

## ТЕПЛОФИЗИКА

### ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭФФЕКТИВНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ МЕТАНА, ПРОПАНА И БУТАНА В ВОЗДУХЕ

Ю.И. Жаврин, В.Н. Косов, И.В. Поярко, О.В. Федоренко, М.К. Асембаева  
НИИЭТФ, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы

Рассчитана температурная зависимость эффективных коэффициентов диффузии (ЭКД) и матричных коэффициентов многокомпонентной диффузии (МКМД) продуктов при полном сгорании метана ( $0,0950\text{CO}_2 + 0,1901\text{H}_2\text{O} + 0,7149\text{N}_2$ ), пропана ( $0,1036\text{CO}_2 + 0,1382\text{H}_2\text{O} + 0,7582\text{N}_2$ ) и бутана ( $0,1043\text{CO}_2 + 0,1304\text{H}_2\text{O} + 0,7653\text{N}_2$ ) в воздухе и при дальнейшей их диффузии в воздух в диапазоне температур от 298 до 1000 К и давлении 0,101 МПа. Расчеты проводились применительно к двухколбовому диффузионному аппарату.

Показано, что ЭКД и диагональные МКМД каждого компонента в смесях имеют свои постоянные показатели температурной зависимости. Для недиагональных коэффициентов МКМД показатель степени температурной зависимости не является постоянной величиной.

Изучению температурной зависимости коэффициентов диффузии газов, в многокомпонентных смесях посвящено весьма ограниченное число работ (нам известны только две [1,2]), из которых достаточно сложно делать общие выводы. Поэтому в настоящей статье через численный эксперимент определены показатели температурной зависимости компонентов в смесях, являющимися продуктами сгорания метана, пропана и бутана в воздухе. Реализовать проведение подобных экспериментальных исследований достаточно сложно. Однако исчерпывающую информацию о переносных и других свойствах газов и их смесей можно получить апробированным расчетным методом, что позволяет обеспечить выбор оптимальных режимов работы оборудования и технологических процессов. Такой подход значительно снижает затраты на весь производственный цикл.

Целью данной работы являлось нахождение температурных зависимостей коэффициентов диффузии продуктов при сгорании метана, пропана и бутана в воздухе, которые затем диффундировали в воздух. Для этого был применен метод эффективного коэффициента диффузии (ЭКД), как один из простых, но в тоже время достаточно точных. Мы не будем детально останавливаться на процедуре его введения, свойствах, физическом смысле, а отсылаем читателя к соответствующей литературе (см., например, [3-6]).

Метод ЭКД основан на том предположении, что процесс многокомпонентного массопереноса можно описать ЭКД, который в случае бинарной системы будет тождественно равен обычному коэффициенту взаимной диффузии (КВД). Формально это утверждение для одномерного случая записывается в виде первого закона Фика

$$j_i = -D_i^{\text{эф}} \frac{dc_i}{dx}, \quad (1)$$

где  $j_i$ ,  $c_i$  – плотность диффузионного потока и концентрация  $i$  – го компонента соответственно.

Таким образом, поток  $i$  – го компонента в  $n$  – компонентной газовой смеси определяется только градиентом данного компонента и его ЭКД.

На сегодняшний день имеется достаточно информации по изучению многокомпонентного массопереноса (для самых общих случаев) с использованием ЭКД. Параллельно с экспериментом разрабатывались методы расчета многокомпонентной

диффузии, основу которых составляли уравнения Стефана-Максвелла. Апробация этого метода на многочисленных экспериментах показала, что он физически правильно описывает диффузионный процесс с достаточной для практики точностью и кроме того прост в использовании [7-9]. В литературе приводится ряд записей выражений для ЭКД. Мы будем использовать выражение из работ [9,10], которое легко проверяется на опыте

$$D_i^{\text{эф}} = D_{ii}^* + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n-1} D_{ij}^* \frac{dc_j}{dc_i}, \quad (2)$$

где  $D_{ii}^*$ ,  $D_{ij}^* = f(D_{ij}, y_i, y_j)$  – главные и перекрестные «практические» коэффициенты диффузии или их иногда называют матричными коэффициентами 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  $j$ ;  $y_i, y_j$  – мольные доли компонентов  $i$  и  $j$ .

