

Авторефер.

Л 64

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Инженер ЛИТВИНОВ А.С.

ВЯЗКОСТЬ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПРОДУКТОВ
СГОРАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ТОПЛИВ В ИНТЕРВАЛЕ
ТЕМПЕРАТУР 400–6000° К И ДАВЛЕНИЙ 0,1–100 БАР

274 – теоретические основы теплотехники

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Одесса

1967 г.

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Инженер ЛИТВИНОВ А.С.

Переучет 1977

ВЯЗКОСТЬ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПРОДУКТОВ
СГОРАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ТОПЛИВ В ИНТЕРВАЛЕ
ТЕМПЕРАТУР 400-6000° К И ДАВЛЕНИЙ 0,1-100 БАР

274 — теоретические основы теплотехники

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

0001427

Одесский технологический
институт
им. М. В. Ломоносова

БИБЛИОТЕКА

Одесса
1967 г.

Работа выполнена на кафедре инженерной теплофизики
Одесского технологического института им. М.В. Ломоносова.

Научный руководитель -
доктор технических наук, и.о. профессора Кессельман П.М.

Официальные оппоненты:
доктор физико-математических наук, профессор Федосеев В.А.
кандидат технических наук, доцент Алтуния В.В.

Ведущая организация - ИВТ АН СССР, г. Москва.

Автореферат разослан "27. декабря" 1967 г.

Защита диссертации состоится "26. января" 1968 г.
на заседании Ученого Совета Одесского технологического
института имени М.В. Ломоносова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ин-
ститута.

Просим Ваши отзывы в двух экземплярах прислать по
адресу: г. Одесса-39, ул. Свердлова, 112, Технологический
институт им. М.В. Ломоносова.

Ученый секретарь Совета

(Л.А. Запорожец)

ВВЕДЕНИЕ

Одной из отличительной особенностей развития науки и техники за последние годы является все более широкое изучение и практическое применение процессов, протекающих при высоких температурах. Большие успехи, достигнутые при проектировании высокотемпературных энергетических и других специальных установок, непосредственно связаны с применением расчетов термодинамических и транспортных свойств газов и газовых смесей как рабочих тел. Благодаря усилиям советских и зарубежных ученых достаточно полно и всесторонне исследованы свойства ряда индивидуальных веществ (Ar , Ne , O_2 , H_2 , CO_2 , H_2O и др.). Однако ряд не менее важных для техники газов и газовых смесей изучен недостаточно, особенно при высоких температурах. Это относится прежде всего к продуктам сгорания различных органических топлив. До недавнего времени основное внимание уделялось термодинамическим свойствам продуктов сгорания. Наряду с этим изучение процессов, протекающих в высокотемпературных установках, вызывает необходимость определения коэффициентов переноса (вязкости η , теплопроводности λ и др.) продуктов сгорания топлив при сжигании их в воздушной и кислородовоздушной смеси с различным содержанием кислорода.

Целью настоящей работы является расчет коэффициентов вязкости и теплопроводности продуктов сгорания топлив в области параметров, представляющей в настоящее время практический интерес, а именно при температурах $T = 400 + 6000^\circ\text{K}$ и давлениях $P = 0,1 - 100$ бар.

Непосредственное экспериментальное исследование свойств переноса при высоких температурах затруднено, поэтому в этих случаях широко используются теоретические расчеты, основанные на известных методах статистической физики и кинетической теории газов.

В общем случае при низких температурах продукты сгорания органических топлив содержат H_2O , CO_2 , N_2 и O_2 (незначительное количество SO_2 может быть отнесено к двуокиси углерода). При высоких температурах продукты сгора-

ния представляют собой химически реагирующую систему, в которой помимо диссоциации происходит образование новых видов молекул (при указанных Р и Т ионизация практически отсутствует), вследствие чего они имеют весьма сложный состав (H_2O , CO_2 , N_2 , O_2 , H_2 , CO , NO , OH , H , O , N , C), зависящий от исходного состава топлива, окислителя O_0 , коэффициента избытка окислителя α , температуры и давления. Расчет свойств переноса такой многокомпонентной химически реагирующей смеси переменного состава представляет собой сложную задачу, которая определила основные направления исследований, изложенные в пяти главах диссертации.

В первой главе дано краткое изложение и анализ существующих теоретических и полуэмпирических методов расчета коэффициентов переноса (вязкости и теплопроводности) газов и газовых смесей постоянного состава, а также описание и область применения известных в настоящее время межмолекулярных потенциалов.

Во второй главе дано обоснование выбора потенциальной функции взаимодействия для расчета коэффициентов вязкости и теплопроводности продуктов сгорания и их компонент, описан метод определения потенциальных параметров, рассчитаны коэффициенты вязкости компонент продуктов сгорания.

В третьей главе обсуждены методы расчета теплопроводности многоатомных и полярных газов и даны результаты расчета коэффициентов теплопроводности компонент продуктов сгорания.

Четвертая глава посвящена вопросам расчета коэффициентов переноса газовых смесей на основе потенциальной функции (12-6) с переменными потенциальными параметрами, а также теплопроводности химически реагирующих систем.

И наконец, пятая глава посвящена расчету состава, коэффициентов вязкости и теплопроводности продуктов сгорания топлив. Расчеты выполнены для десяти жидких и газообразных топлив.

В диссертации результаты расчетов иллюстрированы на продуктах сгорания саратовского природного газа, для которых в приложении приведены подробные таблицы коэффициентов вязкости и теплопроводности в интервале температур

400 + 6000° К и давлений 0,1 + 100 бар при сжигании в воздушной и кислородовоздушной смеси ($O_2 = 23,15; 40, 60; 80$ и 100% и $d = 1,0; 1,1; 1,2$ и 1,5).

1. Методы исследования вязкости и теплопроводности в газах и газовых смесях

Расчетные методы определения коэффициентов вязкости и теплопроводности газов и газовых смесей можно разделить на эмпирические, полуэмпирические и теоретические.

В первом случае необходимо иметь по исследуемому свойству достаточное количество экспериментальных данных, которые можно описать аналитически. Этот метод не может быть использован в реферируемой работе в виду полного отсутствия опытных данных по свойствам переноса продуктов сгорания топлив.

