

УДК 536.7

Расчет коэффициентов переноса химически реагирующих систем*

Ю.Б. Шмельков, Е.В. Самуйлов

Энергетический институт им. Г.М. Кржижановского, Москва

E-mail: YurezSml@mail.ru

В работе предложен новый метод расчета теплопроводности газовой смеси с учетом протекающих в ней химических реакций, позволяющий оценивать вклад в химическую составляющую теплопроводности от каждой реакции в отдельности. Также представлено краткое описание использованного в работе метода определения парных интегралов столкновения. Было проведено сравнение результатов расчета по предложенному методу с экспериментальными данными и с данными, полученными по существующим методам расчета в диапазоне температур 500–2500 К при атмосферном давлении. Сравнение проводилось как для чистых газов, так и для газовых смесей, в том числе для продуктов сгорания твердых топлив.

Полученные результаты могут применяться при разработке и проектировании систем, связанных с теплообменом, газодинамикой, переработкой твердых и жидких топлив, например котельных агрегатов, авиадвигателей и в других приложениях.

Ключевые слова: теплопроводность, свойства переноса, многокомпонентные системы.

Введение

При решении ряда научных и технических проблем значительную роль играют высокотемпературные процессы с физико-химическими превращениями. Экспериментальные способы исследования подобных явлений, как правило, дороги, и потому большое значение приобретает численный эксперимент, позволяющий анализировать процессы и делать выводы о поведении исследуемых систем на основании модельных представлений. Особое значение имеет задача определения свойств переноса, поскольку последние присутствуют в большинстве уравнений и безразмерных критериев, описывающих процессы газодинамики, теплообмена [1]. Отдельно можно выделить проблему определения свойств переноса оксида углерода и его смесей, которые являются одним из основных продуктов сгорания твердых топлив и представляют интерес с экологической точки зрения [2]. В сложных смесях важную роль играют протекающие в процессе нагрева химические реакции, поэтому их необходимо учитывать при решении задач, связанных с определением состава и свойств такой системы [3]. Наиболее существенен вклад реакционной составляющей в теплоемкость и теплопроводность газовых смесей. Помимо этого интерес представляет изучение свойств газовых смесей в области высоких температур, где существенный вклад вносит ионизация компонентов смеси.

* Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 10-08-00468).

В последнее время появился ряд работ, в которых рассматривается вопрос моделирования свойств переноса плазмы при стандартных условиях [4–6] и в условиях повышенного давления [7].

Настоящая работа состоит из двух частей. В первой кратко описывается метод расчета состава сложной смеси и алгоритм работы программы, а также проводится описание метода определения парных сечений взаимодействия молекул и реакционной составляющей теплопроводности. Во второй части дается описание полученных результатов и их сравнение с известными данными.

Метод и алгоритм расчета. Метод расчета состава системы

Для определения свойств переноса необходимо иметь данные по составу системы и парным интегралам столкновения отдельных ее компонентов. Основные предположения, исходя из которых проводится расчет состава и термодинамических свойств, заключаются в следующем:

- силы поверхностного натяжения на границах раздела фаз пренебрежимо малы;
- газовая фаза — смесь идеальных газов;
- конденсированные фазы — либо чистые вещества, либо идеальные растворы различных веществ;
- при смешивании конденсированных веществ предполагается аддитивность объема и внутренней энергии.

Полное описание данного метода определения состава и термодинамических свойств многокомпонентных газовых систем, а также обсуждение вопроса достоверности использовавшихся допущений можно найти в работе [8]. Ниже описан алгоритм программы ТЕТРАН, которая была написана на основе вышеупомянутого метода.

