

УДК 683.974

**Барышева О.Б.** – кандидат технических наук, доцент

E-mail: obbars@mail.ru

**Хабибуллин Ю.Х.** – кандидат технических наук, доцент

E-mail: a0an@mail.ru

**Казанский государственный архитектурно-строительный университет**

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

### Диффузионные потоки при горении природного газа в камерах сгорания энергоустановок

#### Аннотация

На основе классических формул молекулярно-кинетической теории газов оценены диффузионные потоки индивидуальных веществ, которые возникают вследствие изменения их концентрации при различной степени диссоциации при наличии градиента температуры или концентрации компонентов. Рассмотрены продукты сгорания, полученные при горении природного газа для условий стехиометрического горения в камерах сгорания энергоустановок. Получены данные о диффузионных потоках, возникающих в высокотемпературных областях камер сгорания энергоустановок.

**Ключевые слова:** коэффициент бинарной диффузии, коэффициент обобщенной диффузии, горение, энергоустановки, диффузионный поток.

Температура горения углеводородных топлив достигает нескольких тысяч градусов. Так, по данным [1] при стехиометрическом соотношении компонентов (окислителя и горючего) топлива расчетная температура горения при давлении в 1 атм. составляет для топлива природный газ + воздух примерно 1800...2300 К. При указанных температурах образующиеся продукты сгорания являются сильно диссоциированными. В то же время, омываемые движущимися продуктами сгорания стенки камеры сгорания энергоустановки, за счет применения различных способов охлаждения имеют значительно меньшую температуру, при которой диссоциация продуктов сгорания должна практически отсутствовать. Очевидно, что в области, ограниченной температурами ядра потока и стенки конструкции диссоциация продуктов сгорания неодинакова и возникают градиенты концентраций индивидуальных веществ и соответствующие им массовые потоки. Указанные потоки оказывают существенное влияние на теплофизические свойства продуктов сгорания. Наиболее существенное влияние проявляется для коэффициента теплопроводности, поскольку при диффузионном переносе массы диссоциированных продуктов в область низких температур происходит перенос теплоты химических реакций.

Теория расчета дополнительной составляющей коэффициента теплопроводности, из-за переноса теплоты химических реакций предложена Батлером и Брокау [1]. Однако данные по диффузионным потокам индивидуальных продуктов сгорания, определяющие перенос теплоты химических реакций, не публиковались или вовсе отсутствуют.

В данной статье на примере продуктов сгорания высокоэнергетических топлив [2]. Все расчетные исследования выполнены для условий, характерных для камер сгорания энергоустановок для модели горения при постоянном давлении.

В общем случае для неоднородного поля физико-химических параметров диффузионный поток вещества  $\vec{j}_q$  (величина  $\Psi_q$  принимается равной массе молекул  $m_q$ ) в газовой фазе возникает вследствие [3, 4]:

- градиента концентраций при неоднородном распределении химического состава по объему;
- градиента давления, например, во вращающемся потоке;
- действия внешних массовых сил  $\vec{F}^{(m)}$ ;
- градиента температур (явление термодиффузии).

В соответствии с результатами молекулярно-кинетической теории газов и жидкостей имеем [1]:

$$\vec{j}_q = \frac{\mu_q \rho}{\mu^2} \sum_j \mu_j \bar{D}_{qj} \vec{d}_j - D_q^{(r)} \nabla \ln T, \quad (1)$$

$$\vec{d}_j = \nabla x_j + x_j \left( 1 - \frac{\mu_j}{\mu} \right) \nabla \ln p + \frac{z_j \mu}{R_0 T} \left[ \vec{F}_j^{(m)} - \sum_k z_k \vec{F}_k^{(m)} \right], \quad (2)$$

где  $\bar{D}_{qj}$  – коэффициент обобщенной диффузии в многокомпонентной смеси;  $D_q^{(r)}$  – коэффициент термической диффузии;  $x_j$ ,  $z_j$  – мольная и массовая доли веществ  $j$  в смеси;  $\vec{F}_j^{(m)}$ ,  $\vec{F}_k^{(m)}$  – внешние силы, действующие на молекулы видов  $j$ ,  $k$ , отнесенные к единице массы молекул;  $p$  – давление;  $T$  – температура;  $\rho$  – плотность;  $\mu$  – молекулярная масса;  $R_0$  – универсальная газовая постоянная.