Широкое распространение для практических расчетов коэффициентов переноса газов и их смесей в области умеренных температур получили различные полуэмпирические формулы. В диссертации рассмотрены наиболее распространенные из них. Как правило, они получены либо путем введения поправочных членов в формулы элементарной кинетической теории и представляют собой различные модификации известных формул Сезерленда – для вязкости газов и газовых смесей и Васильевой – для теплопроводности смесей, либо путем упрощения формул строгой кинетической теории газов (формула Вилке – для вязкости, Мейзона и Саксены – для теплопроводности смесей). Кроме того, полуэмпирические формулы для расчета коэффициентов вязкости и теплопроводности “чистых” газов содержат величины, определяемые из эксперимента, либо критические параметры (P_k, V_k, T_k), которые имеются лишь для молекулярных газов. Поэтому они применимы в ограниченном интервале температур для молекулярных компонент и не могут быть использованы для расчета коэффициентов переноса атомарных компонент, образующихся в продуктах сгорания топлив при высоких температурах.

Для расчета коэффициентов вязкости смесей по формуле Вилке (либо коэффициентов теплопроводности смесей по формуле Мейзона и Саксены) необходимо знание только молекулярных весов и коэффициентов вязкости (теплопроводности)

компонент смеси. Эти формулы, проверенные в основном для бинарных смесей, дают удовлетворительные результаты в области умеренных температур при небольшом различии в молекулярных весах компонент. Однако, когда молекулярные веса резко отличаются, что в частности характерно для компонент продуктов сгорания, они дают относительно большие ошибки. Уравнения Вилке, Мейзона и Саксены становятся менее точными при высоких температурах.

Общие уравнения молекулярно-кинетической теории для коэффициентов переноса газов и газовых систем получены на основе методов статистической физики, если рассматривать распределение скоростей молекул как результат их взаимных столкновений и действия внешних сил. При этом функция распределения описывается интегрально-дифференциальным уравнением Больцмана, решение которого в настоящее время найдено для простейших газов, не обладающих внутренними степенями свободы. Это накладывает определенные ограничения на конечные выражения для коэффициентов переноса. Правда, неупругие столкновения между молекулами, обладающими внутренними степенями свободы (многоатомные и полярные газы), несущественно влияют на вязкость. В этих предположениях коэффициент вязкости многоатомных газов и их смесей вычисляется по формулам для одноатомного газа

$$[\eta_{см}]_1 = - \frac{\begin{vmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1\nu} & X_1 \\ H_{12} & H_{22} & \dots & H_{2\nu} & X_2 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ H_{1\nu} & H_{2\nu} & & H_{\nu\nu} & X_\nu \\ X_1 & X_2 & \dots & X_\nu & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1\nu} \\ H_{12} & H_{22} & \dots & H_{2\nu} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{1\nu} & H_{2\nu} & \dots & H_{\nu\nu} \end{vmatrix}} \quad (1)$$

где

$$\eta_{ii} = \frac{X_i^2}{\zeta_{ii}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^j \frac{2X_i X_k}{\zeta_{ik}} \frac{M_i M_k}{(M_i + M_k)^2} \left(\frac{5}{3A_{ik}^*} + \frac{M_k}{M_i} \right)$$

$$\eta_{ij} = -\frac{2X_i X_j}{\zeta_{ij}} \frac{M_i M_j}{(M_i + M_j)^2} \left(\frac{5}{3A_{ij}^*} - 1 \right), \quad i \neq j$$

Коэффициент вязкости "чистых" газов ζ_{ii} и величины определяются выражениями

$$\zeta_{ii} 10^7 = 266,93 \frac{\sqrt{T M_i}}{\sigma_{ii}^2 \Omega_{ii}^{(2,2)*}} f_{\eta}, \quad (2)$$

$$\zeta_{ij} 10^7 = 266,93 \frac{\sqrt{2 M_i M_j T / (M_i + M_j)}}{\sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(2,2)*}} f_{\eta} \quad (3)$$

В этих формулах: $X_i M_i$ - мольная доля и молекулярный вес i -ой компоненты; $T^* = \frac{kT}{\epsilon}$ - приведенная температура; σ и ϵ - параметры потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия: $A_{ij}^* = \frac{\Omega_{ij}^{(2,2)*}}{\Omega_{ij}^{(1,1)*}}$, $\Omega_{ij}^{(2,2)*}$ и $\Omega_{ij}^{(1,1)*}$ - интегралы столкновения.

Аналогичные формулы получены для теплопроводности одноатомных, либо трансляционной части теплопроводности многоатомных газов (Д.Гиршфельдер, Ч.Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ, М, 1961, гл. 7, 8).

Учет влияния внутренних степеней на теплопроводность многоатомных и полярных газов и их смесей, а также расчет коэффициента теплопроводности химически реагирующих систем рассмотрены в 3 и 4 главах диссертации.

Таким образом, окончательные выражения кинетической теории для вязкости и трансляционной части теплопроводности газовых смесей записываются через молекулярные веса M , мольные доли X компонент и интегралы $\Omega^{(e,s)*}$, включающие достаточно подробно всю информацию о динамике столкновения молекул. Интегралы столкновения $\Omega^{(e,s)*}$ могут быть рассчитаны, если известен потенциал взаимодействия $U(\tau)$. В диссертации приведен обзор и область применения потенциалов, для которых имеются табулированные значения $\Omega^{(e,s)*}$.

Анализ этих потенциалов приводит к выводу, что каждый из них удовлетворительно описывает либо равновесные свойства, либо свойства переноса применительно к тем веществам, для которых они и предназначены. Поэтому вполне естественно, что при расчете свойств смесей, состоящих из сильно отличающихся по молекулярной структуре компонент, невозможно выбрать такой потенциал, который бы правильно отражал взаимодействия как однородных, так и неоднородных частиц. Эта задача разрешена в реферируемой работе применительно к продуктам сгорания топлив.

2. Расчет коэффициентов вязкости компонентов продуктов сгорания топлив

При расчете свойств переноса сложных многокомпонентных смесей таких, как продукты сгорания топлив, состоящих из сильно отличающихся по молекулярной структуре компонент (многоатомные, полярные молекулы, а также атомы с незаполненными электронными оболочками), возникают значительные трудности, накладывающие определенные требования на выбор потенциальной функции взаимодействия.

Во-первых, желательно, чтобы потенциальная функция взаимодействия была единой для всех компонент. Это дает возможность описать свойства переноса как индивидуальных веществ независимо от их молекулярной сложности, так и взаимодействия между разнородными молекулами и атомами.

Во-вторых, чтобы она одновременно описывала как равновесные, так и неравновесные свойства. Это позволяет определять потенциальные параметры для расчета коэффициен-

тов переноса из данных по снижаемости, и наоборот, либо использовать те и другие свойства одновременно.

