

УДК 621.039.341.6 + 533.27

А.Ф. Богатырев, О.А. Куликова**Измерение и расчет термодиффузионного разделения в трехкомпонентных газовых системах**

Ключевые слова:
термодиффузия,
эксперимент,
трехкомпонентные
газовые системы,
термодиффузион-
ная постоянная.

Keywords:
thermal diffusion,
experiment,
ternary gaseous
systems, thermal
diffusion constant.

Развитие газовой, нефтяной, химической и других отраслей промышленности требует знания теплофизических свойств веществ, в частности характеристик молекулярного массопереноса – диффузии и термодиффузии, которые входят в различные критерии процессов тепломассообмена. В общем случае все диффузионные и тепловой потоки зависят от градиентов как температур, так и концентраций всех компонентов смеси. В настоящее время неплохо экспериментально и теоретически исследовано явление молекулярного массопереноса в бинарных смесях разреженных газов. Имеется достаточно большой банк экспериментальных данных по коэффициентам диффузии и термодиффузионному разделению. Разработаны соответствующие методики расчета этих коэффициентов в неисследованной области термодинамических параметров. Иначе обстоит дело с многокомпонентными газовыми системами, особенно в области исследования термодиффузионных характеристик.

К настоящему времени опубликовано сравнительно небольшое число работ (около трех десятков) по экспериментальному исследованию термодиффузии в системах с числом компонент три и более. При этом в большинстве работ в лучшем случае исследовалось влияние концентрации добавки на разделение конкретной смеси двух других газов. Однако уже первые эксперименты показали, что существующие на сегодняшний день кинетические теории – строгая [1] и элементарная [2] – плохо описывают эксперимент. Отклонения от эксперимента составляют, в среднем, по строгой кинетической теории 12–25 %, по элементарной – 20–60 %. Однако, как отмечают многие исследователи [3–7], для одной и той же системы газов (в зависимости от состава смеси и температуры) отклонения по строгой теории достигают 50 %, а по элементарной – более 100 %.

На установке, описанной в работе [8], авторами было проведено экспериментальное исследование четырех трехкомпонентных систем. Для каждой системы было исследовано более 50 смесей различного состава при различных температурах холодной и горячей областей газов. В таблице приведена общая характеристика проведенных исследований.

Сведения о проведенных измерениях по термодиффузионному разделению в трехкомпонентных газовых системах

Система	T_1 , К	T_2 , К	Число точек	Средняя погрешность эксперимента, %	Среднее отклонение эксперимента от расчета по формуле (6), %
$N_2 - Ar - CO_2$	290÷320	600÷900	64	3,8	5,1
$H_2 - N_2 - CO_2$	280÷310	600÷800	74	3,1	4,0
$H_2 - CH_4 - N_2$	280÷340	400÷900	68	3,0	4,5
$H_2 - CO - CO_2$	280÷360	600÷1000	65	3,7	4,7

Часть результатов непосредственных измерений представлена на рис. 1–5.

