

Калиахмет А.Б.,
Асембаева М.К.,
Нурмаханов Н., Ерикова Г.Е.

**Расчет эффективных
коэффициентов диффузии
компонентов
для двух природных
углеводородных газовых
смесей в воздухе в интервале
температур 273-1000 К**

Kaliakhmet A.B.,
Asembaeva M.K.,
Nurmahanov N., Erikova G.E.

**Calculation of the effective
diffusion coefficient of
components for two natural
hydrocarbon gas mixture in air in
the temperature range 273-1000 K**

Калиахмет А.Б.,
Асембаева М.К.,
Нурмаханов Н., Ерикова Г.Е.

**273-1000 К температура
аралығында ауадағы
екі табиғи көмірсутекті газ
қоспалары үшін эффективті
диффузия коэффициенттерін
есептеу**

Проведен расчет диффузионных процессов для некоторых природных углеводородных газовых смесей в воздухе в интервале температур 273-1000 К и $P = 0,101$ МПа. Определены эффективные коэффициенты диффузии (ЭКД) и матричные коэффициенты многокомпонентной диффузии. Показаны преимущества применения эффективных коэффициентов при описании массопереноса. Рассчитаны температурные зависимости эффективных коэффициентов диффузии для двух, трехкомпонентных газовых систем. В публикациях, связанных с определением температурных зависимостей газов в многокомпонентных смесях, неоднократно отмечалось, что влияние концентрации компонента весьма слабо отражается на показателе степени температурной зависимости компонента. Вычисленные коэффициенты могут быть использованы в качестве справочных данных.

Ключевые слова: диффузия, ЭКД, углеводородные газовые смеси, бароэффект, массоперенос.

The calculation of diffusion processes for some natural hydrocarbon gas mixtures in the air at the temperature range of 273-1000 K and $P = 0.101$ Mpa. The effective diffusion coefficients (ECD) and the matrix of multicomponent diffusion coefficients. The advantages of the use of effective mass transfer coefficients in the description. The temperature dependences of the effective diffusion coefficients for two, three – component gas systems. The publications related to the determination of the temperature dependence of gas in multicomponent mixtures, repeatedly noted that the effect of the concentration of the component is very poorly reflected in the exponent of the temperature dependence of the component. The calculated coefficients can be used as reference data.

Key words: diffusion, EDC, hydrocarbon gas mixture, thermal effect, mass transfer.

$P = 0,101$ МПа кезінде 273-1000 К температура аралығында ауадағы кейбір табиғи екі көмірсутекті газ қоспаларындағы диффузиялық процесстерге есептеу жүргізілді. Көпкомпонентті диффузияның эффективті диффузия коэффициенттері (ЭКД) мен диффузиялық масса тасымалдаудың матрицалық коэффициенттері (МКМД) анықталды. Масса алмасуды сипаттаудағы ЭДК артықшылықтары көрсетілді. Екі және үш компонентті газ қоспалары үшін ЭДК-нің температурадан тәуелділігі анықталды. Осыған дейінгі басылымдарда көпкомпонентті газ қоспасындағы температуралық тәуелділікті анықтауда, концентрациялық компоненттердің температуралық тәуелділігінің көрсеткіштік дәрежесіне әсері әршаңада аз екендігі бірнеше рет анықталған. Есептеу нәтижелері анықтамалық мәндер ретінде қолданылуы мүмкін.

Түйін сөздер: диффузия, ЭДК, көмірсутекті газ қоспасы, бароэффект, масса тасымалдау.

**РАСЧЕТ ЭФФЕКТИВНЫХ
КОЭФФИЦИЕНТОВ
ДИФФУЗИИ
КОМПОНЕНТОВ
ДЛЯ ДВУХПРИРОДНЫХ
УГЛЕВОДОРОДНЫХ
ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ
В ВОЗДУХ
В ИНТЕРВАЛЕ
ТЕМПЕРАТУР 273-1000 К**

Введение

В многочисленных исследованиях процессов переноса (диффузия, вязкость и теплопроводность) можно всегда проследить их взаимосвязь и влияние друг на друга, но данная монография будет ограничена описанием только одного из этих явлений – переноса массы вещества или диффузии. Под диффузией понимают самопроизвольное проникновение одного вещества в другое. Диффузия играет большую роль во многих процессах, распространенных в природе и технике.

