

УДК 533.735

М.А. Незовитина, А.Ф. Богатырев, О.А. Макеенкова

К расчету термодиффузионных постоянных трехкомпонентной газовой системы в рамках строгой кинетической теории

Ключевые слова: термодиффузионная постоянная, газовые системы, строгая кинетическая теория, потенциал Леннарда–Джонса, эксперимент.

Keywords: thermal diffusion factor, gas systems, rigorous kinetic theory, Lennard–Jones potential, experiment.

Молекулярный массоперенос играет важную роль в различных технологических процессах и природных явлениях. Массоперенос в разреженных газах довольно подробно исследован в рамках элементарной и строгой кинетических теорий [1–3]. Однако в неизотермических условиях его описание даже для бинарных газовых систем сопряжено с рядом сложностей [4]. В частности, при описании термодиффузии полученные в работах [1–3] теоретические формулы не всегда позволяют рассчитать ее характеристики. Поэтому для их расчета очень часто используют различные полуэмпирические методы [4]. Процесс термодиффузии в многокомпонентных газовых системах более подробно исследован в работах Ван-дер-Валка [5, 6]. Однако, как показали дальнейшие исследования, предложенные им методы расчета термодиффузионной постоянной (ТДП) для многокомпонентных систем не всегда дают результаты, совпадающие с экспериментом [6–9].

В работах [10–13] авторами статьи был предложен метод расчета ТДП в трехкомпонентных газовых системах с использованием экспериментальных данных по исследованию термодиффузии в бинарных системах. Схема расчета была апробирована для ряда трехкомпонентных систем и показала неплохой результат [14–17]. Как показали расчеты, полученные Вальдманом [18] и Ван-дер-Волком [5] соотношения при определенных условиях, предложенных в работах [19, 20], позволяют рассчитать ТДП в многокомпонентных смесях в пределах погрешности расчета и эксперимента.

Согласно формуле, полученной в работе [20], значение ТДП для трехкомпонентной газовой смеси α_{Tij}^{tm} можно вычислить через ТДП бинарных смесей газов следующим образом:

$$\alpha_{Tij}^{tm} = \alpha_{Tij}^{bin} + x_k^{tm} (\alpha_{Tik}^{bin} - \alpha_{Tjk}^{bin} - \alpha_{Tij}^{bin}), \quad (1)$$

где α_{Tij}^{bin} – экспериментально найденные по формуле (1) значения ТДП бинарных систем газов при условии $x_{ij}^{bin}/x_{ji}^{bin} = x_i^{tm}/x_j^{tm}$ и равенстве температур T_1 и T_2 в экспериментах с бинарными и трехкомпонентными смесями; x_k^{tm} – мольная доля k -го компонента в трехкомпонентной смеси.

Значения α_{Tij}^{bin} в свою очередь можно вычислить по формулам, приведенным в работах [3, 18]. Для этого необходимо выбрать потенциал межмолекулярного взаимодействия, знать его параметры и рассчитать соответствующие ему интегралы столкновения.

В настоящее время для описания характеристик переноса наиболее часто используют так называемый двухпараметрический потенциал Леннарда–Джонса [3, 4]:

$$u = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (2)$$

Параметры потенциала обычно получают либо с помощью критических параметров газов, либо из вириальных коэффициентов уравнения состояния, либо из переносных свойств, в частности вязкости газа.

Ранее в работе [17] авторами статьи было подробно исследовано термодиффузионное разделение в трехкомпонентной системе $H_2-N_2-CO_2$ и бинарных системах

H_2-N_2 , H_2-CO_2 и N_2-CO_2 . На рис. 1 приведена часть экспериментальных значений α_{Tij}^{trn} и α_{Tij}^{bin} , полученных с помощью модифицированного двухколбового аппарата при давлении $p = 0,1$ МПа и температурах холодной и горячей колб $T_1 = 280$ К, $T_2 = 800$ К соответственно. Линиями также приведены соответствующие значения термодиффузионных постоян-

ных, вычисленные по формулам строгой кинетической теории [3, 5, 18].