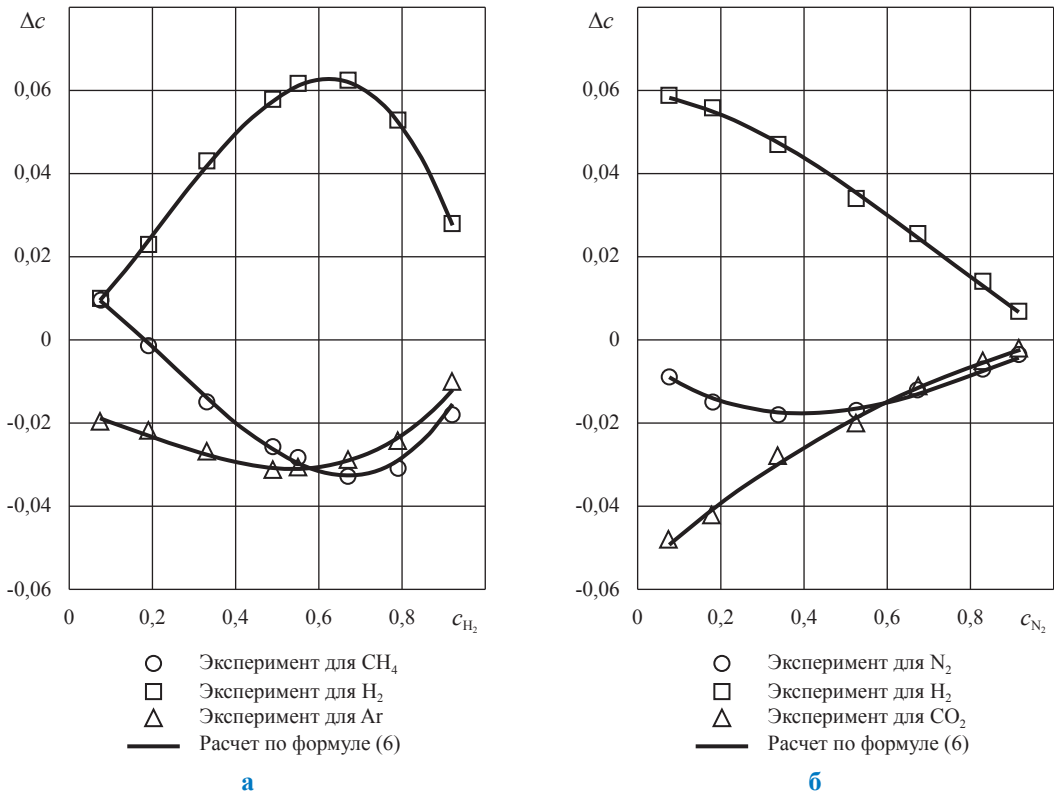


Рис. 1. Зависимость термодиффузионного разделения Δc от концентрации одного из компонентов: а) системы H₂ – CH₄ – Ar при $c_{CH_4} / c_{Ar} = 1,005$ – от концентрации водорода при $T_1 = 380$ К и $T_2 = 700$ К; б) системы H₂ – N₂ – CO₂ при $c_{H_2} / c_{CO_2} = 0,998$ – от концентрации азота при $T_1 = 280$ К и $T_2 = 600$ К

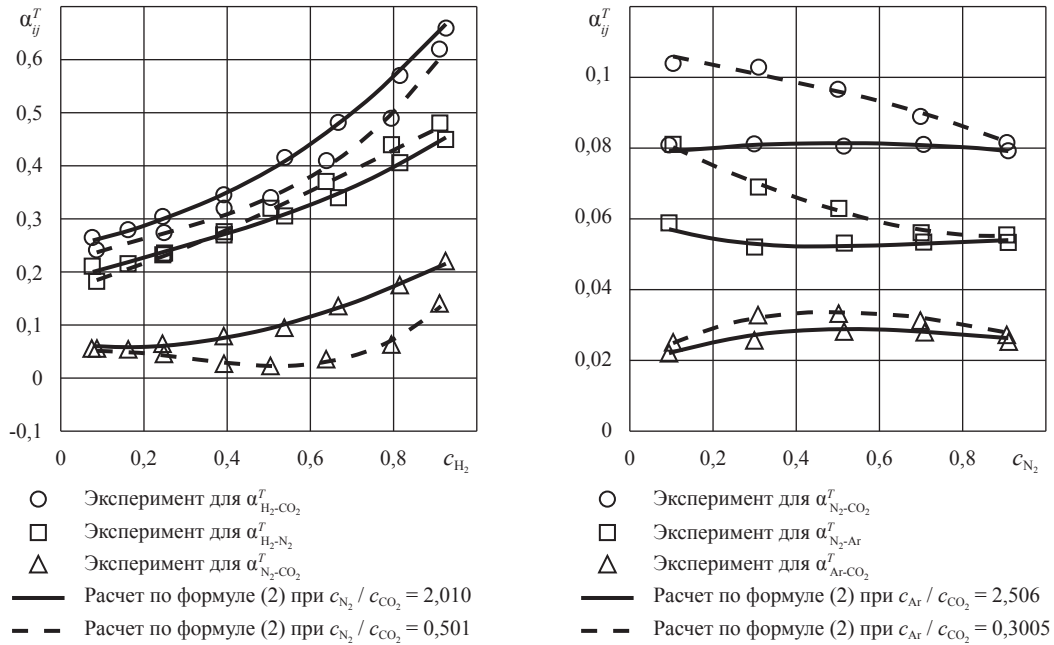


Рис. 2. Зависимость термодиффузионных постоянных α_{ij}^T системы H₂ – N₂ – CO₂ от концентрации водорода при $T_1 = 280$ К и $T_2 = 600$ К