В-третьих, желательно, чтобы она была математически простой, имела минимальное количество определяемых из экспериментальных данных потенциальных параметров и имела табулированные значения теоретических величин B^* и $\Omega(e, S)^*$. И, наконец, потенциальная функция взаимодействия должна описывать свойства компонент во всем исследуемом интервале температур ($400 + 6000^\circ \text{K}$).

Ни один из известных эмпирических потенциалов не удовлетворяет указанным требованиям и поэтому не может быть использован для расчета коэффициентов переноса продуктов сгорания и их компонент.

В последние годы П.М. Кессельманом разработана методика расчета термодинамических и переносных свойств газов и газовых смесей, основанная на использовании потенциальной функции

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

в которой параметры ε и σ в общем случае есть некоторые функции температуры. Зависимости ε и σ от температуры являются условными, а температурный параметр T вводится как некоторая поправка на несферичность к основному сферическому потенциалу. Поэтому усредненную потенциальную функцию (4) можно рассматривать как некоторую удобную физическую аппроксимацию гипотетического газа, взаимодействие между молекулами которого при каждой температуре описывается сферическим потенциалом (12-6) Леннарда-Джонса.

В реферируемой работе описан графический метод определения потенциальных параметров на основе опытных данных по второму вириальному коэффициенту B и вязкости η . Для этого известны соотношения

$$B(T) = b_0 B^*(T^*), \quad (5)$$

$$\eta(T) \cdot 10^7 = \frac{266,93 \sqrt{TM}}{\sigma^2 \Omega^{(2.2)*} (T^*)} f_{\eta}(T^*) \quad (6)$$

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon} \quad (7)$$

представляются в виде

$$\lg |B| = \lg b_0 + \lg |B^*| \quad (8)$$

$$\frac{3}{2} \lg \eta^* = \lg b_0 + \lg \frac{\Omega^{(2.2)*}}{f_{\eta}}, \quad (9)$$

$$\lg T = \lg \frac{\varepsilon}{k} + \lg T^*. \quad (10)$$

Здесь

$$\eta^* = \frac{266,93 \sqrt{TM}}{\eta \cdot 10^7} 1,2615^{2/3} \text{ и } b_0 = \frac{2}{3} \pi N \sigma^3 = 1,2615 \sigma^3$$

Построенные в одной и той же системе координат опытные значения $\lg |B|$ и $\frac{3}{2} \lg \eta^*$ от $\lg T$ путем параллельного переноса и поворота совмещаются с соответствующими теоретическими кривыми $\lg |B^*|$ и $\frac{3}{2} \lg \frac{\Omega^{(2.2)*}}{f_{\eta}}$ от $\lg T^*$, построенными в приведенной системе координат. Совпадение этих кривых свидетельствует о пригодности потенциальной функции (4) для исследуемого вещества, а потенциальные параметры b_0 (или σ) и ε/k , найденные из соотношений (8 ÷ 10), являются общими для описания термодинамических и переносных свойств.

Из этого метода непосредственно следует графический способ экстраполяции опытной кривой вязкости (и второго вириального коэффициента) по теоретической кривой. Такая экстраполяция в область высоких температур для $B(T)$ была обоснована Кессельманом П.М.. Так как $\sigma(T)$ и $\varepsilon/k(T)$ являются общими для расчета второго вириального коэффициента и коэффициента вязкости, то экстраполированные значения η надежны. Это подтверждается сравнением с расчетными значениями коэффи-

циентов вязкости двухатомных газов, полученных при высоких температурах либо на основе эксперимента по рассеянию молекулярных пучков (Амдур и сотр. Леонас), либо на основе полуэмпирического метода расчета энергии многоэлектронных систем (Вандерслайс и сотр.).

Описанный выше метод был проверен на большом количестве разнообразных веществ (двухатомные, сложные многоатомные, полярные) и применен в работе для расчета коэффициентов вязкости компонент продуктов сгорания топлива - H_2O , CO_2 , O_2 , N_2 , H_2 , CO , NO , OH , H , O , N . При этом по всем молекулярным компонентам (H_2O , CO_2 , O_2 , N_2 , H_2 , CO и NO) был проведен подробный анализ и согласование существующих экспериментальных данных по коэффициенту вязкости и сжимаемости, из которой определены вириальные коэффициенты. Наиболее надежные из них были положены в основу определения потенциальных параметров $\sigma(T)$ и $\epsilon/k(T)$ в интервале температур $400 + 6000^\circ K$.

Для атомов с незаполненными электронными оболочками, которые образуются при высоких температурах вследствие диссоциации, экспериментальные данные по термодинамическим и переносным свойствам отсутствуют. Их рассчитывают теоретическим путем, если известны все потенциальные кривые, по которым могут взаимодействовать два атома. Так, например, для O , N , H , рассчитаны коэффициенты переноса атомов Вандерслайсом, Мейзоном и сотр. ("Phys. Fluids", 5, 155, 672, 1962), и второго вириального коэффициента - П.М. Кессельманом и сотр.

В настоящей работе эти данные были использованы для нахождения по описанной выше методике потенциальных параметров атомарных компонент O , N и H . И лишь для OH , ввиду полного отсутствия экспериментальных и расчетных данных по свойствам переноса, потенциальные параметры были оценены по методу Гиршфельдера и Элиассона (*Annals of the New York Acad. Sci.*, 67, 541, 1957).

При этом необходимо отметить, что содержание OH в продуктах сгорания обычно не превышает $5 + 6\%$, и поэтому ошибка в определении свойств OH незначительно сказывается на конечных результатах расчета коэффициентов переноса.

Значения компонентных коэффициентов вязкости рассчитанные по формуле (2) на основе найденных потенциальных параметров, приведены в таблице 1.

Сопоставление результатов расчетов коэффициента вязкости с экспериментальными данными показало весьма удовлетворительное согласие во всем интервале температур, где имеются опытные данные по вязкости. Достаточно отметить, что точность описания эксперимента, как правило, составляет 1-2%, лишь в редких случаях достигая значений порядка 3 + 4%. В диссертации проведено подробное сравнение по каждому веществу, в том числе и с расчетными данными других авторов при высоких температурах. Коэффициенты переноса в области температур выше 2000° К рассчитываются на основе потенциалов, полученных из эксперимента по рассеянию, либо полуэмпирическим методом. Точность таких расчетов 15 + 20%. Расхождение этих данных с вычисленными в настоящей работе не превышает этой погрешности.