Как природное явление, диффузию начали изучать с момента признания того факта, что все тела в окружающем нас мире состоят из молекул и атомов, которые, находясь в постоянном движении, взаимодействуют между собой, проникая друг в друга. Первые опубликованные научные работы по массопереносу относятся к началу XIX века – это работы Грегзма, Фика, позже Максвелла, Больцмана. В частности, Максвеллом и Больцманом была заложена основа молекулярно-кинетической теории, которая к настоящему времени достигла значительных успехов. Параллельно для описания процессов переноса многие ученые начинают привлекать термодинамическую и гидродинамическую теории.

На сегодняшний день физический механизм диффузионного процесса в двойной (бинарной) системе хорошо изучен, поэтому мы не будем уделять ему особого внимания, а остановимся на рассмотрении диффузии в многокомпонентных газовых смесях.

Метод ЭКД

В настоящее время в большинстве случаев для расчета и экспериментальной проверки диффузии в многокомпонентных смесях газов применяется метод ЭКД [1].

При использовании ЭКД предполагается, что многокомпонентный массоперенос можно описать обычным законом Фика с некоторым эффективным коэффициентом, который в случае двух компонентов будет тождественно равен коэффициенту взаимной бинарной диффузии [1,2]. Формально это утверж-

дение для i -го компонента \vec{j}_i – компонентной смеси газов записывается в виде первого закона Фика

$$\vec{j}_i = -D_i^{\text{эф}} \nabla c_i, \quad (1)$$

ЭКД приведенные в данной работе, были рассчитаны применительно к двухколбовому методу с использованием программы [3], разработанной на языке программирования BorlandDelphi, в диапазоне температур 273-1000 К.

Температурные зависимости ЭКД компонентов определялись в диффундирующих системах: 1. Air-0,9637CH₄+0,0022 C₂H₆+0,0003 C₃H₈+0,0001n – C₄H₁₀+0,0049 CO₂+0,0288 N₂; 2. Air+0,850 CH₄+0,033 C₂H₆+0,012 C₃H₈+0,005n – C₄H₁₀+0,001 CO₂+0,099 N₂ и представлялись в виде полуэмпирических формул в виде степенной зависимости ЭКД компонентов от температуры

$$D_{ii}^{\text{эф}} = D_{oi}^{\text{эф}} (T/T_0)^{n_i} \quad (2)$$

где n_i – показатель степени, а $D_{oi}^{\text{эф}}$ – ЭКД i -го компонента при различных температурах.

В литературе приводится ряд записей выражений для ЭКД. Мы будем использовать выражение из [4-9], которое легко проверяется в диффузионных экспериментах.

$$D_i^{\text{эф}} = D_{ii}^* + \sum_{j=1, j \neq i}^{k-1} D_{ij}^* \frac{dc_j}{dc_i}, \quad (3)$$

где D_{ii}^* , $D_{ij}^* = f(D_{ij}^*, y_p, y_j)$ – главные и перекрестные «практические» коэффициенты диффузии (ПКД) или матричные коэффициенты многокомпонентной диффузии (МКМД); dc_j / dc_i – отношение, связывающее изменение концентрации j -го компонента с изменением концентрации i -го компонента; D_{ij} – КВД пары газов i и j ; y_p , y_j – мольные доли компонентов i и j .

Выражение (3) в локальных величинах сложно для применения, поэтому его упрощают, заменяя его интегральным (усредненным по всему диффузионному слою) ЭКД i -го компонента $\bar{D}_i^{\text{эф}}$ компонентной смеси. Величины D_{ii}^* , D_{ij}^* рассчитываются для усредненных (среднее арифметическое) мольных долей, а отношение градиентов заменяют отношением разностей концентраций компонентов между точками θ и L на границах диффузионного слоя

$$\bar{D}_i^{\text{эф}} = \bar{D}_{ii}^* + \sum_{j=1, j \neq i}^{k-1} \bar{D}_{ij}^* \left(\frac{c_j^L - c_j^0}{c_i^L - c_i^0} \right) \quad (4)$$

Из (4) следует, что в зависимости от распределения компонентов внутри системы зависит знак ЭКД, который может быть как положительный, так и отрицательный.

