{\bar{\lambda}'_{ij}{}^P}{\bar{\lambda}_{ij}{}^P} = \frac{C_i^V Z_j + C_j^V Z_i A_{ij}^T}{C_i^V Z_j + C_j^V Z_i A_{ij}}, \quad (3)$$

где C_i^V и C_j^V – относительные объемные концентрации компонентов i и j . Числовая и объемная концентрация связаны между собой следующим соотношением:

$$C_i = \frac{C_i^V Z_j}{C_i^V Z_j + C_j^V Z_i}. \quad (4)$$

С учетом (4) уравнения (2) и (3) для отношения длины свободного пробега в плотных газах и разреженных газах совпадают между собой: $a = a^P$. Тогда из уравнения (1), проводя последовательно все преобразования, как это сделано в работах [7, 8], получим:

$$\Delta C_1^V = C_1^V C_2^V \left(1 - \frac{a}{2} \right) \frac{\sqrt{m_2 Z_1} \Delta \ln(TZ_1) - \sqrt{m_1 Z_2} \Delta \ln(TZ_2)}{C_1^V \sqrt{m_1 Z_2} + C_2^V \sqrt{m_2 Z_1}}. \quad (5)$$

Уравнение (5) после интегрирования по температуре и концентрации может быть использовано для вычисления термодиффузионного разделения в плотных газах.

Учитывая сложность вычисления ΔC непосредственно по (5), на ее основе была предложена следующая эмпирическая формула [9, 10]:

$$\Delta C_1 = \frac{\Delta \tilde{N}_1^{T_1} V_1 T_2 Z^{T_1} + \Delta C_1^{T_2} V_2 T_1 Z^{T_2}}{V_1 T_2 Z^{T_1} + V_2 T_1 Z^{T_2}}, \quad (6)$$

$$\Delta C_1^{T_i} = \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) C_1^{VT_i} C_2^{VT_i} \frac{\sqrt{m_2 Z_1^{T_i}} - \sqrt{m_1 Z_2^{T_i}}}{\sqrt{m_1 Z_2^{T_i} C_1^{VT_i}} + \sqrt{m_2 Z_1^{T_i} C_2^{VT_i}}} \ln \frac{T_2 \bar{Z}^{T_2}}{T_1 \bar{Z}^{T_1}},$$

$$Z^{T_i} = \frac{Z_1^{T_i} Z_2^{T_i}}{Z_1^{T_i} C_2 + Z_2^{T_i} C_1},$$

где V_1, T_1 и V_2, T_2 – объем и температура холодной и горячей областей газовой смеси, соответственно; $C_1^{VT_i}, Z_1^{T_i}$ и $C_2^{VT_i}, Z_2^{T_i}$ – относительная объемная концентрация и сжимаемость первого и второго компонентов газовой смеси, соответственно, при соответствующей температуре холодной и горячей областей газа; остальные обозначения такие же, как в предыдущих формулах.

Как следует из формулы (6), полное разделение в плотных газах зависит от геометрии установки.

В работах [10, 11] авторами была экспериментально исследована данная зависимость. Оказалось, что величина полного разделения действительно зависит от отношения объемов горячей и холодной областей газовой смеси в пределах 10–30 %. Однако при соотношении объема горячей области и холодной V_g/V_x больше двух, величина термодиффузионного разделения практически не зависит от соотношения объемов в пределах погрешности эксперимента.

Для данной установки соотношение объемов $V_g/V_x = 2,82$, что соответствует области ее геометрических параметров, где разделение слабо зависит от геометрии установки и фактически соответствует среднему его значению.

Основные сведения о проведенных измерениях представлены в табл. 1.

Таблица 1

Интервалы термодинамических параметров, в которых проводились измерения

| Система газов | Интервал температур | | Интервал давлений P , МПа | Интервал концентраций C , % легкого газа | Количество экспериментальных точек |
|-------------------|---------------------|-----------|-----------------------------|--|------------------------------------|
| | T_1 , К | T_2 , К | | | |
| H_2-CH_4 | 300 | 400–900 | 0,1–15 | 15,5–90,5 | 162 |
| O_2-CO_2 | 300 | 400–800 | 0,1–6,0 | 10,0–90,0 | 141 |
| $CH_4-nC_4H_{10}$ | 300 | 400–600 | 0,1–0,2 | 9–93 | 64 |

Результаты отдельных измерений для этих трех систем представлены в табл. 2 и на рис. 1–6.