Таким образом, использование потенциальной функции (4) позволило рассчитать коэффициенты вязкости всех компонент продуктов сгорания топлив во всем исследуемом интервале температур.

3. Расчет коэффициентов теплопроводности компонент продуктов сгорания топлив

В классической кинетической теории отношение $\frac{\lambda M}{\eta}$ пропорционально теплоемкости C_v

$$\frac{\lambda M}{\eta} = f C_v \quad (11)$$

Для одноатомных газов величина f постоянна и близка к 2,5, для многоатомных - зависит от температуры и природы газа. Таким образом, теплопроводность многоатомных газов, как полярных, так и неполярных, неудовлетворительно описывается кинетической теорией, развитой для одноатомных газов. Это объясняется тем, что в этой теории принимаются во внимание только упругие столкновения и не учитываются внутренние степени свободы молекул, которые передают значительное количество энергии.

Коэффициенты вязкости компонентов продуктов сгорания топлив,

$$2 \cdot 10^8 \left[\frac{\text{н} \cdot \text{сек}}{\text{м}^2} \right]$$

Таблица 1

T, °K	H ₂ O	CO ₂	O ₂	N ₂	H ₂	CO	NO	OH	H	O	N
400	1277	1897	2509	2160	1090	2132	2356				
500	1661	2312	2957	2527	1264	2496	2777				
600	2057	2701	3359	2862	1425	2830	3160				
700	2458	3061	3736	3175	1577	3141	3515				
800	2853	3378	4090	3470	1720	3434	3850				
900	3242	3673	4426	3751	1859	3713	4167				
1000	3630	3955	4746	4020	1991	3979	4470	3460			
1200	4392	4494	5353	4529	2243	4484	5042	3893			
1400	5084	4998	5920	5006	2479	4957	5577	4302	1896		
1600	5680	5476	6458	5460	2704	5406	6083	4690	2114		
1800	6228	5931	6972	5894	2918	5837	6567	5060	2332		
2000	6742	6369	7466	6311	3125	6248	7031	5416	2545	7945	

T, °K	H ₂ O	CO ₂	O ₂	N ₂	H ₂	CO	NO	OH	H	O	N
2200	7230	6789	7941	6712	3323	6651	7479	5760	2757	8527	
2400	7704	7198	8401	7102	3515	7032	7912	6093	2967	9099	
2600	8162	7590	8851	7479	3704	7406	8394	6415	3177	9659	
2800	8610	7972	9288	7844	3885	7770	8739	6790	3382	10207	
3000	9048	8346	9708	8202	4062	8125	9141	7093	3582	10744	10397
3400	9905	9084	10526	8894	4404	8815	9909	7628	3984	11797	11494
3800	10719	9768	11311	9553	4730	9469	10648	8195	4375	12809	12584
4200	11513	10442	12067	10191	5043	10101	11360	8742	4761	13801	13670
4600	12279	11093	12795	10809	5346	10717	12046	9272	5145	14767	14717
5000	13033	11715	13501	11406	5642	11312	12712	9782	5520	15718	15752
5400	13765	12337	14190	11986	5929	11893	13359	10280	5895	16692	16739
5800	14481	12930	14861	12551	6211	12452	13991	10767	6261	17540	17716
6000	14835	13223	15189	12831	6348	12727	14301	11006	6449	17996	18199

Если предположить, что взаимодействие между поступательными и внутренними степенями свободы отсутствует и передача внутренней энергии происходит посредством диффузии молекул, то получим известную поправку Гиршфельдера-Эйкена.

$$\frac{\lambda M}{\eta C_V} = f_{г.-э.} = \frac{\rho D}{\eta} + \frac{3}{2} \frac{R}{C_V} \left(\frac{5}{2} - \frac{\rho D}{\eta} \right), \quad (12)$$

где ρ — плотность газа, D — коэффициент самодиффузии,
 $\frac{\rho D}{\eta} = \frac{6}{5} \frac{\Omega^{(2,2)*}}{\Omega^{(1,1)*}}$

Однако в действительности имеет место обмен энергией между поступательными и внутренними степенями свободы. Мейзон и Мончик учли этот факт путем введения времени релаксации (или числа столкновений Z , необходимых для сохранения равновесия между внутренней и поступательной энергией):

$$\frac{\lambda M}{\eta C_V} = f_{М.-М.} = \frac{1}{C_V} \left[\frac{15}{4} R + \frac{\rho D}{\eta} C_{вн} - \frac{2}{5} \left(\frac{5}{2} - \frac{\rho D}{\eta} \right)^2 \left(\frac{C_{вр}}{Z_{вр}} + \frac{C_{кол}}{Z_{кол}} \right) \right], \quad (13)$$

где $C_{вн}$ — внутренняя теплоемкость; $C_{вр}$ и $C_{кол}$ — вращательная и колебательная теплоемкости соответственно; $Z_{вр}$ и $Z_{кол}$ число столкновений для вращательной и колебательной релаксации соответственно.

В диссертации коэффициенты теплопроводности H_2O , CO_2 , O_2 , N_2 , CO и NO рассчитаны по формуле (13). При этом предварительно был проведен анализ существующих экспериментальных значений $Z_{вр}$ и $Z_{кол}$. В интервале температур $400 + 6000^\circ K$ для всех газов, кроме H_2O , $Z_{кол}$ настолько велико, что при расчете теплопроводности колебательную релаксацию можно не учитывать. Из ограниченного количества экспериментальных данных по вращательной релаксации невозможно установить температурную зависимость $Z_{вр}$. Поэтому для некоторых газов нами были определены $Z_{вр}$ теоретически и из экспериментальных данных по теплопроводности.

Оказалось, что зависимость Z_{sp} от температуры незначительна и без ущерба для точности расчета теплопроводности величины были приняты постоянными и равными: для H_2O - 4,0; CO_2 - 5,0; O_2 - 7,0; N_2 - 6,0, CO - 7,0. При расчете коэффициента теплопроводности водяного пара учтен резонансный обмен внутренней энергии путем введения поправочного члена в формулу (13):

$$D' = D \left(1 + \frac{Z'}{Z_0} \right)^{-1}$$

где Z'/Z_0 легко рассчитать, исходя из дипольного момента и моментов инерции молекулы H_2O .

Как показали расчеты, явления резонансного обмена внутренней энергии (для H_2O) и релаксации в значительной степени влияют на коэффициент теплопроводности в области низких и умеренных температур. С ростом температуры влияние этих явлений ослабевает.

Расчет коэффициентов теплопроводности OH , H , O , N выполнен по формуле (12).