Численный эксперимент

В данной работе через численный эксперимент была исследована диффузия двух природных углеводородных газовых смесей в воздух при $T = 273-1000$ К, и $P = 0,101$ МПа. Состав и концентрации компонентов в смесях были взяты из справочного пособия [10]. При этом выбор того или иного газового месторождения не был связан с классификацией предложенной в [11], а обуславливался только концентрацией основного газа – метана. Этот диапазон составлял от минимальных его значений в смеси до максимальных. В расчетах учитывались все компоненты, хотя многие из газов присутствовали в виде «следов». (В понятие «следовой» концентрации вкладывается следующий смысл: когда молекулы данного газа не испытывают соударений между собой, а сталкиваются только с молекулами других газов. В количественном отношении (смотря, какие газы в смеси) – это может достигать до 5-7 %). ниже перечислены газовые месторождения, приведен их состав и концентрации компонентов в мольных долях (отметим, что в дальнейшем для удобства будут использоваться не химические символы газов, а их цифровая нумерация, приведенная после них):

I. Вой-Вожское. Исследуемая система: Air(1) – 0,850 CH₄(2) + 0,033 C₂H₆(3) + 0,012 C₃H₈(4) + 0,005 n-C₄H₁₀(5) + 0,001 CO₂(6) + 0,099 N₂(7);

II. Комсомольское. Исследуемая система: Air(1) – 0,9637 CH₄(2) + 0,0022 C₂H₆(3) + 0,0003 C₃H₈(4) + 0,0001 n-C₄H₁₀(5) + 0,0049 CO₂(6) + 0,0288 N₂(7).

Так как диффузионный процесс в двухколбовом аппарате является нестационарным, то естественно представляет интерес поведение коэффициентов диффузии компонентов в системах с течением времени. В качестве примера такая зависимость представлена на рис. 1 для системы Air(1) – 0,850 CH₄(2) + 0,033 C₂H₆(3) + 0,012 C₃H₈(4) + 0,005 n-C₄H₁₀(5) + 0,001 CO₂(6) + 0,099 N₂(7).

Как видно из рис. 1, ЭКД газов за интервал времени в 200 минут практически не изменились, хотя изменение концентраций в колбах аппарата достигло значений близких к равновесным. Такое поведение газов вполне объяснимо

тем, что их КВД в воздух отличаются незначительно. Аналогичное поведение компонентов было получено и для всех других исследованных систем.

Ниже приведены вычисленные значения ЭКД и МКМД для двух систем природных газов. Для проведения расчетов были необходимы КВД пар газов, входящих в системы. Вычисления КВД проводились согласно теории Чепмена-Энскога с использованием потенциала Леннарда-Джонса [12] при $T = 273-1000$ К, $P = 0,101$ МПа. К сожалению, экспериментальных данных очень мало, поэтому нами использовались только расчетные значения (при желании читатель может сопоставить эти результаты с экспериментом, если таковой он имеет). Значения КВД следующие:

I) $D(1,2) = 0.217$; $D(1,3) = 0.144$; $D(2,3) = 0.151$; $D(1,4) = 0.111$; $D(2,4) = 0.121$; $D(3,4) =$

0.077 ; $D(1,5) = 0.079$; $D(2,5) = 0.105$; $D(3,5) = 0.066$; $D(4,5) = 0.050$; $D(1,6) = 0.151$; $D(2,6) = 0.165$; $D(3,6) = 0.104$; $D(4,6) = 0.079$; $D(5,6) = 0.067$; $D(1,7) = 0.203$; $D(2,7) = 0.217$; $D(3,7) = 0.144$; $D(4,7) = 0.112$; $D(5,7) = 0.096$; $D(6,7) = 0.151$ см²/с.

II) $D(1,2) = 0.045$; $D(1,3) = 0.030$; $D(2,3) = 0.034$; $D(1,4) = 0.024$; $D(2,4) = 0.027$; $D(3,4) = 0.018$; $D(1,5) = 0.021$; $D(2,5) = 0.024$; $D(3,5) = 0.016$; $D(4,5) = 0.012$; $D(1,6) = 0.033$; $D(2,6) = 0.036$; $D(3,6) = 0.024$; $D(4,6) = 0.018$; $D(5,6) = 0.016$; $D(1,7) = 0.041$; $D(2,7) = 0.045$; $D(3,7) = 0.030$; $D(4,7) = 0.024$; $D(5,7) = 0.021$; $D(6,7) = 0.032$ см²/с.

Также воздух полагался, как один компонент. Это вполне оправдано, если считать, что концентрации кислорода и азота не подвергаются сильным изменениям [12].