Таблица 2

Термодиффузионное разделение в системе «метан – n -бутан» при различных концентрациях, температурах и давлениях

| $T_2, K \backslash C \%, CH_4$ | 9,0 | 22,0 | 36,0 | 50,0 | 61,0 | 75,0 | 83,0 | 93,0 |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Разделение ΔC % при $T_1 = 300$ К и $P = 0,1$ МПа | | | | | | | | |
| 400 | 0,23 | 0,55 | 0,74 | 0,81 | 0,77 | 0,60 | 0,45 | 0,21 |
| 450 | 0,32 | 0,76 | 1,04 | 1,07 | 1,05 | 0,86 | 0,63 | 0,30 |
| 500 | 0,41 | 0,95 | 1,30 | 1,43 | 1,35 | 1,05 | 0,78 | 0,38 |
| 550 | 0,48 | 1,07 | 1,54 | 1,70 | 1,60 | 1,29 | 0,93 | 0,45 |
| 600 | 0,55 | 1,29 | 1,76 | 1,93 | 1,82 | 1,43 | 1,07 | 0,50 |
| Разделение ΔC % при $T_1 = 300$ К и $P = 0,2$ МПа | | | | | | | | |
| 400 | 0,38 | 0,86 | 1,14 | 1,22 | 1,16 | 0,93 | 0,71 | 0,34 |
| 500 | 0,67 | 1,53 | 2,03 | 2,17 | 2,07 | 1,66 | 1,25 | 0,59 |
| 600 | 0,91 | 2,08 | 2,75 | 2,95 | 2,80 | 2,25 | 1,70 | 0,80 |

Как видно из таблицы, термодиффузионное разделение для данной системы весьма существенно зависит от давления. К сожалению, для данной системы не удалось выполнить теоретических расчетов ввиду отсутствия необходимых данных.

На рис. 1, 2 приведено значение термодиффузионной постоянной α_T , вычисленное на основе экспериментально измеренных значений ΔC . Как видно из рисунков, зависимость α_T от концентрации при различных давлениях носит индивидуальный характер, хотя и прослеживается некоторая зависимость поведения α_T от давления. Сплошными линиями на этих рисунках приведены значения α_T , вычисленные на основе полученных по формуле (6) значений ΔC .

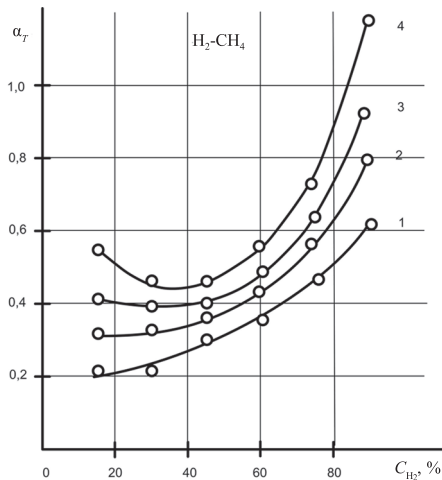


Рис. 1. Зависимость термодиффузионной постоянной α_T от концентрации водорода системы H_2-CH_4 при $T_1 = 300$ К, $T_2 = 500$ К и давлениях: 1 – 0,1 МПа, 2 – 3 МПа, 3 – 6 МПа, 4 – 9 МПа, ———— расчет по формуле (6)

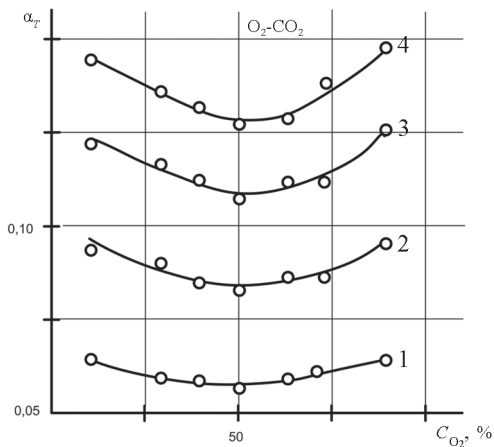


Рис. 2. Зависимость термодиффузионной постоянной α_T от концентрации кислорода системы O_2-CO_2 при $T_1 = 300$ К, $T_2 = 500$ К и давлениях: 1 – 0,1 МПа, 2 – 3 МПа, 3 – 5 МПа, 4 – 6 МПа, ———— расчет по формуле (6)

Как видно из рисунков, наблюдается неплохое согласие между вычисленными и экспериментальными значениями α_T .

На рис. 3–4 приведены зависимости термодиффузионного разделения ΔC от давления для двух смесей газов каждой из исследованных систем. Здесь же приведены зависимости разделения, рассчитанные по (6) и теориям Хаазе [13] и димеров [14]. При расчете по теории Хаазе в качестве α_0 использовалось его экспериментальное значение. Значения термодинамических функций вычислялись на основе соответствующих уравнений состояния, т.е. фактически проверялась возможность описания зависимости ΔC от давления в рамках термодинамики необратимых процессов. Рисунки 3, 4 наглядно демонстрируют, что теории димеров и Хаазе для приведенных на графиках смесей не описывают зависимость ΔC от давления.