Результаты расчетов приведены в таблице 2.

В диссертации по всем компонентам проводится подробное сопоставление расчетных и опытных величин теплопроводности. Наблюдаемые расхождения лежат в пределах погрешности эксперимента (1 - 3%). Такая сходимость свидетельствует о надежности расчетных значений коэффициентов теплопроводности компонент продуктов сгорания топлив.

4. Вязкость и теплопроводность газовых смесей

При расчете коэффициентов переноса газовых смесей кроме данных по чистым компонентам, необходимо знать величины, определяемые взаимодействием разнородных молекул и атомов (3). Поскольку усредненная потенциальная функция (4) с переменными параметрами пригодна для описания любых сложных взаимодействий, то представляется разумным использовать ее также для описания взаимодействия разнородных молекул и атомов.

Для этой цели необходимо знать потенциальные параметры

Коэффициент теплопроводности компонент продуктов сгорания топлив

$$\lambda \cdot 10^8 \left[\frac{\text{кВт}}{\text{м} \cdot \text{град}} \right]$$

Таблица 2

T, °K	H ₂ O	CO ₂	O ₂	N ₂	H ₂	CO	NO	OH	H	O	N
400	2663	2449	3328	3161	22931	3144	3391				
500	3559	3211	4053	3747	26645	3747	4074				
600	4605	3965	4739	4329	30116	4346	4744				
700	5820	4698	5405	4907	33499	4932	5397				
800	7109	5372	6042	5480	36794	5510	6033				
900	8462	6016	6657	6037	40135	6079	6649				
1000	9881	6644	7247	6586	43430	6628	7247	9056			
1200	12841	7846	8369	7641	50082	7687	8382	10459			
1400	15797	8956	9424	8641	56765	8683	9437	11865	58685		
1600	18548	10006	10429	9596	63489	9852	10429	13260	65435		
1800	21194	10994	11401	10505	70158	10526	11371	14620	72185		
2000	23752	11932	12355	11371	76765	11376	12259	15952	78775	15529	
2200	26209	12828	13301	12192	83213	12196	13117	17245	85340	16676	

v o. 1427

Продолжение таблицы 2

T, °K	H ₂ O	CO ₂	O ₂	N ₂	H ₂	CO	NO	OH	H	O	N
2400	28600	13699	14239	12987	89526	12971	13942	18489	91837	17806	
2600	30907	14537	15165	13758	95748	13728	14746	19691	98340	18924	
2800	33172	15353	16094	14486	101773	14470	15520	20863	104683	20030	
3000	35408	16153	17007	15211	107672	15181	16287	21989	110875	21127	23333
3400	39787	17703	18794	16609	118834	16576	17760	24229	123318	23320	26050
3800	44095	19201	20503	17949	130197	17911	19167	26414	135422	25502	28960
4200	48433	20649	22131	19251	141526	19205	20515	28541	147367	27708	32117
4600	52712	22056	23722	20503	152709	20440	21822	30534	159253	29919	35466
5000	56920	23442	25305	21700	163528	21637	23120	32289	170863	32138	39063
5400	61106	24874	26833	22877	173915	22831	24405	33871	182469	34302	42776
5800	65289	26201	28252	24112	184378	24074	25598	35680	193799	36467	46662
6000	67374	26749	28931	24803	190319	24744	26080	36986	199618	37564	48655

σ_{ij} и ϵ_{ij} . В случае компонент, состоящий из сферических молекул, σ_{ij} и ϵ_{ij} , как известно, могут быть надежно определены по следующим эмпирическим правилам:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j), \quad \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \cdot \epsilon_j} \quad (14)$$

Так как усредненной потенциальной функции (4) соответствует модель псевдосферического газа, то наиболее вероятными правилами комбинирования потенциальных параметров должны быть правила (14). В диссертации исследуется эта возможность. С этой целью по формулам (1 - 3) были рассчитаны коэффициенты вязкости бинарных и многокомпонентных смесей, для которых в литературе имеются опытные данные. Смеси состоят из газов разнообразной сложности H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , NH_3 , H_2O и т. д. Наибольший интерес, естественно представляют результаты сравнения по смесям, компоненты которых принадлежат к различным молекулярным моделям и не могут быть описаны классическим потенциалом Леннарда-Джонса с постоянными ϵ и σ . В этом отношении типичными являются смеси, содержащие полярные компоненты. Для всех таких сложных систем, по которым имеются экспериментальные данные наблюдается хорошая сходимость с экспериментом (1 - 3%).

Пригодность правил комбинирования (14) для систем "атом-атом" и "атом-молекула" в интервале температур 2000-6000°K была проверена путем сопоставления интегралов столкновения, определенных на основе правил комбинирования, с рассчитанными по кривым потенциальной энергии в работах Вандерслайса, Мейзона и сотр. ($O-N$, $O-N_2$, $N-N_2$, $O-O_2$, $O-NO$, O_2-NO и т. д.

Расхождения не превышают 10-15%, т.е. лежат в пределах точности интегралов столкновения, полученных на основе полуэмпирических потенциалов при высоких температурах.

Таким образом, метод расчета коэффициента вязкости смеси по формулам (1 - 3) с использованием потенциальной функции (4) и правил комбинирования (14) дает практически высокую точность и может быть использован для расчета коэффициентов вязкости продуктов сгорания топлив.

Теплопроводность диссоциированной газовой смеси может быть записана (при условии локального термодинамического равновесия) как сумма вклада λ_z для теплопроводности "химически замороженной" смеси и λ_p , обусловленного химическими реакциями

$$\lambda_{см} = \lambda_z + \lambda_p \quad (15)$$

Механизм теплопроводности в смесях многоатомных и полярных газов постоянного состава значительно сложнее из-за наличия внутренних степеней свободы. Впервые выражение для коэффициента теплопроводности многокомпонентной смеси многоатомных газов было получено Гиршфельдером.

$$\lambda_z = \lambda'_z + \sum_{i=1}^{\nu} \frac{\lambda_i - \lambda'_i}{1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{\nu} \frac{x_j}{x_i} \frac{D_{ij}}{D_{ii}}} \quad (16)$$

где λ'_z - коэффициент теплопроводности смеси, компоненты которой являются одноатомными газами, т. е. все внутренние степени свободы многоатомных молекул "заморожены";

λ_i - коэффициенты теплопроводности компонент смеси;

$\lambda'_i = \frac{15}{4} \frac{R}{M_i} \eta_i$ - коэффициент теплопроводности одноатомного газа;

x_i - мольные доли компонент и D_{ii} - и D_{ij} - коэффициенты самодиффузии и взаимной диффузии соответственно.

