

УДК 533.735

Особенности термодиффузионного разделения в разреженных трехкомпонентных газовых системах

О.А. Макеенкова^{1*}, В.Р. Белалов¹, А.Ф. Богатырёв¹

¹ Филиал ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «МЭИ» в г. Смоленске, Российская Федерация, 214013, г. Смоленск, Энергетический пр-д, д. 1

* E-mail: Tfs209@yandex.ru

Тезисы. С применением полученных ранее соотношений теоретически рассмотрены вопросы равенства нулю термодиффузионного разделения (ТДР) промежуточного по массе молекул компонента в трехкомпонентных разреженных газовых системах.

Экспериментальное исследование ТДР в трехкомпонентных газовых системах показало, что в зависимости от состава газовой смеси промежуточным по массе молекул компонентом могут обогащаться то холодная, то горячая области смеси. Существует также вероятность равенства нулю разделения этого компонента. Из полученных ранее соотношений, описывающих ТДР в трехкомпонентных системах, выведено уравнение, позволяющее находить состав смеси, при котором разделение промежуточного компонента равно нулю.

Так, исследованы четыре 3-компонентные системы газов: H_2-CH_4-Ar , $N_2-Ar-CO_2$, $H_2-CO-CO_2$ и $H_2-N_2-CO_2$. Для них получены составы смеси, соответствующие нулевому разделению промежуточного по массе молекул компонента. Экспериментальная проверка названного условия проведена для четырех-шести составов смеси каждой из рассматриваемых систем. В пределах погрешности эксперимента наблюдается согласие с расчетом.

Ключевые слова: термодиффузионное разделение, трехкомпонентная газовая система, эксперимент, расчет, нулевое разделение одного из компонентов.

Ряд научных исследований термодиффузионного разделения в трехкомпонентных газовых системах [1–13] показал, что при определенных составах газовых смесей термодиффузионные постоянные (ТДП) могут быть положительными, отрицательными или равными нулю. Определим ТДП через разность составов в горячей и холодной областях [4–7]:

$$\alpha_{T_{ij}}^{mlt} = \frac{\Delta x_i/x_i - \Delta x_j/x_j}{\ln(T_2/T_1)}, \quad (1)$$

где разделения Δx_i , Δx_j – разности мольных долей соответственно компонентов i и j в горячей и холодной областях газовой смеси; x_i , x_j – мольные доли компонентов i и j в исследуемой смеси газов до разделения; T_1 и T_2 – температуры холодной и горячей областей смеси соответственно. При этом если компонентом i обогащается горячая область, то Δx_i берется со знаком «плюс», если холодная – то со знаком «минус».

Согласно формуле (1) значение ТДП определяется величинами Δx_i и Δx_j , а также тем, какой из компонентов обогащает горячую и холодную области газовой смеси.

Для бинарных смесей газов выполняется соотношение [5, 7]:

$$\Delta x_i = x_i^2 \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{\Delta x_{ij}}{x_{ij}^2}, \quad (2)$$

где Δx_{ij} – разница составов между горячей и холодной областей бинарной смеси газов, образовавшаяся в результате термодиффузионного разделения; x_{ij} , x_i – мольные доли компонента i до термодиффузионного разделения в бинарной и трехкомпонентной смесях газов соответственно, при условии, что

$$x_i/x_j = x_{ij}/x_{ji}; \Delta x_{ij} = -\Delta x_{ji}; x_1 + x_2 + x_3 = 1. \quad (3)$$

Значение Δx_{ij} может быть найдено по полуэмпирической формуле [5–7]:

$$\Delta x_{ij} = x_{ij} x_{ji} \left(1 - \frac{a_{ij}}{2} \right) \frac{\sqrt{m_j} - \sqrt{m_i}}{x_{ij} \sqrt{m_i} + x_{ji} \sqrt{m_j}} \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (4)$$

где m_i , m_j – массы молекул газов сорта i и j соответственно; $a_{ij} = A_{ij}x_{ij} + B_{ij}$ – полуэмпирическая постоянная для данной смеси газов, вычисляемая исходя из результатов экспериментов по термодиффузионному разделению. Для ряда систем коэффициенты A_{ij} и B_{ij} определены [6, 7, 14].