Влияние термодиффузии часто весьма мало и им обычно пренебрегают; во многих задачах можно не учитывать массовые силы  $\vec{F}^{(m)}$ . Более удобной для практических применений в этих случаях является формула:

$$\vec{d}_i = \sum_j \frac{R_0 T}{p D_{ij}} \left( \frac{x_j \mu_j \vec{W}_j}{\rho_j} - \frac{x_i \mu_i \vec{W}_i}{\rho_i} \right), \quad (3)$$

где  $D_{ij}$  – коэффициент бинарной диффузии;  $\vec{W}$  – мольный диффузионный поток вещества.

Для рассматриваемых условий движения продуктов сгорания при отсутствии градиента давления формулу (1) можно записать так:

$$\vec{j}_q = \frac{\mu_q \rho}{\mu^2} \sum_j \mu_j \bar{D}_{qj} \nabla x_j. \quad (4)$$

Формулу (4) можно записать в виде:

$$\vec{j}_q = \tilde{D}_q \nabla T,$$

где  $\tilde{D}_q$  – условный коэффициент диффузии, учитывающий переносы массы индивидуальных веществ, вследствие их неоднородного распределения из-за диссоциации.

Расчет теплофизических параметров высокотемпературных газовых смесей [5]: коэффициентов диффузии, вязкости и теплопроводности на основе достижений молекулярно-кинетической теории газов является пока основным способом получения данных. Это обусловлено сложностью, а иногда и невозможностью непосредственных экспериментальных исследований при высоких (более 1500-2000 К) температурах, а также чрезвычайным разнообразием химического состава газовых смесей, используемых в технике.

Коэффициент бинарной диффузии компонента  $i$  в смеси, состоящей из двух газов  $i$  и  $j$  равен:

$$D_{ij} = 0,0266T \sqrt{\frac{T(\mu_i + \mu_j)}{2\mu_i \mu_j}} \frac{1}{p \sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{1,1*}}, \quad (5)$$

где  $p$  – давление в Па;  $D_{ij}$  – в м<sup>2</sup>/с;  $\mu_i$ ,  $\mu_j$  – молекулярные массы компонентов  $i$ ,  $j$ ;  $\Omega_{ij}^{1,1*}$  – приведенный интеграл столкновений. Для молекул со сферическим потенциалом взаимодействия значение  $\Omega_{ij}^{1,1*}$  является функцией приведенной температуры:

$$T_{ij}^* = T / (\varepsilon / k)_{ij},$$

где  $\sigma_{ij}$ ,  $(\varepsilon / k)_{ij}$  – параметры потенциальной функции взаимодействия молекул (атомов) сортов  $i$  и  $j$ .

Коэффициент обобщенной диффузии компонента  $i$  по отношению к компоненту  $j$  в многокомпонентной смеси с молекулярной массой  $\mu_{cm}$  и мольными долями веществ  $x_q$  рассчитывают по формуле:

$$\bar{D}_{ij} = \frac{\mu_{cm}}{\mu_j} \left[ (-1)^{i+j} K_j - K_i \right] / \det K, \quad (6)$$

где  $K_{ji}$ ,  $K_{ii}$  – миноры определителя  $\det K$  ( $i$  – номер строки,  $j$  – номер столбца определителя). Элементы  $F_{ij}$  определителя  $\det K$  вычисляют, используя данные о составе смеси (мольные доли  $x_q$  и молекулярные массы  $\mu_q$ ) и коэффициентах бинарной диффузии  $D_{ij}$ :

$$F_{ij} = \frac{x_i}{D_{ij}} + \frac{\mu_j}{\mu_i} \sum_{k \neq i} \frac{x_k}{D_{ik}}, \quad i \neq j; \quad F_{ii} = 0. \quad (7)$$