Ограничение этой теории состоит в том, что она пренебрегает обменом энергии между поступательными внутренними степенями свободы молекул. Мончик и Мейзон получили поправку в формуле (16), которая учитывает эффекты неупругих соударений через времена релаксации. Однако возможности практического применения указанной теории для многокомпонентных смесей ограничены из-за отсутствия данных по временам релаксации в смесях. Кроме того, поправочные члены, учитывающие неупругие соударения, слабо изменяют ход кривой λ_z от состава. Значительно чувствительней к временам релаксации теплопроводность чистых газов λ_i .

Поэтому более легким и практически не менее точным является использованием формулы (13) для расчета коэффициентов теплопроводности компонентов с последующей подстановкой их в выражения (16) для расчета λ_3 . Это подтверждается сравнением расчетных и экспериментальных значений коэффициентов теплопроводности для ряда смесей (N_2-CO_2 , O_2-H_2O , N_2-NH_3 и др.). При этом λ'_3 вычислялось на основе потенциальной функции (4), параметры которой были определены ранее.

Коэффициент теплопроводности λ — компонентной смеси, обусловленный μ химическими реакциями, определяется выражением

$$\lambda_p = -\frac{1}{RT^2} \cdot \frac{\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1\mu} & \Delta H_1 \\ A_{12} & A_{22} & \dots & A_{2\mu} & \Delta H_2 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ A_{1\mu} & A_{2\mu} & \dots & A_{\mu\mu} & \Delta H_\mu \\ \Delta H_1 & \Delta H_2 & \dots & \Delta H_\mu & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1\mu} \\ A_{12} & A_{22} & \dots & A_{2\mu} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ A_{1\mu} & A_{2\mu} & \dots & A_{\mu\mu} \end{vmatrix}} \quad (17)$$

где

$$A_{ij} = A_{ji} = \sum_{k=1}^{i-1} \sum_{l=k+1}^i \frac{RT}{D_{kl} \rho} \chi_k \chi_l \left(\frac{n_{ik}}{\chi_k} - \frac{n_{il}}{\chi_l} \right) \left(\frac{n_{jk}}{\chi_k} - \frac{n_{jl}}{\chi_l} \right)$$

ΔH_i — теплота i -ой реакции; n_{ik} — стехиометрический коэффициент k -ой компоненты в i -ой реакции.

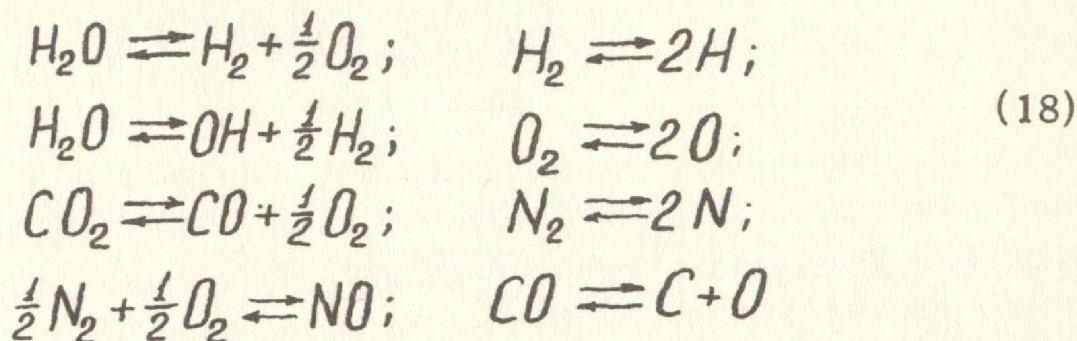
Выражение (17) справедливо к смесям, включающим любое количество реагирующих веществ и химических реакций.

Нами были рассчитаны по формулам (15 - 17) на основе найденных в реферируемой работе потенциальных параметров коэффициенты теплопроводности химически реагирую

ших смесей, для которых имеются экспериментальные данные. Во всех случаях наблюдается удовлетворительное согласие. Так, например, наши расчетные данные качественно и количественно лучше согласуются с имеющимися в интервале температур 1000 + 6000° К опытными значениями по коэффициенту теплопроводности воздуха (*Smeets G., Z. Naturforsch., 20a, 683, 1965*), чем расчетные данные других авторов (Нансен, Томас и др.).

5. Расчет вязкости и теплопроводности продуктов сгорания топлив

Состав продуктов сгорания зависит от исходного состава топлива, окислителя, коэффициента избытка окислителя α , температуры T и давления P . В случае $\alpha \geq 1$ можно предположить полное сгорание топлива, а для органических топлив, состоящих из C, O, N, H и окислителя из O и N (при сжигании в воздухе, кислородо-воздушной смеси или чистом кислороде), можно принять, что диссоциированные продукты сгорания состоят из следующих 12-ти компонентов: $H_2O, CO_2, O_2, N_2, H_2, CO, NO, OH, H, O, N, C$. Диссоциация продуктов сгорания указанного состава определяется следующими химическими реакциями:



Для определения равновесного состава продуктов сгорания топлив была составлена система 12-ти нелинейных алгебраических уравнений: 8 уравнений химического равновесия, соответствующие вышеприведенным реакциям, три уравнения, полученные из уравнений материального баланса атомов и уравнение закона Дальтона. Используя эти уравнения, мольные доли всех компонент выражаются через X_{O_2} и X_{NO} .

Величины X_{NO} и X_{O_2} находятся методом последовательных приближений.

Были проведены расчеты для продуктов сгорания 10-ти газообразных и жидких топлив (саратовский газ, керосин и др.) при сжигании в воздухе и кислородовоздушных смесях. Для воздуха принят следующий весовой состав: кислорода 23,15%, азота 76,85% (CO_2 , H_2 и одноатомные газы отнесены к азоту). Вес кислорода в кислородовоздушной смеси изменялся в пределах: 23,15%, 40%, 60%, 80%, 100%. Коэффициент избытка окислителя принимался равным $\alpha = 1,0$, для саратовского газа — $\alpha = 1,0; 1,1; 1,2; 1,5$. Интервалы изменения температуры $1400 + 6000^\circ K$ и давления $0,1 + 100$ бар.