В бинарных смесях газов легким по массе молекул компонентом практически всегда обогащается горячая область, а тяжелым – холодная. Тогда в соответствии с формулой (2) в трехкомпонентной системе легким компонентом будет обогащаться горячая область, наиболее тяжелым – холодная. Промежуточным по массе

молекул компонентом в зависимости от соответствующих значений Δx_{ij} могут обогащаться как горячая, так и холодная области газовой смеси. Следовательно, для трехкомпонентных смесей определенного состава термодиффузионное разделение промежуточного по массе молекул компонента может быть равно нулю.

Определим состав трехкомпонентных смесей, для которых термодиффузионное разделение среднего компонента будет равно нулю. Наиболее легкому по массе молекул компоненту присвоим индекс 1, среднему – 2 и тяжелому – 3. В этом случае из уравнения (2), используя выражение для разделения бинарной смеси

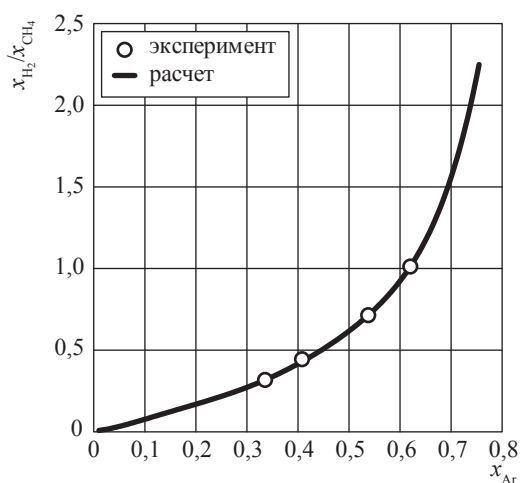


Рис. 1. Составы трехкомпонентной газовой смеси H_2-CH_4-Ar , при которых термодиффузионное разделение среднего по массе молекул компонента равно нулю

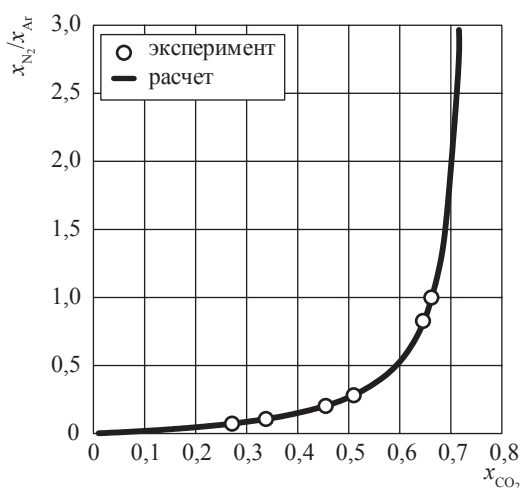


Рис. 2. Составы трехкомпонентной газовой смеси $N_2-Ar-CO_2$, при которых термодиффузионное разделение среднего по массе молекул компонента равно нулю

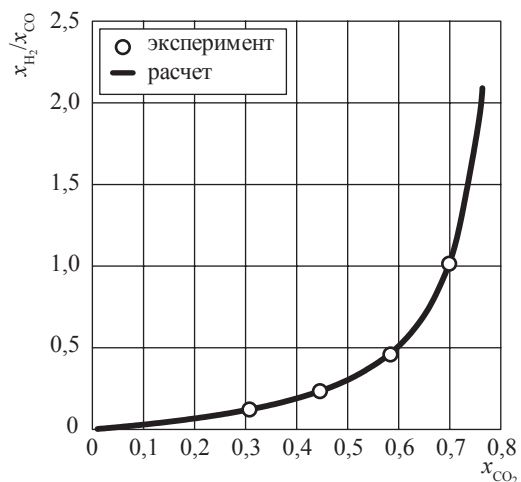


Рис. 3. Составы трехкомпонентной газовой смеси $H_2-CO-CO_2$, при которых термодиффузионное разделение среднего по массе молекул компонента равно нулю