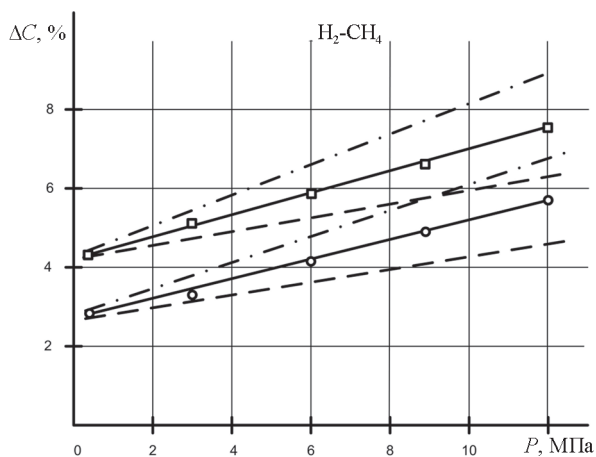


Рис. 3. Зависимость термодиффузионного разделения ΔC от давления системы H_2-CH_4 при $T_1 = 297$ К, $T_2 = 500$ К и концентрациях водорода в смеси газов: \circ - 31 %, \square - 75 %; — — — расчет по формуле (6), - - - теория димеров, - · - · - теория Хаазе

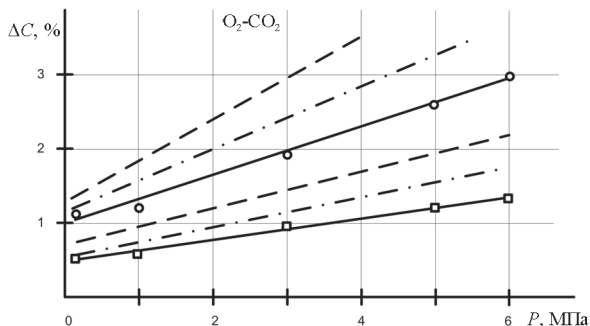


Рис. 4. Зависимость термодиффузионного разделения ΔC от давления системы O_2-CO_2 при $T_1 = 300$ К, $T_2 = 800$ К и концентрациях водорода в смеси газов: \circ - 38 %, \square - 10 %; — — — — расчет по формуле (6), - - - теория димеров, - · - · - теория Хаазе

На рис. 5–6 приведена зависимость термодиффузионного разделения от логарифма отношения температур горячей и холодной областей газа. Здесь также приведены рассчитанные значения разделения. Из графиков видно, что в данном случае наблюдается различие между экспериментом и вычисленными по теории Хаазе [13] значениями разделения. Проведенные расчеты для других давлений, температур и составов газовых смесей показали, что в отдельных случаях обе эти теории дают хорошее совпадение с экспериментом, а в других отклонения составляют 50 % и более.

Проведенные до настоящего времени экспериментальные исследования зависимости термодиффузионного разделения от давления в основном имеют несистематический характер и выполнены, как правило, для отдельных смесей газов при отдельных температурах [15]. Фактически в основном исследуется зависимость разделения от давления для отдельной смеси газов при заданном перепаде температур.

Сравнение экспериментальных данных с вычисленными по теории Хаазе [13] и теории димеров [14] для отдельных смесей и температур дают неплохое согласие; для других наблюдается существенное количественное и качественное различие [16].

Проведенное исследование и обработка результатов экспериментов, выполненных другими специалистами, показало, что лучшее согласие с экспериментом наблюдается при расчете термодиффузионных характеристик согласно предложенной авторами формуле.

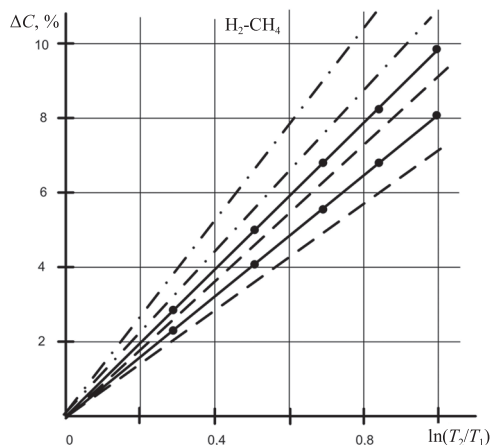


Рис. 5. Зависимость термодиффузионного разделения ΔC от логарифма отношения температур горячей и холодной областей газовых смесей H_2-CH_4 при давлении $P = 6$ МПа и фиксированной $T_1 = 300$ К и концентрации кислорода: \circ - 31 %, \square - 75 %; — — — — расчет по формуле (6), - - - - - теория Хаазе