При вычислении были использованы значения параметров потенциала Леннарда-Джонса, найденные по данным из вязкости и приведенные в работе [21]. В табл. 1 также приведены необходимые для вычисления параметры потенциала для взаимодействия разнородных

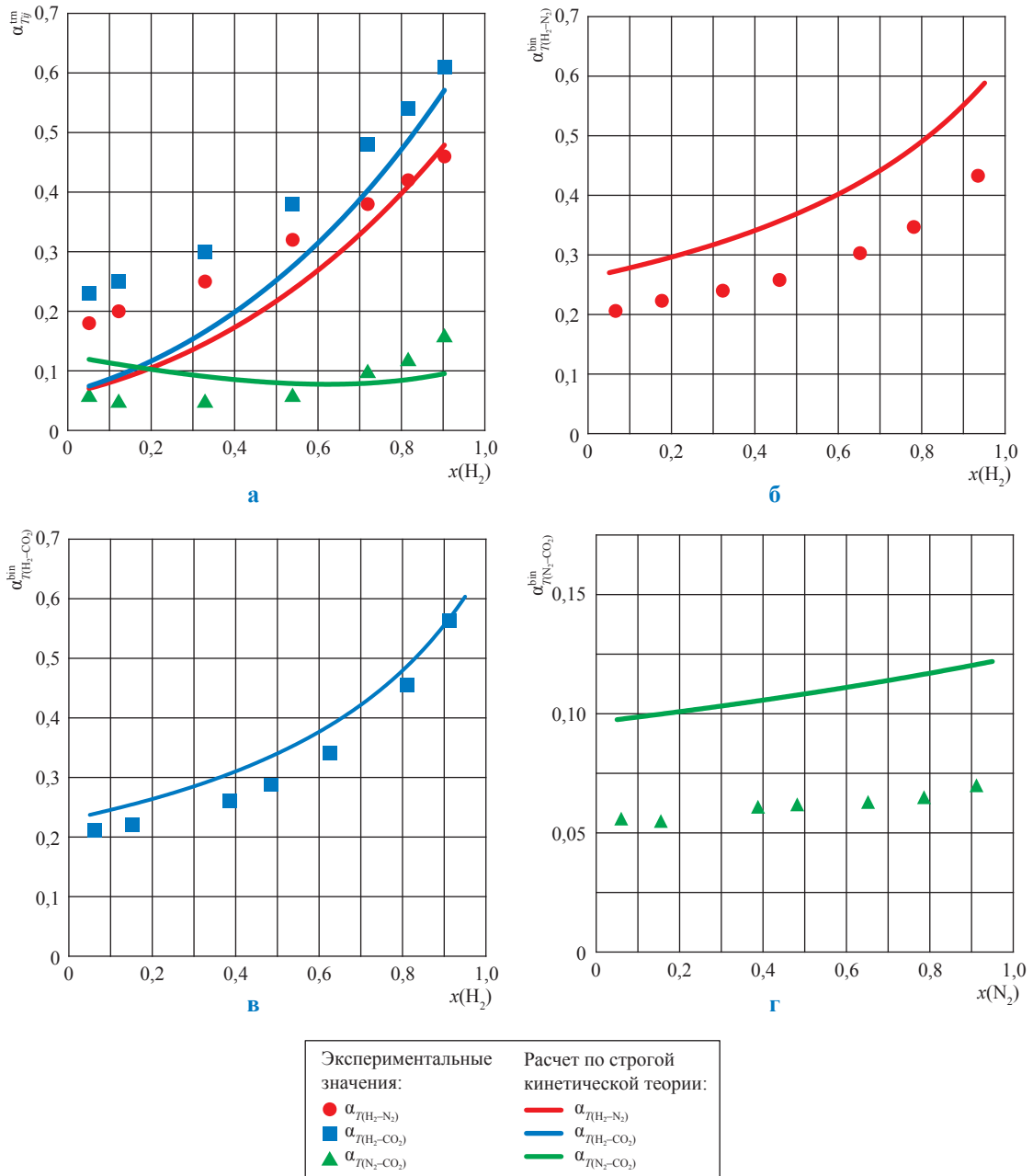


Рис. 1. Зависимость термодиффузионных постоянных: а – α_{Tij}^{trn} в трехкомпонентной газовой системе $H_2-N_2-CO_2$ от мольной доли $x(H_2)$ при $x(N_2)/x(CO_2) = 1,000$, $p = 0,1$ МПа, $\bar{T}_in = 452$ К, $T_1 = 280$ К, $T_2 = 800$ К; б–г – α_{Tij}^{bin} соответствующих бинарных систем от мольной доли легкого компонента

Таблица 1

Параметры потенциала Леннарда–Джонса

Газы	Параметры Риды и Шервуда [21]		Система газов	Параметры, вычисленные по комб. правилам		Параметры, найденные из эксперимента	
	$\sigma_{ij}, \text{Å}$	$\varepsilon_i/k, \text{K}$		$\sigma_{ij}, \text{Å}$	$\varepsilon_{ij}/k, \text{K}$	$\sigma_{ij}, \text{Å}$	$\varepsilon_{ij}/k, \text{K}$
1	2	3	4	5	6	7	8
H ₂	2,827	59,7	H ₂ –N ₂	3,313	65,3	2,981	137,1
N ₂	3,798	71,4	H ₂ –CO ₂	3,384	108,0	3,553	145,7
CO ₂	3,941	195,2	N ₂ –CO ₂	3,869	118,1	3,560	213,6