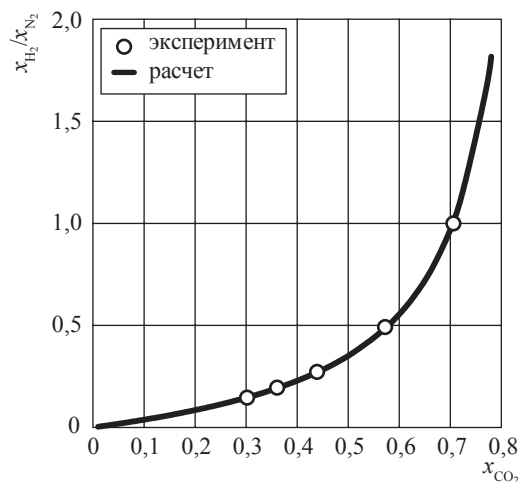


Рис. 4. Составы трехкомпонентной газовой смеси $H_2-N_2-CO_2$, при которых термодиффузионное разделение среднего по массе молекул компонента равно нулю

Экспериментальные данные об изменениях составов газовых смесей между горячей и холодной областями в трехкомпонентных газовых системах, когда разделение 2-го (среднего по массе молекул) компонента стремится к нулю, при $T_1 = 280$ К, $T_2 = 800$ К

x_1/x_2	$x_1 \cdot 10^2$	$x_2 \cdot 10^2$	$x_3 \cdot 10^2$	$\Delta x_1 \cdot 10^2$	$\Delta x_2 \cdot 10^2$	$\Delta x_3 \cdot 10^2$
H₂-CH₄-Ar						
0,321	16,16	50,34	33,50	3,44	-0,01	-3,43
0,442	18,14	41,03	40,83	4,01	-0,05	-3,96
0,707	19,18	27,12	53,70	4,47	0,01	-4,48
1,008	19,15	19,00	61,85	4,57	0,00	-4,57
N₂-Ar-CO₂						
0,071	4,83	68,02	27,15	0,40	0,01	-0,41
0,105	6,27	59,71	34,02	0,49	0,01	-0,50
0,199	9,07	45,60	45,33	0,64	0,00	-0,64
0,284	10,86	38,22	50,92	0,72	0,00	-0,72
0,827	16,05	19,40	64,55	0,88	0,00	-0,88
0,999	17,01	17,02	65,97	0,91	0,01	-0,92
H₂-CO-CO₂						
0,121	7,47	61,74	30,79	1,70	0,03	-1,73
0,232	10,46	45,11	44,43	2,29	0,02	-2,31
0,455	13,09	28,78	58,13	2,74	0,02	-2,76
1,012	15,17	15,00	69,83	3,07	0,01	-3,08
H₂-N₂-CO₂						
0,144	8,77	60,92	30,31	1,86	0,03	-1,89
0,191	10,27	53,78	35,95	2,17	0,00	-2,17
0,272	12,00	44,12	43,88	2,52	-0,01	-2,51
0,492	14,11	28,67	57,22	2,93	-0,01	-2,92
1,003	14,72	14,68	70,60	3,03	0,00	-3,03

Δx_{ij} в виде (4), можно легко получить следующее соотношение:

$$\left(1 - M(k+1) - \frac{A_2}{A_1} N(\sqrt{m_2} + k\sqrt{m_1})\right) x_3^2 + \left(M(k+1) - 2 - \frac{A_2}{A_1} N\left(\frac{\sqrt{m_2}}{k} + \sqrt{m_1}\right)\right) x_3 + 1 = 0, \quad (5)$$

где $A_1 = \left(1 - \frac{a_{21}}{2}\right)$; $A_2 = \left(1 - \frac{a_{23}}{2}\right)$; $a_{12} = A_{12}x_{12} + B_{12}$; $a_{23} = A_{23}x_{23} + B_{23}$; $k = x_1/x_2 = x_{12}/x_{21}$;

$$M = \frac{\sqrt{m_3}}{\sqrt{m_2}}; N = \frac{\sqrt{m_3} - \sqrt{m_2}}{\sqrt{m_2}(\sqrt{m_2} - \sqrt{m_1})}$$

Таким образом, для того чтобы определить мольную долю тяжелого компонента x_3 , при которой изменение мольной доли среднего по массе компонента будет равно нулю, необходимо решить уравнение (5). В свою очередь рассчитать состав смеси, в которой $\Delta x_2 = 0$, можно подстановкой полученного значения x_3 в последнюю формулу условия (3). С учетом того, что $x_1/x_2 = k$, значения x_1 и x_2 являются решением получившейся системы уравнений.