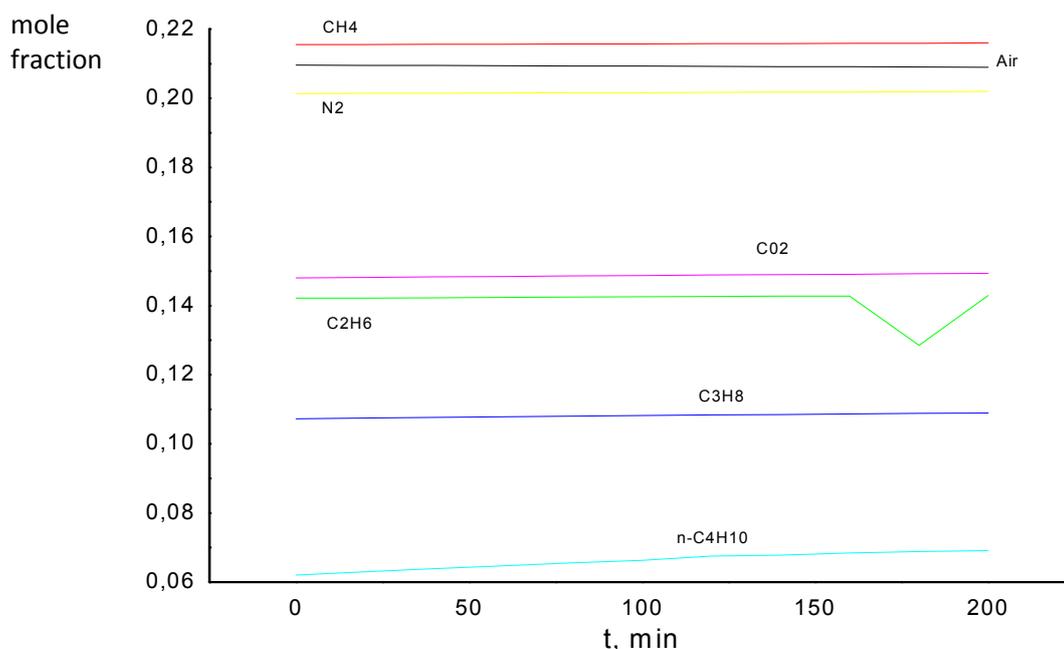


Рисунок 1 – Изменение ЭКД компонентов с течением времени в системе $\text{Air}(1) - 0,850 \text{ CH}_4(2) + 0,033 \text{ C}_2\text{H}_6(3) + 0,012 \text{ C}_3\text{H}_8(4) + 0,005 \text{ n-C}_4\text{H}_{10}(5) + 0,001 \text{ CO}_2(6) + 0,099 \text{ N}_2(7)$ при $T = 273$ К, $P = 0,101$ МПа

Ниже приведены вычисленные значения ЭКД и МКМД для начального распределения концентраций компонентов пяти систем природных газов при $T = 273-1000$ К, $P = 0,101$ МПа.

ЭКД компонентов системы I: 1 – 0,850; 2 – 0,033; 3 – 0,012; 4 – 0,005; 5 – 0,001; 6 – 0,099 см²/с.

МКМД системы I для независимых потоков и градиентов (первые шесть компонентов):

$D(1,1) = 0,20547$; $D(1,2) = -0,00709$; $D(1,3) = 0,02961$; $D(1,4) = 0,04704$; $D(1,5) = 0,06965$; $D(1,6) = 0,02666$;

$D(2,1) = 0,00005$; $D(2,2) = 0,21375$; $D(2,3) = 0,02687$; $D(2,4) = 0,03825$; $D(2,5) = 0,04010$; $D(2,6) = 0,02072$;

$D(3,1) = 0,00000$; $D(3,2) = -0,00017$; $D(3,3) = 0,14564$; $D(3,4) = 0,00163$; $D(3,5) = 0,00173$; $D(3,6) = 0,00098$;

$D(4,1) = 0,00001$; $D(4,2) = -0,00010$; $D(4,3) = 0,00039$; $D(4,4) = 0,11385$; $D(4,5) = 0,00066$; $D(4,6) = 0,00039$;

$D(5,1) = 0,00010$; $D(5,2) = -0,00005$; $D(5,3) = 0,00016$; $D(5,4) = 0,00026$; $D(5,5) = 0,08856$; $D(5,6) = 0,00016$;

$D(6,1) = 0,00000$; $D(6,2) = -0,00001$; $D(6,3) = 0,00003$; $D(6,4) = 0,00005$; $D(6,5) = 0,00006$; $D(6,6) = 0,15408 \text{ см}^2/\text{с}$.