Как упоминалось, в области потока продуктов сгорания, ограниченной температурами ядра потока (несколько тысяч Кельвинов) и стенки (около тысячи Кельвинов) происходит изменение химического состава вследствие процессов диссоциации и рекомбинации [5, 6]. Распространенным предположением относительно этих процессов является допущение о локальном химическом равновесии в соответствии со значениями параметров состояния смеси – температуры и давления (или плотности).

Для условий локального химического равновесия справедливо соотношение:

$$\nabla x = (\partial x / \partial T)_p \nabla T,$$

в связи с чем, возникает необходимость расчета частных производных мольных долей.

Для расчета равновесного химического состава в соответствии с материалами справочника [1] используется система нелинейных алгебраических уравнений:

$$\ln x_j - \sum_{i=1}^m a_{ij} \ln x_i + \ln K_j + (1 - \sum_{i=1}^m a_{ij}) \ln p = 0, \quad (8)$$

$$\ln \left( \sum_{j=1}^l a_{ij} x_j + x_i \right) + \ln N - \ln b_{tr} = 0, \quad (9)$$

$$\ln \sum_{q=1}^{l+m} x_q = 0, \quad (10)$$

где  $a_{ij}$  – стехиометрический коэффициент реакции диссоциации молекулярного  $j$  вещества на атомы,  $K_j(T)$  – константа равновесия,  $p$  – заданное давление,  $N$  – суммарное число молей продуктов сгорания,  $b_{tr}$  – число атомов химического элемента  $i$  в условной формуле молекулы топлива с молекулярной массой  $\mu_t$ . Поскольку условная формула топлива записывается для любого выбранного значения  $\mu_t$ , удобно применять  $\mu_t = 1$ . Неизвестными величинами в системе уравнений (8)-(10) являются: мольные доли молекулярных, атомарных веществ и суммарное число молей  $N$  продуктов сгорания. Полученные при решении этой системы уравнений данные использовались для вычисления коэффициентов обобщенной диффузии.

На рис. 1 в качестве иллюстраций приведены коэффициенты  $\bar{D}_{ij}$  для некоторых компонентов продуктов сгорания топлива: природный газ + воздух для разных значений коэффициента окислителя  $\alpha$ .

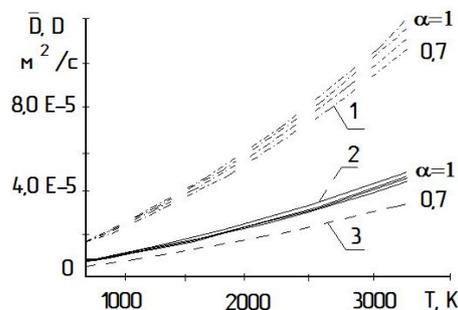


Рис. 1. Коэффициенты бинарной обобщенной диффузии:

- 1 – коэффициент обобщенной диффузии  $H_2O-H_2$ ;
- 2 – коэффициент обобщенной диффузии  $H_2$  по отношению к  $H_2O$ ;
- 3 – коэффициент бинарной диффузии  $H_2O$  по отношению к  $H_2$ , равный коэффициенту бинарной диффузии  $H_2$  по отношению к  $H_2O$

В отличие от коэффициентов бинарной диффузии коэффициенты обобщенной диффузии существенно зависят от химического состава.