Так, с использованием формулы (5) для четырех систем газов вычислены составы газовых смесей, при которых $\Delta x_2 = 0$. Рассмотрены следующие газовые системы: H₂-CH₄-Ar; H₂-N₂-CO₂; N₂-Ar-CO₂ и H₂-CO-CO₂. По полученным данным для каждой системы газов составлены от четырех до шести смесей, в которых согласно расчетам $\Delta x_2 = 0$. С использованием специальной установки [6] в этих смесях измерено термодиффузионное разделение (рис. 1–4, таблица).

Приведенные данные свидетельствуют, что в пределах ошибок эксперимента и расчета полученные значения хорошо согласуются. Следует также отметить, что при составах смеси газов, «лежащих» на графиках (см. рис. 1–4) выше кривых, средним компонентом будет обогащаться горячая область; при составах смеси, попадающих в область, расположенную ниже кривой, – холодная. Анализ приведенных данных показывает, что соотношения (1)–(5) позволяют на основе результатов исследования термодиффузии в бинарных смесях газов рассчитывать области обогащения трехкомпонентной смеси каждым из газов.

Список литературы

1. Deb S.K. Temperature dependence of thermal diffusion factors in ternary mixtures / S.K. Deb, A.K. Barua // *Phys. Fluids*. – 1967. – V. 10. – № 5. – P. 992–994.
2. Ghosh A.K. Thermal diffusion in multicomponent gas mixtures / A.K. Ghosh, A.K. Batabyal, A.K. Barua // *J. Chem. Phys.* – 1967. – V. 47. – № 10. – P. 3704–3707.
3. Laranjeira M.F. Experimental and theoretical thermal diffusion factors in gaseous mixture: III. Ternary mixtures / M.F. Laranjeira, J. Kistemaker // *Physica*. – 1960. – V. 26. – № 6. – P. 431–439.
4. Bogatyrev A.F. Effect of thermodiffusive separation of components on heat transfer in multicomponent gas mixtures / A.F. Bogatyrev, Y.I. Zhavrin, N.D. Kosov et al. // *Heat Transfer. Sov. Res.* – 1978. – V. 10. – № 2. – P. 38–42.
5. Богатырёв А.Ф. Исследование молекулярного массопереноса в многокомпонентных газовых системах в неизотермических условиях / А.Ф. Богатырёв, О.А. Куликова // *Известия вузов. Проблемы энергетики*. – 2013. – № 3–4. – С. 127–130.
6. Bogatyrev A.F. Experimental study of thermal diffusion in multicomponent gaseous systems / A.F. Bogatyrev, O.A. Makeenkova, M.A. Nezovitina // *International Journal of Thermophysics*. – 2015. – V. 36. – № 4. – P. 633–647.
7. Богатырёв А.Ф. Температурная и концентрационная зависимости термодиффузионного разделения в трехкомпонентных газовых системах / А.Ф. Богатырёв, О.А. Макеенкова, М.А. Незовитина // *Инженерно-физический журнал*. – 2014. – Т. 87. – № 5. – С. 1205–1214.
8. Незовитина М.А. Зависимость термодиффузионной постоянной смеси двух газов от добавки третьего / М.А. Незовитина, А.Ф. Богатырёв, О.А. Макеенкова // *Инженерно-физический журнал*. – 2016. – Т. 89. – № 3. – С. 728–735.
9. Богатырёв А.Ф. Особенности термодиффузионного разделения в бинарной системе H_2-CH_4 с добавками Ne и Ar / А.Ф. Богатырёв, О.А. Макеенкова, М.А. Незовитина и др. // *Естественные и технические науки*. – 2014. – № 4. – С. 23–24.
10. Богатырёв А.Ф. Измерение и расчет термодиффузионного разделения в трехкомпонентных газовых системах / А.Ф. Богатырёв, О.А. Куликова // *Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований месторождений углеводородов*. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – № 1 (12). – С. 36–40.
11. Bogatyrev A.F. Thermal diffusion in H_2-CH_4 , H_2-N_2 and N_2-CO_2 gas mixtures with addition of third component / A.F. Bogatyrev, M.A. Kucherenko, O.A. Makeenkova et al. // *JP Journal of heat and mass transfer*. – 2016. – V. 13. – № 4. – P. 533–546.
12. Makeenkova O.A. Thermal diffusion factor of gas mixtures H_2-CH_4 and H_2-N_2 with addition of Ar and CO_2 / O.A. Makeenkova, V.R. Belalov, A.F. Bogatyrev // *Наука и технологии*. – 2016. – № 2. – С. 37–45.
13. Богатырёв А.Ф. Влияние состава газовой смеси на термодиффузию в трехкомпонентных системах / А.Ф. Богатырёв, О.А. Макеенкова, М.А. Незовитина // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2014. – Т. 17. – № 19. – С. 191–193.
14. Богатырёв А.Ф. Термодиффузия в разреженных трехкомпонентных газовых системах / А.Ф. Богатырёв, Е.Б. Григорьев, О.А. Макеенкова // *Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований месторождений углеводородов*. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2016. – № 4 (28). – С. 50–55.