Для проведения расчетов при помощи программы ТЕТРАН необходимо задать исходный атомарный состав системы, перечень конденсированных и газообразных веществ, которые могут образоваться при сжигании топлива, а также термодинамические потенциалы всех веществ и их энтальпии образования в стандартных условиях из элементов в стандартных состояниях. Термодинамические потенциалы и энтальпии образования берутся для соответствующих элементов из базы данных. Программой ТЕТРАН предусмотрена возможность расчета многофазных систем. Типы конденсированных фаз задаются предварительно, число их определяется правилом фаз Гиббса: $w = 2 + k - r$, где w — число свободных интенсивных переменных, k — число независимых компонентов в системе, r — число фаз. Алгоритм решения системы линейных итерационных уравнений универсален относительно изменения количества или состава конденсированных фаз. Расчет ведется от высоких температур, где в качестве начальных приближений задаются концентрации атомов системы. С целью улучшения сходимости процесса итераций сначала проводится расчет при заданных балластных концентрациях конденсированных фаз. Полученные концентрации далее, при окончательном решении итерационных уравнений, используются в качестве начальных приближений. При этом концентрации балластных фаз полагаются равными малым величинам. Расчет проводится одновременно для двух пар независимых параметров: V, T и P, T . В случае возникновения проблем со сходимостью процесса по одной из пар переменных программа автоматически продолжает считать и выдавать правильные результаты только по другой паре переменных, после нескольких шагов по температуре «плохая точка» обходится и далее ведется расчет снова по двум парам переменных.

Программа обеспечена базой термодинамических данных более чем для 3000 индивидуальных веществ, образующихся в результате различных реакций. Они представлены в виде коэффициентов аппроксимации энергии Гиббса в соответствующем интервале температур для следующего полинома:

$$G = \varphi_0 + \varphi_1 \ln x + \varphi_2 x^{-2} + \varphi_3 x^{-1} + \varphi_4 x + \varphi_5 x^2 + \varphi_6 x^3, \text{ где } x = T \cdot 10^{-4}.$$

Выбор функции Гиббса в качестве основной обусловлен тем, что из нее легко могут быть получены любые другие термодинамические функции для вещества.

Метод расчета сечений взаимодействия

Сечения взаимодействия молекул $Q_{ij}^{(1,1)}$, Å^2 и $Q_{ij}^{(2,2)}$, Å^2 определялись исходя из известных экспериментальных данных по свойствам переноса индивидуальных веществ и бинарных смесей с помощью данных о параметрах потенциала взаимодействия и с использованием комбинационного правила $Q_{ij} = \sqrt{Q_{ii}Q_{jj}}$, удовлетворительно описывающего взаимодействие большинства пар разнородных атомов и молекул. Для восстановления интегралов столкновения исходя из данных о потенциалах взаимодействия использовались зависимости, приведенные в работе [9], при этом рассматривались следующие потенциалы.

а) Экспоненциальный потенциал $U(r) = A \exp(-r/\rho)$, где A , ρ — задаваемые параметры потенциала. Комбинационное правило для частиц разного сорта: $A_{ij} = \sqrt{A_{ii}A_{jj}}$, $\rho_{ij} = 2\rho_i\rho_j/(\rho_i + \rho_j)$. Погрешность аппроксимации не более 1 %.

б) Степенной потенциал $U(r) = C/r^n$, где C , n — задаваемые параметры потенциала. Погрешность аппроксимации не более 1 %.

в) Потенциал Леннарда-Джонса (6–12) $U(r) = 4\varepsilon \left[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6 \right]$, где ε , σ — задаваемые параметры потенциала. Погрешность аппроксимации не более 1–2 %. В работе [10] рассматривался вопрос точности расчета свойств переноса при использовании различных потенциалов взаимодействия. В том числе в ней было показано, что при низких температурах нежелательно использование экспоненциального потенциала из-за возрастающего отклонения результатов от экспериментальных данных.

Сечения столкновений заряженных частиц друг с другом рассматривались в ряде работ (см., например, [11]), для описания взаимодействия между заряженными частицами был использован экранированный кулоновский потенциал. Вычисления, проведенные в рамках классической механики, показали, что в общем случае эффективные сечения для потенциала притяжения отличаются от сечений для потенциала отталкивания. Транспортные сечения электрон–нейтрал, используемые для вычисления коэффициентов электропроводности и электронной теплопроводности, задаются в аналитическом виде как функция от температуры.

Одной из главных составляющих погрешности расчетных значений коэффициентов переноса сложных смесей является погрешность интегралов столкновений компонентов. Наибольшую погрешность имеют интегралы столкновений для пары $\text{CO}_2\text{-CO}_2$, она составляет 0,3–10 % для $Q_{ij}^{(2,2)}$ и 5–30 % для $Q_{ij}^{(1,1)}$. Все необходимые исходные данные по интегралам столкновения основных использовавшихся в расчетах компонент можно найти в работах [12], [13]. Большое количество данных по потенциалам взаимодействия молекул приведено в работе [14].