Выражение (2) в локальных величинах достаточно сложно для применения, поэтому его упрощают, переходя к приближенному вычислению интегрального (усредненному по всему диффузионному слою) ЭКД  $i$  – го компонента в  $n$  компонентной смеси. Величины  $D_{ii}^*$ ,  $D_{ij}^*$  рассчитываются для усредненных (среднее арифметическое) мольных долей, а отношение градиентов заменяют отношением разностей концентраций компонентов между точками  $0$  и  $L$  на границах диффузионного слоя

$$\bar{D}_i^{\text{эф}} = \bar{D}_{ii}^* + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n-1} \bar{D}_{ij}^* \left( \frac{c_j^L - c_j^0}{c_i^L - c_i^0} \right) \quad (3)$$

Из (3) следует, что от распределения компонентов внутри системы зависит знак ЭКД, который может быть как положительный, так и отрицательный.

При измерении ЭКД в большинстве задач нами использовался метод двухколбового диффузионного прибора [11]. Конструкция диффузионного аппарата, приборов и узлов, входящих в экспериментальную установку, а также методика работы детально описаны в [12]. Один из аппаратов, который использовался в работе, имел следующие параметры: объемы верхней и нижней колб –  $V_v = V_n = 76,9 \text{ см}^3$ ; длина и диаметр диффузионного канала  $L = 7,055 \text{ см}$  и  $d = 0,4 \text{ см}$  соответственно. Для данного аппарата комплекс геометрических размеров  $B = L \cdot V_v \cdot V_n / S \cdot (V_v + V_n)$  (постоянная прибора, где  $S$  – площадь поперечного сечения канала) был равен  $2261 \text{ см}^2$ . В представленных расчетах постоянная диффузионного аппарата была равна  $2500 \text{ см}^2$ .

Для полного сгорания гомогенных смесей метана, пропана и бутана в воздухе учитывалось, что на один объем метана необходимо - 9,52, пропана - 23,8 и бутана - 30,95 объемов воздуха соответственно [13]. Состав сухого атмосферного воздуха полагался равным 0,79 мольных долей азота и 0,21 мольных долей кислорода, причем к концентрации азота была отнесена мольная доля  $\sim 0,01$  аргона, как газа, не участвующего в горении. Присутствие остальных газов в воздухе мало, либо ничтожно мало и они не учитывались.

Таким образом, после реакции горения получим следующие составы смесей (мольные доли) для: метана –  $0,0950\text{CO}_2 + 0,1901\text{H}_2\text{O} + 0,7149\text{N}_2$ , пропана –  $0,1036\text{CO}_2 + 0,1382\text{H}_2\text{O} + 0,7582\text{N}_2$  и бутана  $0,1043\text{CO}_2 + 0,1304\text{H}_2\text{O} + 0,7653\text{N}_2$ , которые затем диффундируют в воздух. В этом случае воздух полагался, как один газ. Такое допущение вполне оправдано, так как необходимые данные имелись в справочной литературе [14], а это температурные зависимости коэффициентов взаимной диффузии (КВД)  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2$  в воздух.

Окончательно температурные зависимости находились для газовых систем: 1 -  $0,0950\text{CO}_2(1) + 0,1901\text{H}_2\text{O}(2) + 0,7149\text{N}_2(3)$  - Air(4); 2 -  $0,1036\text{CO}_2(1) + 0,1382\text{H}_2\text{O}(2) +$

0,7582N<sub>2</sub>(3) – Air(4); 3 - 0,1043CO<sub>2</sub>(1) + 0,1304H<sub>2</sub>O(2) + 0,7653N<sub>2</sub>(3) - Air(4) при давлении 0,101 МПа и интервалах температур 298-1000 К. Отметим, что в дальнейшем для удобства будут использоваться не химические символы газов, а их цифровая нумерация, приведенная в скобках.

Расчет температурных зависимостей ЭКД компонентов в смесях проводился по удобной для практических целей формуле (аналогичная форма записи применяется для описания температурных зависимостей КВД)

$$D_i^{\text{эф}} = D_{0i}^{\text{эф}} \left( \frac{T}{T_0} \right)^{n_i}, \quad (2)$$

где  $n_i$  – показатель степени;  $D_{0i}^{\text{эф}}$  – ЭКД  $i$  – го компонента при  $T_0 = 298$  К.

Таким образом, для проведения расчетов необходимо знать значения  $D_{0i}^{\text{эф}}$  для каждого компонента смеси при  $T_0 = 298$  К.