Features of thermal diffusion separation in rarefied ternary gas systems

O.A. Makeenkova^{1*}, V.R. Belalov¹, A.F. Bogatyrev¹

¹ Smolensk Branch of National Research University “Moscow Power Engineering Institute”, Bld. 1, Energeticheskii proyezd, Smolensk, 1 214013, Russian Federation

* E-mail: Tfs209@yandex.ru

Abstract. Vanishing of thermal diffusion separation (TDS) in respect to an intermediate (in molecular weight) component in the rarefied ternary gas systems is investigated theoretically using previously obtained relations. Experimental study of the thermal diffusion separation in the ternary gas systems showed that, depending on the

composition of the gas mixture, an intermediate component may enrich both cold and hot areas of a mixture. Separation of the component may also be equal to zero. Using previously obtained relations for TDS in the ternary systems, a new equation is established. It allows for finding mixture compositions when separation of an intermediate component equals to zero.

So, four ternary systems were studied, namely: H_2-CH_4-Ar , $N_2-Ar-CO_2$, $H_2-CO-CO_2$ and $H_2-N_2-CO_2$, and mixture compositions corresponding to the zero division of the intermediate component were obtained for them. Concerning every investigated system this condition was experimentally verified in respect to few (from 4 to 6) gas compositions. Within experimental error the results agreed with calculations.

Keywords: thermal diffusion separation, ternary gas system, experiment, calculation, zero division of one of the components.