Метод расчета свойств переноса системы

Зная исходные данные о системе, полученные описанным выше способом, можно найти свойства переноса. Для нахождения вязкости, плотности, вкладов в теплопроводность от столкновения тяжелых частиц и внутренних степеней свободы можно воспользоваться методом, описанным в работе [15]. Там же приведено описание способа нахождения вклада в теплопроводность, возникающего за счет протекающих в системе химических

реакций, основанного на известных работах [16, 17]. Теплопроводность без учета присутствующих в системе химических реакций мы будем называть «замороженной».

В настоящей работе представлен новый метод расчета реакционной составляющей теплопроводности, позволяющий оценивать вклад каждой из протекающих реакций. Считаем, что реакционная теплопроводность выражается через потоки компонентов смеси следующим образом:

$$\lambda_R \text{grad } T = - \sum_{i=1}^{\mu} \bar{W}_i H_i,$$

где H_i — энтальпия компоненты i , \bar{W}_i — поток молекул сорта i .

Для каждой реакции можно записать:

$$\sum_{k=1}^{\mu} n_{ik} X_k = 0,$$

где X_k — химический символ компоненты k , n_{ik} — молярные стехиометрические коэффициенты реакции. Также для каждой реакции можно записать:

$$\sum_{k=1}^{\mu} n_{ik} W_k = 0 \quad \text{и} \quad \sum_{k=1}^{\mu} n_{ik} H_k = \Delta H_i,$$

где ΔH_i — изменение энтальпии в реакции i .

В итоге получаем

$$\lambda_R \text{grad } T = \sum_{i=1}^{\nu} W_i \Delta H_i.$$

В качестве выражения для потока молекул используем формулу из работы [9]:

$$\bar{W}_i = (n^2 / \rho) \sum_{k=1}^{\mu} D_{ik} M_k \text{grad } x_k.$$

Здесь ρ — массовая плотность, D_{ik} — коэффициент многокомпонентной диффузии, M_k — молекулярная масса компоненты k , x_k — мольная доля. В результате получаем выражение для реакционной составляющей теплопроводности:

$$\lambda_R = (n^2 / \rho) \sum_{k=1}^{\mu} \sum_{i=1}^{\nu} \Delta H_i D_{ik} M_k \frac{\partial x_k}{\partial T}.$$

Коэффициент многокомпонентной диффузии определялся при помощи выражений, представленных в работе [9].

Результаты и их обсуждение

В текущем разделе приводятся сравнения результатов расчетов по указанным выше методам с известными авторам экспериментальными и теоретическими данными. В качестве веществ для проведения сравнения были выбраны азот, кислород, вода и воздух. Помимо этого имеются результаты для водорода и углекислого газа и продуктов сгорания углей среднего состава.

В качестве экспериментальных использовались данные из работ [18, 19], расчетные данные были получены из общедоступной базы данных NIST (National Institute of Standards and Technology). Также использовались данные по свойствам продуктов сгорания углей из нормативного метода [20].

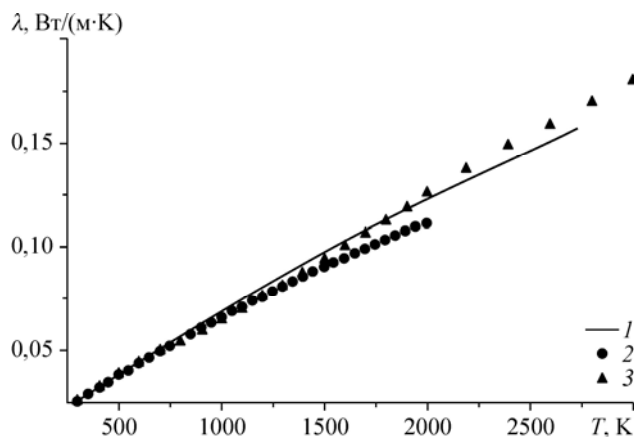


Рис. 1. Сравнение результатов расчета теплопроводности азота с известными данными.
1 — результаты расчета, 2 — данные NIST, 3 — данные работы [18].