В приложении приведены подробные таблицы равновесного состава продуктов сгорания саратовского природного газа для $\alpha = 1,0$ на всех окислителях. На рис. 1 показано изменение объемного состава продуктов сгорания саратовского

газа при $\alpha = 1,0$, $O_0 = 23,15\%$ и атмосферном давлении. С ростом температуры содержания азота и трехатомных газов (H_2O , CO_2) значительно уменьшается. Одновременно содержание двухатомных газов CO , O_2 , H_2 , OH и NO вначале возрастает, достигая максимума в диапазоне температур $3200-3600^\circ K$, а затем, в результате диссоциации на атомарные компоненты, падает. Содержание атомарного водорода, кислорода и азота достигает при $6000^\circ K$, соответственно 23,45%, 17,66% и 14,59%. Из рисунка /

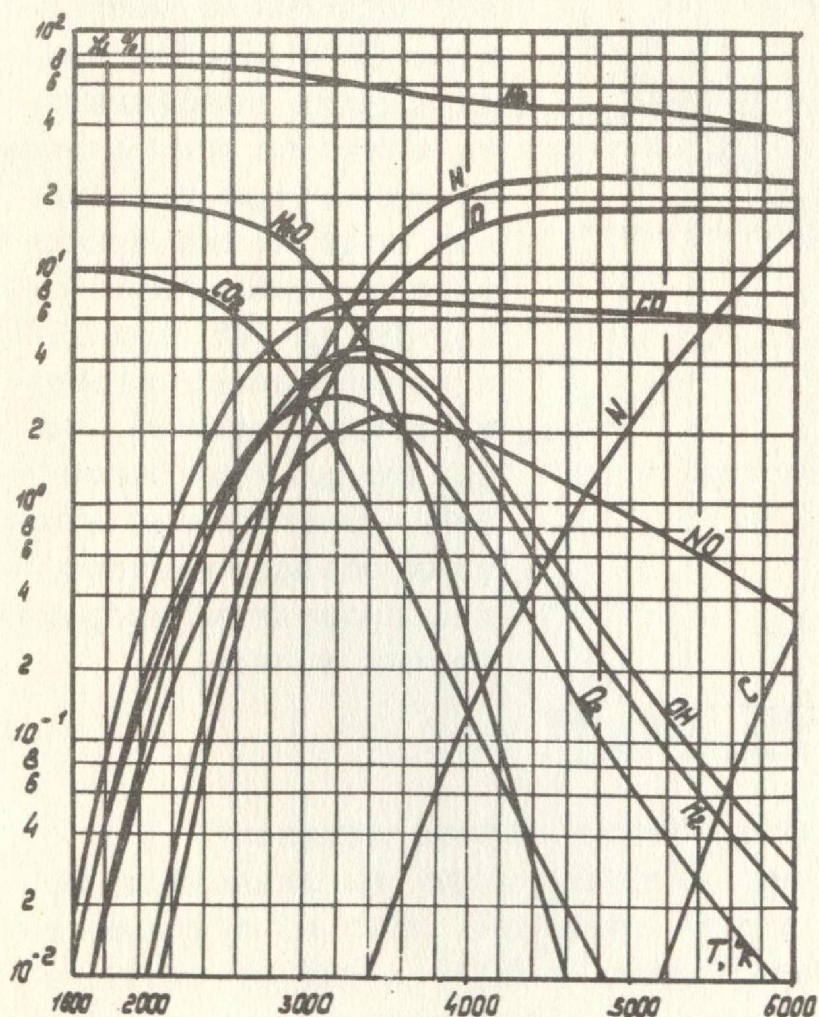
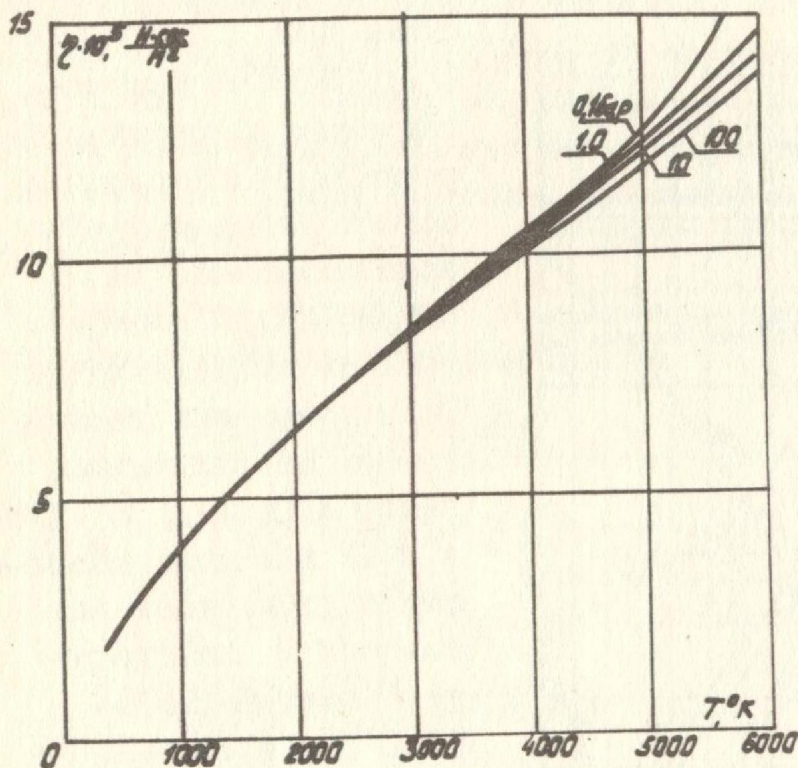


Рис. 1

также видно, что содержание атомарного углерода незначительно, поэтому при расчете коэффициентов переноса продуктов сгорания он был отнесен к CO.

Результаты, полученные в предыдущих разделах, легли в основу расчета коэффициентов переноса продуктов сгорания. По формулам (1 - 3) были вычислены коэффициенты вязкости и по формулам (15 - 17) - коэффициенты теплопроводности. Расчеты выполнены на ЭВМ "М-20". Для саратовского газа расчетные данные сведены в подробные таблицы, которые приведены в приложении.

В качестве иллюстрации на рисунках 2 и 3 показаны зависимости от температуры вязкости и теплопроводности продуктов сгорания саратовского газа при $\alpha = 1,0$, $O_2 = 23,15\%$ на некоторых давлениях. Из рис. 2 видно, что коэффициент вязкости незначительно меняется с ростом давления, и лишь при



высоких температурах это изменение составляет 15%. Слабая зависимость коэффициента вязкости наблюдается также при изменении содержания кислорода в окислителе от 23,15% до 10% (до 20%) и коэффициента избытка окислителя α от 1,0 до 1,5 (не более 5%). Аналогичная картина обнаруживается для продуктов сгорания других топлив.