Рис. 3. Зависимость термодиффузионных постоянных α_{ij}^T системы N₂ – Ar – CO₂ от концентрации азота при $T_1 = 280$ К и $T_2 = 800$ К

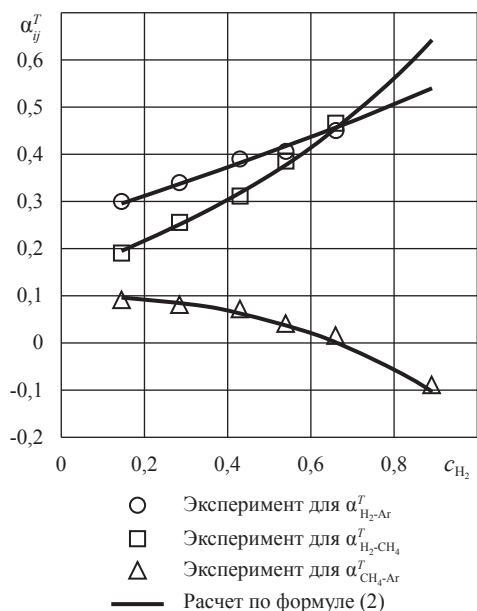


Рис. 4. Зависимость термодиффузионных постоянных α_{ij}^T системы $\text{H}_2 - \text{CH}_4 - \text{Ar}$ при $c_{\text{CH}_4} / c_{\text{Ar}} = 1,502$ от концентрации водорода при $T_1 = 380 \text{ K}$ и $T_2 = 700 \text{ K}$

Экспериментальные данные по термодиффузии в многокомпонентных газовых смесях, как правило, представляют в виде термодиффузионных постоянных, вычисленных через фактор разделения q :

$$\alpha_{ij}^T = \frac{\ln q_{ij}}{\ln T_2/T_1} = \frac{\ln(c_i^{T_1}/c_j^{T_1}) / (c_i^{T_2}/c_j^{T_2})}{\ln T_2/T_1}, \quad (1)$$

где $c_i^{T_k}$, $c_j^{T_k}$ – значения концентраций i -го и j -го компонентов при соответствующих температурах холодного и горячего сосудов T_1 и T_2 .

В соотношении (1) фактор разделения q_{ij} является функцией геометрических параметров установки, в связи с тем что значения $c_i^{T_k}$, $c_j^{T_k}$ зависят от объемов горячего и холодного сосудов двухколбового аппарата [9].

В работе [10] авторами был предложен метод вычисления α_{ij}^T через сдвиг концентраций Δc_i компонентов исследуемой смеси между холодной и горячей областями газа в стационарном состоянии, который для разреженных газов не зависит от геометрии установки [9]:

$$\alpha_{ij}^T = \left(\frac{\Delta c_i}{c_i} - \frac{\Delta c_j}{c_j} \right) / \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (2)$$

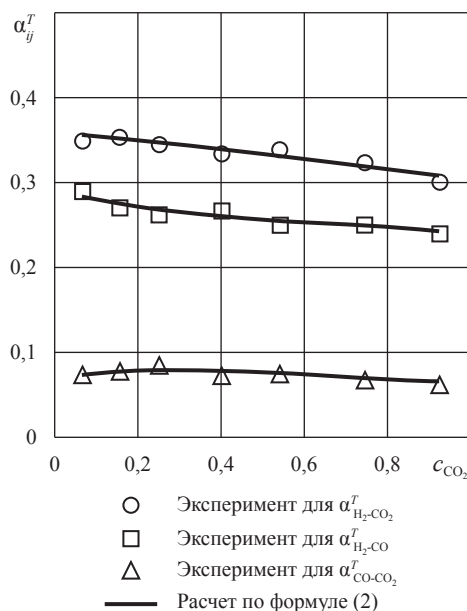


Рис. 5. Зависимость термодиффузионных постоянных α_{ij}^T системы $\text{H}_2 - \text{CO} - \text{CO}_2$ при $c_{\text{H}_2} / c_{\text{CO}_2} = 1,996$ от концентрации окиси углерода при $T_1 = 280 \text{ K}$ и $T_2 = 600 \text{ K}$