На рис. 1–3 приведено сравнение теплопроводности для азота, водяного пара и воздуха с имеющимися данными в диапазоне температур 300–3000 К. Видно, что вклад реакционной составляющей в теплопроводность азота невелик из-за высокой температуры диссоциации.

В то же время для водяного пара и воздуха можно наблюдать характерное увеличение теплопроводности за счет протекающих химических реакций, в частности, непосредственно реакции разложения молекул водяного пара и последующей диссоциации молекул кислорода и водорода. За счет этих реакций увеличиваются концентрации компонент, вследствие этого растут коэффициенты бинарной диффузии, что в итоге сказывается на росте теплопроводности. Величина прироста теплопроводности за счет конкретной химической реакции в основном определяется разностью энтальпий, т. е. тепловым эффектом реакции.

Результаты сравнения расчетов с известными экспериментальными и расчетными данными были представлены в виде итоговой таблицы. В ней приведено максимальное отличие каждого из свойств для данного диапазона температур.

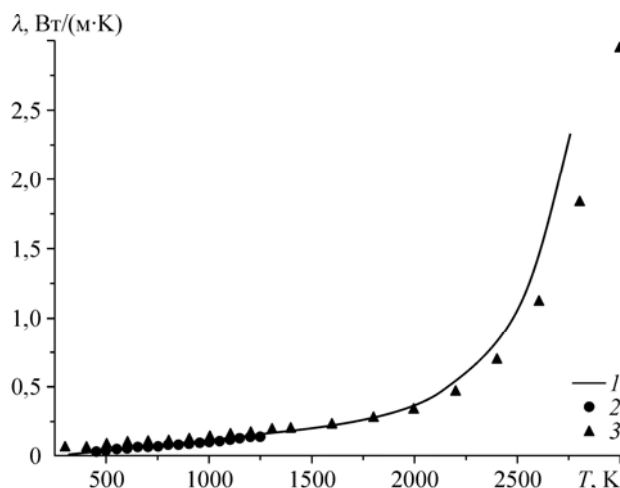


Рис. 2. Сравнение результатов расчета теплопроводности водяного пара с известными данными.
Обозначения см. на рис. 1.

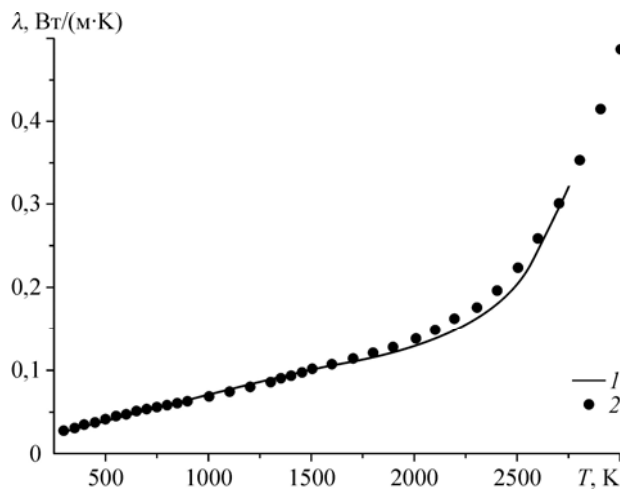


Рис. 3. Сравнение результатов расчета теплопроводности воздуха с известными данными.
1 — результаты расчета, 2 — данные работы [19].

Таблица

Максимальное отклонение результатов расчета от известных данных

Свойства газовых смесей	N ₂ , %	O ₂ , %	H ₂ O, %	Воздух, %
Динамическая вязкость	NIST: 1,2 работа [18]: 8,6	NIST: 0,6 работа [18]: 8,9	NIST: 4,5 работа [18]: 5,1	работа [19]: 3,6
Плотность	NIST: 0,5 работа [18]: 1,2 %	NIST: 1,5 работа [18]: 1,2 %	NIST: 1,9 работа [18]: 2,4 %	работа [19]: 0,9
Теплопроводность	NIST: 8,2 работа [18]: 5,0	NIST: 6,2 работа [18]: 9,3	NIST: 12,4 работа [18]: 10,7	работа [19]: 9,1

На рис. 4 приведены результаты расчета теплопроводности для угля ТРОК I Кузнецкого бассейна. Отдельно показаны реакционная и замороженная теплопроводности, чтобы наглядно продемонстрировать возможный вклад части, обусловленной химическими реакциями.