Таблица 2

Значение термодиффузионных постоянных бинарных смесей газов α_{Tij}^{bin} , вычисленные по значениям σ_{ij} и ε_{ij}/k , найденным из эксперимента при $\bar{T}_{ln} = 452 \text{ K}$

Система газов	Значение	Значения α_{Tij}^{bin} при мольной доле меньшего по массе компонента						
		0,05	0,20	0,35	0,50	0,65	0,80	0,95
H ₂ –N ₂	Эксперимент	0,210	0,224	0,242	0,267	0,303	0,357	0,450
	Расчет	0,210	0,230	0,253	0,283	0,320	0,368	0,435
H ₂ –CO ₂	Эксперимент	0,205	0,226	0,255	0,294	0,351	0,446	0,629
	Расчет	0,206	0,231	0,263	0,306	0,365	0,454	0,600
N ₂ –CO ₂	Эксперимент	0,054	0,056	0,059	0,061	0,064	0,067	0,070
	Расчет	0,054	0,056	0,058	0,061	0,064	0,067	0,070

частиц, вычисленные по обычным комбинационным правилам [3, 4, 21]:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}; \quad \varepsilon_{ij}/k = \sqrt{\varepsilon_i/k \varepsilon_j/k}, \quad (3)$$

где σ_i и ε_i/k – значения параметров потенциала Леннарда–Джонса для однородных молекул.

Расчет проводился при так называемой средней логарифмической температуре [4]:

$$\bar{T}_{ln} = \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (4)$$

Как видно из рис. 1, вычисленные значения α_{Tij}^{tm} и α_{Tij}^{bin} плохо согласуются с экспериментом. Отклонения от эксперимента как для бинарных систем, так и для трехкомпонентной газовой системы лежат в интервале 10–60 %, что существенно превышает погрешность эксперимента. В работах [4, 9] несовпадение вычисленных по строгой кинетической теории значений ТДП для бинарных смесей газов объясняют несовершенством нахождения σ_{ij} и ε_{ij}/k по формулам (3), и производятся попытки согласовать расчетные данные с экспериментальными путем подбора этих параметров.

Авторами статьи также были подобраны соответствующие значения σ_{ij} и ε_{ij}/k (см. табл. 1)

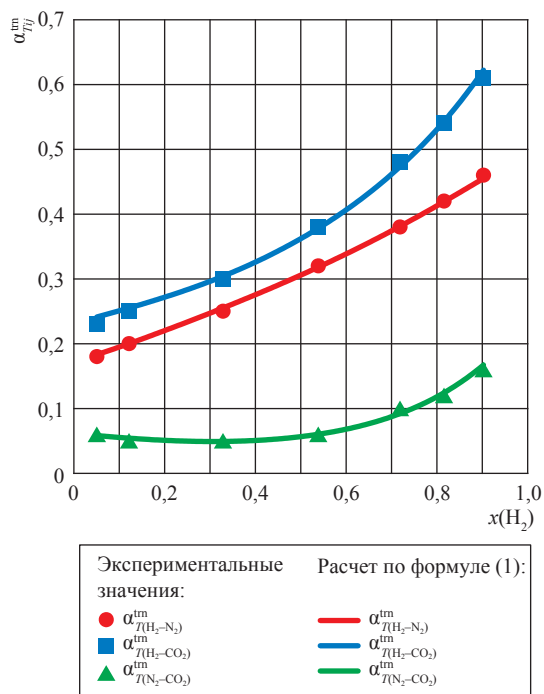


Рис. 2. Зависимость термодиффузионных постоянных α_{Tij}^{tm} в трехкомпонентной газовой системе H₂–N₂–CO₂ от мольной доли x(H₂) при x(N₂)/x(CO₂) = 1,000, p = 0,1 МПа, $\bar{T}_{ln} = 452 \text{ K}$, T₁ = 280 K, T₂ = 800 K

для вышеперечисленных систем газов. Как видно из таблицы, значения параметров потенциала Леннарда–Джонса, найденные из экспериментов по термодиффузии, в бинарных смесях отличаются от найденных по комбинационным правилам, особенно отличается значение ϵ_{ij}/k . Результаты вычислений α_{Tij}^{bin} с использованием данных, приведенных в колонках 2, 3, 7, 8 табл. 1, представлены в табл. 2, которая отражает, что вычисленные значения неплохо согласуются с экспериментом.