Методика определения  $n_i$  состояла из следующих последовательных операций. Во-первых, используя справочные данные о температурных зависимостях КВД пар газов [14], входящих в системы, рассчитывались КВД при соответствующей температуре от 298 до 1000 К с интервалом в 100 К. Показатели температурных зависимостей бинарных смесей были следующие:  $D_{12} - n = 1,84$ ;  $D_{13} - n = 1,73$ ;  $D_{14} - n = 1,70$ ;  $D_{23} - n = 1,80$ ;  $D_{24} - n = 1,80$ ;  $D_{34} - n = 1,90$ . Тогда для  $T_0 = 298$  К и  $P = 0,101$  МПа:  $D_{012} = 0,172$ ;  $D_{013} = 0,168$ ;  $D_{014} = 0,165$ ;  $D_{023} = 0,253$ ;  $D_{024} = 0,253$ ;  $D_{034} = 0,210$  см<sup>2</sup>/с.

Затем вычисленные при заданных температурах КВД использовались для определения  $D_i^{\text{эф}}$  каждого компонента смеси [9]. Из полученных данных согласно (2) определялись показатели степеней температурных зависимостей газов, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1. Показатели степеней температурной зависимости ЭКД и диагональных коэффициентов МКМД углекислого газа, паров воды, азота и воздуха для исследованных систем. Для каждой системы во второй строке приведены значения  $D_{0i}^{\text{эф}}$  и  $D_{0ii}$  [см<sup>2</sup>/с] для всех газов при  $T_0 = 298$  К, а в третьих строках значения  $n_i$ .

Показатели степеней температурной зависимости компонентов, $n_i$							
1. Система 0,0950CO <sub>2</sub> (1) + 0,1901H <sub>2</sub> O(2) + 0,7149N <sub>2</sub> (3) – Air(4)							
$D_1^{\text{эф}}$	$D_2^{\text{эф}}$	$D_3^{\text{эф}}$	$D_4^{\text{эф}}$	$D_{11}$	$D_{22}$	$D_{33}$	$D_{44}$
0,164	0,251	0,209	0,213	0,167	0,247	0,211	0,211
1,683	1,799	1,899	1,863	1,720	1,802	1,882	1,881
2. Система 0,1036CO <sub>2</sub> (1) + 0,1382H <sub>2</sub> O(2) + 0,7582N <sub>2</sub> (3) – Air(4)							
$D_1^{\text{эф}}$	$D_2^{\text{эф}}$	$D_3^{\text{эф}}$	$D_4^{\text{эф}}$	$D_{11}$	$D_{22}$	$D_{33}$	$D_{44}$
0,164	0,251	0,209	0,210	0,167	0,247	0,210	0,210
1,685	1,799	1,898	1,866	1,717	1,802	1,884	1,882
3. Система 0,1043CO <sub>2</sub> (1) + 0,1304H <sub>2</sub> O(2) + 0,7653N <sub>2</sub> (3) – Air(4)							
$D_1^{\text{эф}}$	$D_2^{\text{эф}}$	$D_3^{\text{эф}}$	$D_4^{\text{эф}}$	$D_{11}$	$D_{22}$	$D_{33}$	$D_{44}$
0,164	0,251	0,209	0,210	0,167	0,247	0,210	0,210
1,685	1,799	1,898	1,867	1,717	1,802	1,884	1,882

Из таблицы 1 видно, что каждый коэффициент диффузии компонентов в смесях имеет свой показатель температурной зависимости. Это утверждение относится как к  $D_i^{эф}$ , так  $D_{ii}$ . Из данных таблицы следует, что показатели степени температурной зависимости для одних и тех же газов в смесях очень близки, т.е. фактически не зависят от концентрации. Ранее это отмечалось в работах [1,2]. Отметим еще один момент, связанный с перекрестными коэффициентами в МКМД. Для этих коэффициентов показатели степеней температурной зависимости не являются постоянными и их определение не имеет смысла.

Таким образом, при необходимости проведения расчетов диффузионных потоков в сложных газовых смесях, когда требуется знать температурные зависимости коэффициентов диффузии компонентов, то предпочтение должно быть отдано методу ЭКД, так как только он позволяет в полной мере описать процесс многокомпонентного массопереноса.