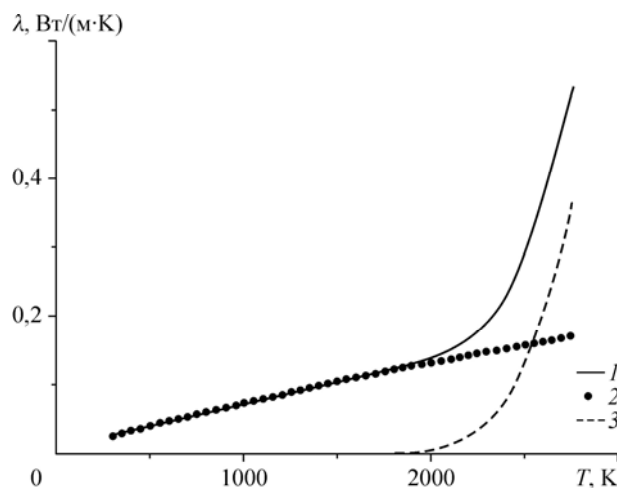


Рис. 4. Составляющие теплопроводности продуктов сгорания угля ТРОК I.
1 — суммарная теплопроводность, 2 — «замороженная» теплопроводность, 3 — реакционная теплопроводность.

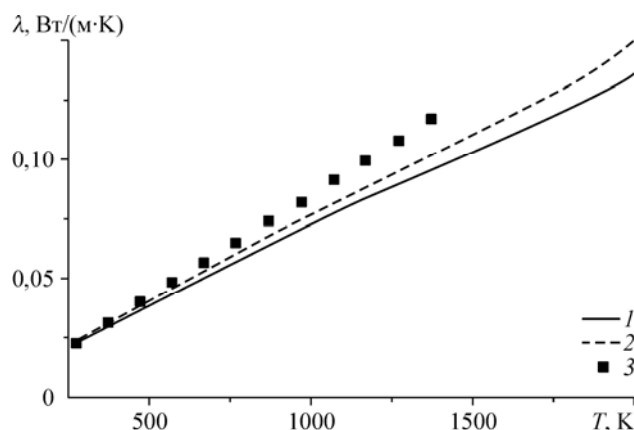


Рис. 5. Сравнение результатов расчета теплопроводности продуктов сгорания двух углей с данными нормативного метода.

1 — результаты расчета для угля ТРОК I, 2 — результаты расчета для угля Бородинский, 3 — данные работы [20].

Сравнение результата расчета теплопроводности двух углей с данными нормативного метода приведено на рис. 5. Здесь рассматриваются угли ТРОК I и Бородинский из двух разных бассейнов: Кузнецкого и Канско-Ачинского. К сожалению, в нормативном методе присутствуют данные по свойствам переноса для ограниченного диапазона температур, что в свою очередь дополнительно обуславливает необходимость разработки расчетных методов их определения. Помимо этого, в нормативном методе используется уголь среднего состава, что также может вносить определенные погрешности в результат. Как видно из полученных данных, зависимость теплопроводности от состава продуктов сгорания углей достаточно сильная, что в данном случае, по-видимому, обусловлено более высокой влажностью угля Бородинский (33 % против 9,7 % у ТРОК I).

Заключение

В результате проделанной работы был получен метод расчета теплопроводности смесей газов с учетом протекающих в них реакций, позволяющий рассматривать каждую реакцию в отдельности. Данный метод является более наглядным по сравнению с существующими, поскольку реакционная теплопроводность может быть представлена как сумма вкладов от конкретных реакций, что позволяет оценивать их значимость в росте теплопроводности. Результаты расчетов сравнивались с известными авторам экспериментальными и расчетными данными. Сравнение показало достаточно хорошую сходимость: в рассматриваемом интервале температур максимальное отличие расчетных данных от эксперимента составило 10,7 %.