По найденным значениям α_{Tij}^{bin} по формуле (1) были вычислены значения α_{Tij}^{tm} для системы $H_2-N_2-CO_2$. Результаты этих вычислений в сравнении с экспериментальными данными

приведены на рис. 2. Показано, что наблюдается неплохое согласие между экспериментальными и вычисленными значениями ТДП в тройных системах. Такой метод расчета термодиффузионных характеристик трехкомпонентных систем можно рекомендовать для теоретического расчета. Однако вопрос о методе нахождения σ_{ij} и ϵ_{ij}/k остается открытым.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России №2014/123 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности, проект № 2493.

Список литературы

- Walley E. The elementary theory of thermal diffusion / E. Walley, E.R.S. Winter // Trans. Farad. Soc. – 1950. – № 46. – P. 517–526.
- Laranjeira M.F. An elementary theory of thermal and pressure diffusion in gaseous binary and complex mixtures: II. Binary mixtures with experimental comparison / M.F. Laranjeira // Physica. – 1960. – V. 26. – № 6. – P. 417–430.
- Гиршфельдер Дж. Молекулярная теория газов и жидкостей / Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертис, Р. Берд. – М.: ИИЛ, 1961. – 929 с.
- Шашков А.Г. Фактор термодиффузии газовых смесей / А.Г. Шашков, А.Ф. Золотухина, В.Б. Василенко. – Минск: Белорусская наука, 2007. – 239 с.
- Van der Valk F. Thermal diffusion in ternary mixtures. I. Theory / F. Van der Valk // Phys. – 1963. – V. 29. – № 5. – P. 417–426.
- Van der Valk F. Thermal diffusion in ternary mixtures. II. Experiments / F. Van der Valk, A.E. De Vries // Phys. – 1963. – V. 29. – № 5. – P. 427–436.
- 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.
- Deb S.K. Thermal diffusion in the ternary system helium-neon-carbon dioxide / S.K. Deb, A.K. Barua // Trans. Faraday Soc. – 1968. – V. 64. – P. 358–362.
- Deb S.K. Thermal diffusion in ternary gas mixtures / S.K. Deb, A.K. Barua // Physica. – 1967. – V. 34. – № 3. – P. 438–444.
- Богатырев А.Ф. Исследование молекулярного массопереноса в многокомпонентных газовых системах в неизотермических условиях / А.Ф. Богатырев, О.А. Куликова // Известия вузов. Проблемы энергетики. – 2013. – № 3–4. – С. 127–130.
- Богатырев А.Ф. Термодиффузия в трехкомпонентных газовых системах / А.Ф. Богатырев, О.А. Куликова // Научное обозрение. – 2012. – № 3. – С. 160–166.
- Богатырев А.Ф. Измерение и расчет термодиффузионного разделения в трехкомпонентных газовых системах / А.Ф. Богатырев, О.А. Куликова // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – № 1 (12). – С. 36–40.
- Богатырев А.Ф. Температурная и концентрационная зависимости термодиффузионного разделения в трехкомпонентных газовых системах / А.Ф. Богатырев, О.А. Куликова // Инженерно-физический журнал. – 2014. – Т. 87. – № 5. – С. 1255–1265.
- Богатырев А.Ф. Метод расчета термодиффузионного разделения в трехкомпонентных газовых системах / А.Ф. Богатырев, О.А. Куликова, М.А. Незовитина // Научное обозрение. – 2013. – № 3. – С. 184–190.
- Богатырев А.Ф. Влияние состава газовой смеси на термодиффузию в трехкомпонентных системах / А.Ф. Богатырев, О.А. Макеенкова, М.А. Незовитина // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 19. – С. 191–193.

16. Богатырев А.Ф. Термодиффузионное разделение в бинарной смеси газов с добавкой инертного газа / А.Ф. Богатырев, О.А. Макеенкова, М.А. Незовитина // Естественные и технические науки. – 2014. – № 2. – С. 37–42.
17. 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.
18. Waldmann L. Die temperaturescheinungen bei der diffusion in ruhenden gasen und ihre mehtechnische anwendung / L. Waldmann // Ztschr. Phys. – 1947. – V. 124. – № 1–2. – P. 2–29.
19. 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.
20. Bogatyrev A.F. Calculational method in treating thermal diffusion characteristics in ternary gas mixtures / A.F. Bogatyrev, O.A. Makeenkova, M.A. Nezovitina // Advanced Studies in Theoretical Physics. – 2014. – V. 8. – № 28. – P. 1199–1204.
21. Рид Р. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Т. Шервуд. – Л.: Химия, 1971. – 702 с.