где Δc_i , Δc_j – сдвиг концентраций i -го и j -го компонентов газовой смеси между областями газа с температурами T_1 и T_2 ; T_1 и T_2 – температуры холодной и горячей областей газа; c_i и c_j – первоначальные значения концентраций i -го и j -го компонентов в исследуемой смеси газов. При этом если горячая область обогащается данным компонентом, то величина сдвига концентраций в формуле (2) берется со знаком плюс, если холодная – со знаком минус.

Значения α_{ij}^T , вычисленные из экспериментальных значений Δc_i , представлены на рис. 2–5.

Соотношение (2) также позволяет вычислить по известным теоретическим или экспериментальным значениям α_{ij}^T сдвиг концентраций данного компонента, входящего в многокомпонентную смесь:

$$\Delta c_i = c_i \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n c_j \alpha_{ij}^T \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (3)$$

Выражение (3) получено при условии, что $\sum_{i=1}^n \Delta c_i = 0$.

В работе [11] на основе уравнений, рассчитанных в рамках строгой кинетической теории многокомпонентных смесей [1, 12], было получено следующее соотношение для расчета термодиффузионного разделения Δc_i через соответствующее разделение в бинарных смесях газов Δc_{ij} :

$$\Delta c_i = c_i^2 \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n \Delta c_{ij} / c_{ij}^2, \quad (4)$$

где Δc_i – разделение i -го компонента в многокомпонентной смеси; c_i – концентрация i -го компонента в исходной многокомпонентной смеси; Δc_{ij} – соответствующее разделение в бинарной смеси при концентрации i -го компонента c_{ij} в исходной бинарной смеси газов при выполнении следующего условия:

$$(c_i/c_j)_{\text{бин}} = (c_i/c_j)_{\text{мн}}. \quad (5)$$

Значения разделения в многокомпонентной газовой системе Δc_i вычисляются по формуле (4) при тех же температурах горячей и холодной областей газа, что и значения разделения Δc_{ij} в бинарных смесях газов.

Значения Δc_{ij} при данных температурах в выражении (4) можно найти с помощью соответствующих экспериментальных данных или вычислить по соответствующим теоретическим или полуэмпирическим формулам, например приведенным в работах [13, 14].

Окончательно для расчета термодиффузионного разделения данного компонента в многокомпонентной смеси можно воспользоваться следующим соотношением:

$$\Delta c_i = c_i \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n \frac{(1 - a_{ij}/2)(\sqrt{m_j} - \sqrt{m_i})c_j}{c_{ij}\sqrt{m_i} + c_{ji}\sqrt{m_j}} \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (6)$$

где m_i и m_j – массы молекул сорта i и j ; a_{ij} – эмпирический коэффициент, методика расчета которого и значения для ряда бинарных систем газов приведены в работах [14, 15].

Для исследованных систем газов авторами были проведены расчеты термодиффузионного разделения Δc_i и термодиффузионной постоянной α_{ij}^T по формулам (2) и (6) со значениями a_{ij} , взятыми из работ [14, 15]. На рис. 1–5 эти расчеты представлены в виде сплошных либо

пунктирных линий. Согласно рисункам, между экспериментом и расчетами по формулам (2) и (6) наблюдается хорошее согласие. Средние величины отклонения эксперимента и расчета приведены в таблице.