Список литературы

1. Brown N.J., Bastien L.A.J., Price P.N. Transport properties for combustion modeling // Progress in Energy and Combustion Sci. 2011. Vol. 37. P. 565–582.
2. Li H., Wilhelmsen O., Yexia L. Viscosities, thermal conductivities and diffusion coefficients of CO₂ mixtures // Inter. J. Greenhouse Gas Controls. 2011. Vol. 5. P. 1119–1139.
3. Silva A.W., Alves G.M., Kremer G.M. Transport phenomena in a reactive quaternary gas mixture // Physica A. 2007. Vol. 374, № 2. P. 533–548.
4. Watanabe T., Shigeta M., Atsuchi N. Two-temperature chemically-non-equilibrium modeling of argon induction plasmas with diatomic gas // Inter. J. Heat and Mass Transfer. 2006. Vol. 49. P. 4867–4876.
5. Murphy A.B. Transport coefficients of plasmas in mixtures of nitrogen and hydrogen // Chem. Phys. 2012. Vol. 398. P. 64–72.

6. **Atsuchi N., Shigeta M., Watanabe T.** Modelling of non-equilibrium argon-oxygen induction plasmas under atmospheric pressure // *Int. J. Heat and Mass Transfer*. 2006. Vol. 49. P. 1073–1082.
7. **Capitelli M., Laricchiuta A., Pagano D.** Electronically excited states and transport properties of thermal plasmas: the viscosity // *Chem. Phys. Letters*. 2003. Vol. 379. P. 490–494.
8. **Герасимов Г.Я., Жегульская Н.А., Рождественский И.Б. и др.** Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания и конверсии органических топлив // *Математическое моделирование*. 1998. Т. 10, № 8. С. 3–16.
9. **Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р.** Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961. 929 с.
10. **Kustova E.V., Nagnibeda E.A., Chikhaoui A.** On the accuracy of non-equilibrium transport coefficients calculation // *Chem. Phys.* 2001. Vol. 270. P. 459–469.
11. **Mason E.A., Munn R.J., Smith F.J.** Transport coefficients of ionized gases // *Phys. Fluids*. 1967. Vol. 10, No. 8. P. 1827–1832.
12. **Гордеев О.А., Калинин А.П., Комов А.Л. и др.** Потенциалы взаимодействия, упругие сечения, интегралы столкновений компонентов воздуха для температур до 20000 К // *Обзоры по теплофизическим свойствам веществ*. М.: ИВТ АН (ТФЦ), 1985. Т. 55, № 5. 100 с.
13. **Герасимов Г.Я., Калинин А.П., Люстерник В.Е. и др.** Интегралы столкновений, потенциалы атомно-молекулярных и ионно-молекулярных взаимодействий компонентов воздуха до 20000 К // *Обзоры по теплофизическим свойствам веществ*. М.: ИВТ АН (ТФЦ), 1987. Т. 67, № 5. 160 с.
14. **Калашников А.Н.** Система справочных данных о кинетических коэффициентах для расчетов процессов переноса по газозадушному тракту котельной установки // *Дис. ... канд. техн. наук*. М.: ОИВТ РАН, 2001. 258 с.
15. **Шмельков Ю.Б., Самуйлов Е.В.** Моделирование теплофизических свойств газовой фазы продуктов сгорания твердых топлив // *Тепловые процессы в технике*. 2011. № 7. С. 325–332.
16. **Brokaw R.S., Buttler J.N.** Thermal conductivity of gas mixtures in chemical equilibrium // *Chem. Phys.* 1957. Vol. 26, No. 6. P. 1636–1643.
17. **Brokaw R.S.** Thermal conductivity of gas mixtures in chemical equilibrium II // *Chem. Phys.* 1960. Vol. 32, No. 4. P. 1005–1006.
18. **Варгафтик Н.Б.** Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
19. **Вассерман А.А., Казавчинский Я.З., Рабинович В.А.** Теплофизические свойства воздуха и его компонентов. М.: Наука, 1966. 375 с.
20. **Тепловой расчет котлов (Нормативный метод)**. Изд. 3-е, перед. и доп. СПб: НПО ЦКТИ, 1998. 256 с.

*Статья поступила в редакцию 22 августа 2012 г.,
после доработки — 24 октября 2012 г.*