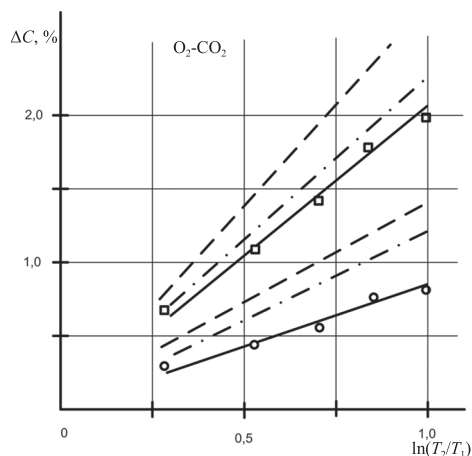


Рис. 6. Зависимость термодиффузионного разделения ΔC от логарифма отношения температур горячей и холодной областей газовых смесей O_2-CO_2 при давлении $P = 3$ МПа и концентрации кислорода: \circ - 52 %, \square - 90 %; — — — — расчет по формуле (6), - - - - - теория димеров, - · - · - теория Хаазе

Список литературы

1. Богатырев А.Ф. Уравнение молекулярного массопереноса для умеренно-плотных газов / А. Ф. Богатырев, М.А. Незовитина // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2009. – № 7–8. – С. 20–26.
2. Богатырев А.Ф. Барическая зависимость коэффициентов взаимной диффузии углеводородных газов при различных температурах. Ч. 2 / А.Ф. Богатырев, М.А. Незовитина // Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов: сб. ст. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2011. – С. 219–227.
3. Jeans J. An Introduction to the Kinetic Theory of Gases / J. Jeans // Cambridge at the university press. – 1940. – 642 p.
4. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д.А. Франк-Каменецкий. – М.: Наука, 1967. – 492 с.
5. Whalley. The Elementary Theory of Thermal Diffusion / Whalley, E.R.S. Winter // Trans. Farad. Soc. – 1950. – № 6. – P. 517–526.
6. Богатырев А.Ф. Полуэмпирическая формула для вычисления величины термодиффузионного разделения в бинарных газовых смесях / А.Ф. Богатырев, Н.Д. Косов, Е.Е. Маклецова // ИФЖ. – 1975. – Т. 29. – № 1. – С. 177–178.
7. Laranjeira M.F. An elementary theory of thermal and pressure diffusion in gaseous binary and complex mixtures / M.F. Laranjeira // Phys. – 1960. – Vol. 26. – № 6. – P. 409–417.
8. Белалов В.Р. Перенос массы в газовых смесях при наличии градиента температур. Т. 1 / В.Р. Белалов, А.Ф. Богатырев, М.А. Незовитина // Матер. Национальной конференции по теплоэнергетике НКТЭ-2006. – Казань: КазНЦ РАН, 2006. – С. 186–188.
9. Богатырев А.Ф. Методика расчета характеристик молекулярного массопереноса в неизотермических условиях в умеренно-плотных газовых системах / А.Ф. Богатырев, В.Р. Белалов // Изв. вузов. Проблемы энергетики. – 2011. – № 3–4. – С. 49–51.
10. Белалов В.Р. Термодиффузия в умеренно-плотных газовых смесях / В.Р. Белалов // Матер. II МНТК «Информационные технологии, энергетика и экономика». – Смоленск, 2005. – С. 29–33.
11. Белалов В.Р. Характеристики молекулярного массопереноса в неизотермических условиях. Т. II / В.Р. Белалов, А.Ф. Богатырев, М.А. Незовитина // Матер. XI Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ. – СПб.: С-ПбГУНиПТ, 2005. – С. 19.
12. А.с. 896367 (СССР). Термодиффузионный аппарат / А.Ф. Богатырев, С.Н. Гудоменко. – опубл. 1981, Бюл. № 46.

13. Haase R. Über Druckabhängigkeit der Thermodiffusion Factors / R. Haase // Z.F. Phys. Chem. – 1950. – В 196. – S. 219–234.

14. Oost W.A. Dimers and Thermal Diffusion Factor at Slightly Elevated Pressure / W.A. Oost, A.E. de Vries // Phys. – 1969. – Vol. 41. – P. 440–456.

15. Богатырев А.Ф. Термодиффузия в плотных газах. Обзор экспериментальных исследований / А.Ф. Богатырев, С.Н. Гудоменко, Е.Е. Маклецова // Прикладная и теоретическая физика: сб. – Алма-Ата: КазГУ, 1978. – С. 86–93.

16. Богатырев А.Ф. Термодиффузия в плотных газах. Сопоставление экспериментальных данных и теоретических методов расчета / А.Ф. Богатырев, С.Н. Гудоменко, Е.Е. Маклецова // Прикладная и теоретическая физика: сб. – Алма-Ата: КазГУ, 1978. – С. 97–103.