Ниже приведены вычисленные значения ЭКД и МКМД для начального распределения концентраций компонентов двух систем природных газов при $T = 773,0 \text{ К}$, $P = 0,101 \text{ МПа}$.

ЭКД компонентов системы II: 1 – 0,9637; 2 – 0,0022; 3 – 0,0003; 4 – 0,0001; 5 – 0,0049; 6 – 0,0288 $\text{см}^2/\text{с}$.

МКМД системы II для независимых потоков и градиентов (первые шесть компонентов):

$D(1,1) = 0,04278$; $D(1,2) = -0,00209$; $D(1,3) = 0,00585$; $D(1,4) = 0,00899$; $D(1,5) = 0,01067$; $D(1,6) = 0,00415$;

$D(2,1) = 0,00000$; $D(2,2) = 0,04495$; $D(2,3) = 0,00495$; $D(2,4) = 0,00814$; $D(2,5) = 0,00941$; $D(2,6) = 0,00413$;

$D(3,1) = 0,00000$; $D(3,2) = -0,00001$; $D(3,3)$

$= 0,03178$; $D(3,4) = 0,00002$; $D(3,5) = 0,00002$; $D(3,6) = 0,00001$;

$D(4,1) = 0,00000$; $D(4,2) = 0,00000$; $D(4,3) = 0,00000$; $D(4,4) = 0,02532$; $D(4,5) = 0,00000$; $D(4,6) = 0,00000$;

$D(5,1) = 0,00000$; $D(5,2) = 0,00000$; $D(5,3) = 0,00000$; $D(5,4) = 0,00000$; $D(5,5) = 0,02232$; $D(5,6) = 0,00000$;

$D(6,1) = 0,00000$; $D(6,2) = -0,00001$; $D(6,3) = 0,00003$; $D(6,4) = 0,00005$; $D(6,5) = 0,00006$; $D(6,6) = 0,03434 \text{ см}^2/\text{с}$.

Как видно из приведенных данных, диффузионный процесс во второй газовой смеси можно описать, используя 5 ЭКД или 16 МКМД, а для третьей системы 7 ЭКД или 36 МКМД. Отсюда можно сделать вывод, что диффузию в этих системах по числу необходимых коэффициентов гораздо легче и проще описать, используя ЭКД, чем МКМД.

Заключение

Таким образом, вычисленные коэффициенты диффузии (ЭКД и МКМД) для двух природных многокомпонентных газовых систем могут служить в качестве справочной информации при описании массообменных процессов их компонентов в воздухе. Так как диффузионный процесс в двухколбовом аппарате является нестационарным, то естественно представляет интерес поведение коэффициентов диффузии компонентов в системах с течением времени. В качестве примера такая зависимость представлена в таблице 1 для Вой-Вожское месторождения (система I).

Литература

- Новосад З.И., Косов Н.Д. Эффективные коэффициенты диффузии трехкомпонентных смесей гелия, аргона и углекислого газа // ЖТФ. – 1970. – Т. 40, № 11. – С. 2368-2375.
- Берд Р., Стьюарт В., Лайтфут Е. Явления переноса: Пер. с англ. - М.: Химия, 1974. - 688 с.
- Жаврин Ю.И., Жаврин В.Ю., Косов В.Н. и др. Расчет многокомпонентного массопереноса в двухколбовом аппарате с применением языка программирования DELPHI // Вестник КазНУ, сер. физическая. – 2006. №2(22). – С 73-79.
- Айткожаев А.З., Жаврин Ю.И., Косов Н.Д., Курмакаев Ф.З. (Водород + аммиак) – азот. Водород – (азот + аммиак). Водород – азот – метан – аммиак – аргон. Эффективные коэффициенты диффузии в диапазоне давлений 0,2 ... 1,0 МПа при температуре 298 К // Таблицы РСД зарегистрированы во Всесоюзном научно-исследовательском центре по материалам и веществам Госстандарта 28 апреля 1992 г. под № ГСССД Р 429-92.
- Жаврин Ю.И., Косов В.Н., Кульжанов Д.У. и др. Исследование диффузии в газовых смесях, содержащих компоненты синтеза аммиака // ИФЖ. – 2001. - Т. 74, № 2. – С.133-136.
- Тирский Г.А. Вычисление эффективных коэффициентов диффузии в ламинарном диссоциированном многокомпонентном пограничном слое // ПММ. – 1969, Вып. 1. – С. 180-182.
- Жаврин Ю.И., Косов Н.Д., Новосад З.И. Описание нестационарной диффузии в многокомпонентных газовых смесях методом эффективных коэффициентов // ЖФХ. – 1975. – Т. 49, № 3. – С. 706-709.
- Жаврин Ю.И., Косов Н.Д., Белов С.М., Семидоцкая Н.И. О применении метода эффективных коэффициентов диффузии к диффузии в многокомпонентных газовых смесях при повышенных давлениях // Теплообмен в жидкостях и газах. – Алма-Ата, 1982. – С. 3.