### Литература

1. Жаврин Ю.И. Температурная зависимость эффективных коэффициентов диффузии для двух тройных систем в интервале температур 298-363 К // Теплофизика газов и жидкостей. – Алма-Ата, 1980. – С. 22-26.
2. 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.
3. Тирский Г.А. Вычисление эффективных коэффициентов диффузии в ламинарном диссоциированном многокомпонентном пограничном слое // ПММ. – 1969. – Вып. 1. – С. 180-182.
4. 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.
5. Лайтфут Э. Явления переноса в живых системах. Биомедицинские аспекты переноса количества движения и массы: Пер. с англ. – М.: Мир, 1977. – 520 с.
6. Косов Н.Д., Жаврин Ю.И., Новосад З.И. Диффузия в многокомпонентных газовых смесях // Теплофизические свойства веществ и материалов. – М.: Изд-во стандартов, 1982. – Вып. 17. – С. 86-112.
7. Жаврин Ю.И., Косов Н.Д., Новосад З.И. Расчет эквимолярной диффузии в многокомпонентных газовых смесях методом эффективных коэффициентов // Диффузия в газах и жидкостях. – Алма-Ата: МВ и ССО КазССР, 1974. – С. 12-19.
8. Жаврин Ю.И., Косов Н.Д. и др. Расчет диффузионного процесса в двухколбовом аппарате для случая многокомпонентной газовой смеси / Каз. ун-т, НИИ ЭТФ. – Алматы, 1995. – 26 с. Деп. В КазгосИНТИ 05.07.95. № 6239. Ка-95.
9. Жаврин Ю.И., Жаврин В.Ю., Косов В.Н., Поярков И.В. Расчет многокомпонентного массопереноса в двухколбовом аппарате с применением языка программирования DELPHI // Вестник КазНУ. Сер. физ. – Алматы, 2006. – № 2 (22). – С. 73-79.
10. Новосад З.И., Косов Н.Д. Эффективные коэффициенты диффузии трехкомпонентных газовых смесей гелия, аргона и углекислого газа // ЖТФ. – 1970. – Т. 40, № 11. – С. 2368-2375.
11. Andrew S.P.S. A simple Method of Measuring Gaseous Diffusion Coefficient // Chem. Eng. Sci. – 1955. - V. 4. – P. 269-272.
12. 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 // Тепломассоперенос в жидкостях и газах. – Алма-Ата, 1982. – С. 3-12.

13. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. 4-е изд., исправ. и доп. – Киев: «Наукова думка», 1974. – 992 с.

14. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Физматгиз, 1963. – 708 с.

### **АУАДА ЖАНАТЫН МЕТАН, ПРОПАН ЖӘНЕ БУТАННЫҢ ЭФФЕКТИВТІК ДИФфуЗИЯ КОЭФФИЦИЕНТТЕРІНІҢ ТЕМПЕРАТУРАЛЫҚ ТӘУЕЛДІЛІГІ**

**Жаврин Ю.И., Косов В.Н., Поярко́в И.В., Федоренко О.В., Асембаева М.К.**

Қысымы 0,101 МПа мен температурасы 298 мен 1000 К аралықтағы ауада толық жанған кездегі метан ( $0,0950\text{CO}_2 + 0,1901\text{H}_2\text{O} + 0,7149\text{N}_2$ ), пропан ( $0,1036\text{CO}_2 + 0,1382\text{H}_2\text{O} + 0,7582\text{N}_2$ ) және бутанның ( $0,1043\text{CO}_2 + 0,1304\text{H}_2\text{O} + 0,7653\text{N}_2$ ) ауадағы диффузиясы мен (ЭДК) эффективтік диффузия коэффициенттері және (КДМК) көпкомпонентті диффузияның матрицалық коэффициенттерінің температуралық тәуелділігі есептелді. Есептеу екіколбалық диффузиялық аппаратқа негізделі жүргізілді.

Қоспадағы әр компоненттің өзінің ЭДК мен диагональді КДМК-ң температуралық тәуелділігінің тұрақты көрсеткіші болатындығы көрсетілді. Диагональді емес КДМК-ң температуралық тәуелділігінің көрсеткіштік дәрежесі тұрақты болмайды.

### **TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE EFFECTIVE DIFFUSION COEFFICIENTS OF COMBUSTION PRODUCTS OF METHANE, PROPANE AND BUTANE IN AIR**

**Yu.I. Zhavrin, V.N. Kosov, I.V. Poyarkov, O.V. Fedorenko, M.K. Asembaeva**

Temperature dependence of the effective diffusion coefficients (EDC) and the matrix coefficients of multicomponent diffusion (MCMD) of products under full combustion of methane ( $0,0950\text{CO}_2 + 0,1901\text{H}_2\text{O} + 0,7149\text{N}_2$ ), propane ( $0,1036\text{CO}_2 + 0,1382\text{H}_2\text{O} + 0,7582\text{N}_2$ ) and butane ( $0,1043\text{CO}_2 + 0,1304\text{H}_2\text{O} + 0,7653\text{N}_2$ ) in the air and its subsequent diffusion in the air in the temperature range from 298 to 1000 K and a pressure 0,101 MPa is calculated.

Calculations were carried out for two flask diffusion apparatus. It is shown that the EDC and the diagonal MCMD for each component in the mixtures have its constant factor of the temperature dependence. For the nondiagonal coefficients MCMD the factor of the temperature dependence is not constant.