На рис. 1–5 и в таблице среднее отклонение расчетных значений разделения от экспериментальных для данных систем лежит в пределах 4,0–5,1 %, что в два-три раза меньше средних отклонений от аналогичных данных, рассчитанных по теории Ф. ван дер Волка [1]. Кроме того, для всех исследованных систем максимальное отклонение расчета по формуле (6) от эксперимента не превышало 9 %, в то время как по теории Ф. ван дер Волка [1], например для систем $\text{H}_2 - \text{CH}_4 - \text{N}_2$ и $\text{H}_2 - \text{CO} - \text{CO}_2$, эти отклонения для отдельных смесей газов составляли около 40 %. Расчеты по теории Валлея и Винтера [2] в среднем для этих систем газов дают отклонение 20–35 %, а для отдельных смесей превышают 50 %. Расчеты по этим двум теориям дают аналогичные отклонения и для других трехкомпонентных систем газов [16].

Проведенное исследование позволяет рекомендовать предложенную схему расчета термодиффузионных характеристик в трехкомпонентных газовых смесях.

Список литературы

1. Van der Valk F. Thermal Diffusion in Ternary Mixtures I. Theory / F. van der Valk // *Physica.* – 1963. – V. 29. – № 5. – P. 417–426.
2. Whalley E. The Elementary Theory of Thermal Diffusion / E. Whalley, R.E.S. Winter // *Trans. Farad. Soc.* – 1950. – № 46. – P. 517–526.
3. Deb S.K. Thermal Diffusion in Ternary Gas Mixtures / S.K. Deb, A.K. Barua // *Physica.* – 1967. – V. 34. – № 3. – P. 438–444.
4. 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.
5. Deb S.K. Thermal Diffusion in Ternary System Helium – Neon – Carbon Dioxide / S.K. Deb, A.K. Barua // *Trans. Farad. Soc.* – 1968. – V. 64. – P. 358–362.
6. Laranjeira M.F. Experimental and Theoretical Thermal Diffusion factors in Gaseous mixtures III. Ternary Mixtures / M.F. Laranjeira, J. Kistemaker // *Physica.* – 1960. – V. 26. – № 6. – P. 431–440.

7. Chosh A.K. Thermal Diffusion in Multicomponent Gas Mixtures / A.K. Chosh, A.K. Batabyal, A.K. Barua // *J. Chem. Phys.* – 1967. – V. 47. – № 10. – P. 3704–3707.
8. Куликова О.А. Методика измерения термодиффузионного разделения в многокомпонентных газовых системах / О.А. Куликова // Информационные технологии, энергетика и экономика: матер. 9-й Межд. науч.-техн. конф. студентов и аспирантов. – Смоленск: Филиал МЭИ в г. Смоленске, 2012. – Т. 2. – С. 76–81.
9. Грю К.Э. Термическая диффузия в газах / К.Э. Грю, Т.Л. Иббс. – М.: ГИТТЛ, 1956. – 183 с.
10. Богатырев А.Ф. Термодиффузия в трехкомпонентных газовых системах / А.Ф. Богатырев, О.А. Куликова // Научное обозрение. – 2012. – № 3. – С. 160–166.
11. Богатырев А.Ф. Полуэмпирический метод расчета термодиффузионного разделения многокомпонентных газовых систем / А.Ф. Богатырев, О.А. Куликова, Л.И. Криволапова // Математические методы в технике и технологиях. ММТТ-25: сб. тр. XXV Межд. науч. конф. – Саратов: СГТУ, 2012. – Т. 9. – С. 94–96.
12. Вальдман Л. Явления переноса в газах при среднем давлении / Л. Вальдман // Термодинамика газов. – М.: Машиностроение, 1970. – С. 169–414.
13. 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.
14. Богатырев А.Ф. Методика обобщения экспериментальных данных по термодиффузионному разделению в разреженных газах / А.Ф. Богатырев, С.Н. Гудоменко, Е.Е. Маклецова // Теплофизические свойства веществ и материалов: сб. – М.: Изд-во стандартов, 1982. – Вып. 17. – С. 133–139.
15. Белалов В.Р. Методы расчета и обобщения характеристик молекулярного массопереноса в газах / В.Р. Белалов // Межрегиональная НТК студентов и аспирантов: сб. тр. – Смоленск: Универсум, 2004. – Т. 3. – С. 11–14.
16. Sielanko J. Termodyfuzja w wieloskladnikowej milszanie gazowej / J. Sielanko // *Postepy fizyki.* – 1972. – Т. 23. – Zerzyt 3. – S. 73–75.