- 9 Бычков А.Г., Жаврин Ю.И. Температурная зависимость эффективных коэффициентов диффузии некоторых смесей в изотермических и неизотермических условиях // НИИ ЭТФ Каз.ун-т. – Алма-Ата, 1993. – 10 с. Деп. В КазНИИКИ. 15.01.93. № 3985. Ка-93.
- 10 Селезнев В.Д., Смирнов В.Г. Диффузия трехкомпонентной смеси газов в системе двух колб // ЖТФ. 1981. – Т. 51. – №4. – Р. 795-800.
- 11 Косов Н.Д., Солоницын Б.П. Температурная зависимость коэффициентов самодиффузии и взаимной диффузии газов // Теплофизические свойства веществ и материалов. – М.: Изд-во Стандартов, 1982. – Вып. 17. – С. 4-24.
- 12 Жаврин Ю.И., Косов В.Н., Асембаева М.К., Поярков И.В., Федоренко О.В. Влияние концентрации на температурные зависимости эффективных коэффициентов диффузии // Известия НАН РК, сер. физ.-мат. – 2011. – № 3 (277). – С. 41-47.

References

- 1 Novosad Z.I., Kosov N.D. // ZhTF. 40, № 11.(1970). 2368-2375. (in russ).
- 2 R. Byrd, Stuart V., E. Lightfoot Yavlenieperenosа with angl.- M.: Chemistry, 1974. 688 p.(in Russ).
- 3 Zhavrin Y.I., Zhavrin V.Y., Kosov V.N. and others. // Vestnik KazNU, ser. fizicheskaya. 2(22). (2006). 73-79.(in russ).
- 4 Aytkozhaev A.Z., Zhavrin Y.I., Kosov N.D., Kurmakaev F.Z. (Vodorod + ammiak) – azot. Водород – (azot + ammiak). Vodorod – azot – metan – ammiak – argon. Effectivnyie koefficientyi diffuzii v diapazone davlenii 0,2 ... 1,0 MPapri temperature 298 K // Tablicy RCD zaregistrirrovani vo Vsesoiuznom nauchno-issledovatelskom centre po materialam I veshestvam Gosstandarta 28 aprelya 1992 g. pod № GSSSD. 429-92 p.(in russ).
- 5 Zhavrin Y.I., Kosov V.N., Kulzhanov D.U. and others// IFZh. 74(2).(2001).133-136.
- 6 G.A. Tirkii// PMM. 1. (1969). 180-182.(in russ).
- 7 Zhavrin Y.I., Kosov N.D., Novosad Z.I. // ZhFH. 49(3). (1975).706-709 p.(in russ).
- 8 Zhavrin Y.I., Kosov N.D., Belov S.M., Semidotskaya N.I. // Teplomassaperenos v zhidkostiyah I gazah. –Alma-Ata, 1982. – P.3.(in russ).
- 9 Bychkov A.G., Zhavrin Y.I. Temperature dependence of effective diffusion coefficients of some mixtures under isothermal and non-isothermal conditions// NIETF Kaz.un-t. – Alma-Ata, 1993. – 10 с. Деп. В КазНИИКИ. 15.01.93. № 3985. Ка-93.(in russ).
- 10 Seleznev V.D., Smirnov V.G. // ZhTF. 51(4).(1981). 795-800.(inruss).
- 11 Kosov N.D., Solonitsyn B.P. // Teploizicheskie svoistva veshestv Imaterialov. – М.: Izd-vo Standartov. 17. (1982). 4-24. (inruss).
- 12 Zhavrin Y.I., Kosov V.N., Asembaeva M.K., Poyarkov I.V., Fedorenko O.V. // Izvestiya NANRK, ser. fiz.-mat. № 3 (277). (2011). 41-47 (inruss).