Рис. 2

В отличие от вязкости коэффициент теплопроводности продуктов сгорания выше 1600°K существенно зависит не только от температуры и давления (рис. 3), но и от исходного состава топлива, окислителя и коэффициента избытка окислителя.

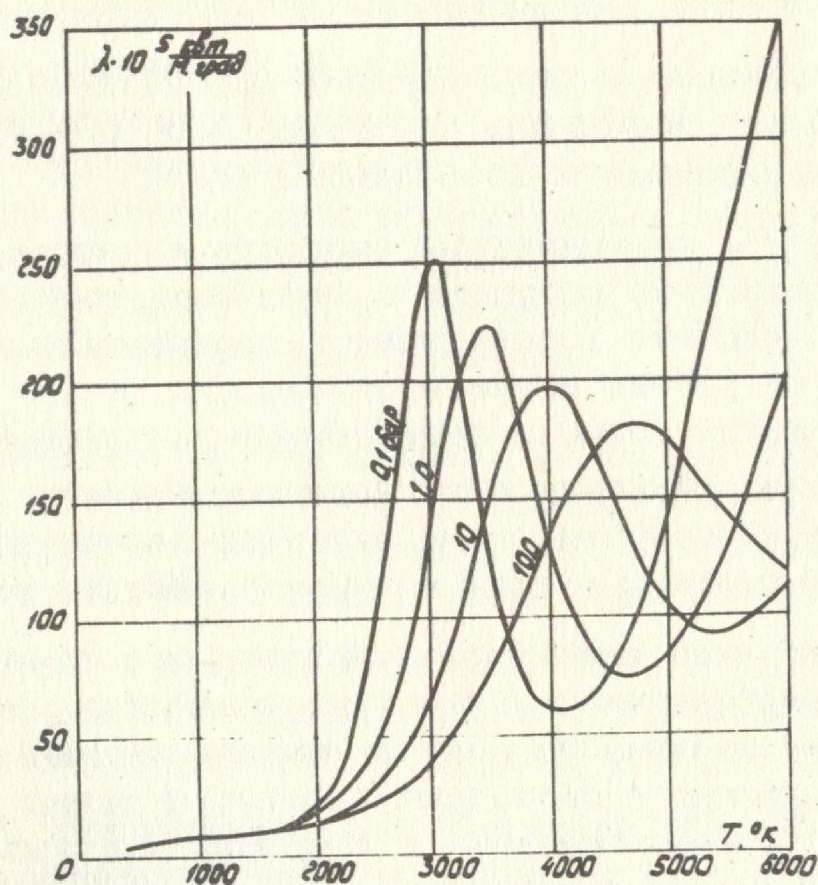


Рис. 3

Выводы

1. Проведен анализ существующих теоретических и полуэмпирических методов расчета коэффициентов переноса газов и газовых систем. Показано, что в исследуемом интервале температур $400 + 6000^{\circ}\text{K}$ коэффициенты вязкости и теплопроводности продуктов сгорания топлив могут быть рассчитаны теоретически на основе формул строгой кинетической теории

газов, если известны межмолекулярные и межатомные потенциалы взаимодействия.

2. Методика расчета основывается на представлении взаимодействия любого типа потенциальной функцией (12-6) с переменными потенциальными параметрами, зависящими от температуры. Это дало возможность применить метод для описания коэффициентов переноса всех компонент продуктов сгорания, независимо от сложности их молекулярной структуры.

3. Применительно к используемой потенциальной функции разработан метод нахождения потенциальных параметров молекулярных компонент и свободных атомов.

4. Рассчитаны коэффициенты вязкости и теплопроводности компонент продуктов сгорания в интервале температур $400 + 6000^{\circ}\text{K}$. При расчете коэффициентов теплопроводности многоатомных газов учтено явление релаксации, а для водяного пара также явление резонансного обмена внутренней энергии.

Проведенные сравнения с экспериментальными и расчетными данными по коэффициентам переноса подтверждают достоверность полученных данных в широкой области температур.

5. Использование потенциальной функции с переменными потенциальными параметрами дало возможность применить ее для описания взаимодействий не только однородных, но и разнородных молекул и свободных атомов, а также взаимодействий типа "атом-молекула" с помощью обычных правил комбинирования потенциальных параметров.

6. Этот метод проверен на значительном количестве экспериментальных данных по коэффициентам переноса различных смесей, в том числе химически реагирующих, и использован для расчета вязкости и теплопроводности продуктов сгорания топлив в интервале температур $400-6000^{\circ}\text{K}$ и давлений $0,1 - 100$ бар.

7. Рассчитаны равновесный состав, коэффициенты вязкости и теплопроводности продуктов сгорания 10-ти газообразных и жидких топлив. В приложении приведены подробные данные по коэффициентам вязкости и теплопроводности продуктов сгорания саратовского природного газа.

8. Таким образом, при расчете коэффициентов переноса такой многокомпонентной химически реагирующей смеси, как продукты сгорания топлив, решены три основных задачи:

- а) определены коэффициенты переноса "чистых" компонент;
- б) рассчитан состав продуктов сгорания при каждом давлении и температуре;
- в) определены коэффициенты вязкости и теплопроводности продуктов сгорания топлив по данным для чистых компонент.

9. Применение единой во всех случаях методики при расчете коэффициентов переноса различных смесей дает основание считать, что рекомендуемые таблицы коэффициентов вязкости и теплопроводности продуктов сгорания топлив являются достоверными с точностью до 2-5% в интервале температур $400 + 2000^{\circ}\text{K}$ и до 5-15% - выше 2000°K и могут быть использованы в инженерных расчетах.

Результаты работы докладывались на Всесоюзной конференции "Теплофизические свойства веществ, новые схемы и циклы энергетических установок" 11-15 сентября 1964 г., г. Одесса и опубликованы в следующих изданиях:

1. П.М. Кессельман, А.С. Литвинов. О расчете коэффициента вязкости газовых смесей при атмосферном давлении. Инженерно-физический журнал, т. X, № 3, 1966.
2. П.М. Кессельман, А.С. Литвинов, С.К. Чернышев. Теплофизические свойства водяного пара и аммиака при высоких температурах. В сб. Общие вопросы тепло- и массообмена. Минск, 1966.
3. Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Теплофизические свойства веществ, новые схемы и циклы энергетических установок", стр. 13, 76 (два доклада) г. Одесса, 1964.