References

1. DEB, S.K. and A.K. BARUA. Temperature dependence of thermal diffusion factors in ternary mixtures. *Phys. Fluids*. 1967, vol. 10, no. 5, pp. 992–994. ISSN 1070-6631.
2. GHOSH, A.K., A.K. BATABYAL and A.K. BARUA. Thermal diffusion in multicomponent gas mixtures. *J. Chem. Phys.* 1967, vol. 47, no. 10, pp. 3704–3707. ISSN 1089-5639.
3. LARANJEIRA, M.F. and J. KISTEMAKER. Experimental and theoretical thermal diffusion factors in gaseous mixture. Pt. III. Ternary mixtures. *Physica*. 1960, vol. 26, no. 6, pp. 431–439.
4. BOGATYREV, A.F., Y.I. ZHAVRIN, N.D. KOSOV et al. Effect of thermodiffusive separation of components on heat transfer in multicomponent gas mixtures. *Heat Transfer. Sov. Res.* 1978, vol. 10, no. 2, pp. 38–42.
5. BOGATYREV, A.F. and O.A. KULIKOVA. Investigation of molecular mass transfer in multicomponent gaseous systems being in non-isothermal conditions [Issledovaniye molekulyarnogo massoperenosa v mnogokomponentnykh gazovykh sistemakh v neizotermicheskikh usloviyakh]. *Izvestiya vuzov. Problemy energetiki*. 2013, no. 3–4, pp. 127–130. ISSN 1998-9903. (Russ.).
6. BOGATYREV, A.F., O.A. MAKEENKOVA and M.A. NEZOVITINA. Experimental study of thermal diffusion in multicomponent gaseous systems. *International Journal of Thermophysics*. 2015, vol. 36, no. 4, pp. 633–647. ISSN 0195-928X.
7. BOGATYREV, A.F., O.A. MAKEENKOVA and M.A. NEZOVITINA. Temperature and concentration dependencies for thermal-diffusion separation in ternary gas systems [Temperaturnaya i kontsentratsionnaya zavisimosti termodiffuzionnogo razdeleniya v trekhkomponentnykh gazovykh sistemakh]. *Inzhenerno-fizicheskiy zhurnal*. 2014, vol. 87, no. 5, pp. 1205–1214. ISSN 0021-0285. (Russ.).
8. NEZOVITINA, M.A., A.F. BOGATYREV and O.A. MAKEENKOVA. Dependence of thermal-diffusion constant for binary gas mixture from a third gas additive [Zavisimost termodiffuzionnoy postoyannoy smesi dvukh gazov ot dobavki tretyego]. *Inzhenerno-fizicheskiy zhurnal*. 2016, vol. 89, no. 3, pp. 728–735. ISSN 0021-0285. (Russ.).
9. BOGATYREV, A.F., O.A. MAKEENKOVA and M.A. NEZOVITINA. Features of thermal-diffusion separation in a binary H_2-CH_4 system with Ne and Ar additives [Osobennosti termodiffuzionnogo razdeleniya v binarnoy sisteme H_2-CH_4 s dobavkami Ne i Ar]. *Yestestvennyye i tekhnicheskiye nauki*. 2014, no. 4, pp. 23–24. ISSN 1684-2626. (Russ.).
10. BOGATYREV, A.F. and O.A. KULIKOVA. Measurements and calculations of thermal diffusion separation in ternary gaseous systems [Izmereniye i raschet termodiffuzionnogo razdeleniya v trekhkomponentnykh gazovykh sistemakh]. *Vesti gazovoy nauki: Actual problems of studies of hydrocarbon field bedded systems*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2013, no. 1(12), pp. 36–40. ISSN 2306-8949. (Russ.).
11. BOGATYREV, A.F., M.A. KUCHERENKO, O.A. MAKEENKOVA et al. Thermal diffusion in H_2-CH_4 , H_2-N_2 and N_2-CO_2 gas mixtures with addition of third component. *JP Journal of heat and mass transfer*. 2016, vol. 13, no. 4, pp. 533–546. ISSN 0973-5763.
12. MAKEENKOVA, O.A., V.R. BELALOV, A.F. BOGATYREV. Thermal diffusion factor of gas mixtures H_2-CH_4 and H_2-N_2 with addition of Ar and CO_2 . *Nauka i tekhnologii*. 2016, no. 2, pp. 37–45.
13. BOGATYREV, A.F., O.A. MAKEENKOVA and M.A. NEZOVITINA. Impact of gaseous composition to thermal diffusion in ternary gas systems [Vliyaniye sostava gazovoy smesi na termodiffuziyu v trekhkomponentnykh sistemakh]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2014, vol. 17, no. 19, pp. 191–193. ISSN 1998-7072. (Russ.).
14. BOGATYREV, A.F., Ye.B. GRIGORYEV and O.A. MAKEENKOVA. Thermal diffusion in rarefied ternary gas systems [Termodiffuziya v razrezhennykh trekhkomponentnykh gazovykh sistemakh]. *Vesti gazovoy nauki: Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2016, no. 4(28), pp. 50–55. ISSN 2306-8949. (Russ.).