Для определения частных производных параметров химического состава по температуре возможны такие подходы. Если параметры смеси в объеме, занимаемом смесью однородны (в частности, отсутствуют градиенты температуры и давления), то частные производные определяют в результате дифференцирования системы уравнений (8)-(10) и последующего решения системы линейных уравнений вида:

$$\left(\frac{\partial x_j}{\partial T}\right)_p / x_j - \sum_{i=1}^m a_{ij} \left(\frac{\partial x_i}{\partial T}\right)_p / x_i = -\Delta H_j / (R_0 \cdot T^2), \quad (11)$$

$$\sum_{j=1}^l a_{ij} \left(\frac{\partial x_j}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial x_i}{\partial T}\right)_p - b_{ir} / N^2 \times (\partial N / \partial T)_p = 0, \quad (12)$$

$$\sum_{q=1}^{l+m} \left(\frac{\partial x_q}{\partial T}\right)_p = 0, \quad (13)$$

где  $\Delta H_j = \sum_i a_{ij} I_i(T) - I_j(T)$  – теплота реакции диссоциации,  $I_q(T)$ ,  $q=i, j$  – энтальпия индивидуального компонента смеси.

Указанный подход для определения частных производных был принят при расчетах [1] для вычисления равновесных теплоемкостей, термических коэффициентов и скорости звука.

Если параметры смеси неоднородны [7, 8] (в рассматриваемом случае – это наличие градиента температуры при одинаковом давлении во всех точках объема смеси), то стационарное состояние реагирующей смеси, возможно, если соблюдать баланс потоков химических элементов, как в виде индивидуальных веществ, так и в составе молекулярных индивидуальных веществ:

$$\sum_j a_{ij} \bar{W}_j + \bar{W}_i = 0, \quad i=1,2,3...m. \quad (14)$$

Диффузионные мольные потоки  $\bar{W}_q$ ,  $q=i, j$  при отсутствии градиента давления и термодиффузии и градиенты мольных долей  $x_q$  связаны между собой формулой:

$$\nabla x_q = \sum_s (R_0 T / p D_{sq}) (x_q \bar{W}_s - x_s \bar{W}_q). \quad (15)$$

Таким образом, уравнения (11), (14) с учетом соотношения (15) образуют замкнутую систему уравнений для определения частных производных  $(\partial x_q / \partial T)_p$  для модели баланса потоков химических элементов в стационарных условиях при наличии градиента температуры и локальном химическом равновесии. Такой подход для определения частных производных использован в работе [1] для определения коэффициента теплопроводности реагирующих смесей.

Диффузионные потоки в продуктах сгорания можно рассчитать по формуле (4). При выполнении расчетов использованы параметры межмолекулярного взаимодействия по данным [1]. Значения диффузионных потоков представлены в относительной форме по отношению к максимальным для данного топлива значениям. В качестве максимальных потоков выбраны значения, у которых абсолютная величина  $\tilde{D}_q$  с размерностью кг/(м·сек·К) – максимальна. Соответствующие результаты для давления 1 атм. и стехиометрического соотношения компонентов приведены на рис. 2 (топливо: природный газ + воздух).

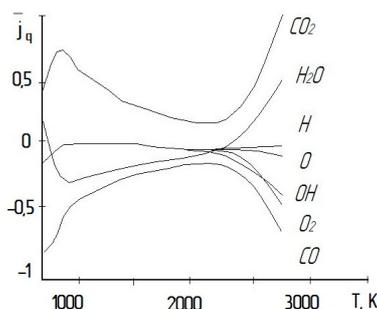


Рис. 2. Диффузионные потоки в продуктах сгорания

Относительные величины менее  $10^{-6}$  условно имеют нулевые значения; величины со знаком минус обратны по направлению градиентам температуры. Из графиков на рисунках несложно сделать качественные выводы о взаимосвязи степени диссоциации продуктов сгорания и значениями потоков: при отсутствии диссоциации потоки отсутствуют, возрастая с увеличением степени диссоциации, т.е. при более высоких температурах.

### Список библиографических ссылок

1. Алемасов В.Е., Дрегалин А.Ф., Черенков А.С. Основы теории физико-химических процессов в тепловых двигателях и энергетических установках. – М.: Химия, 2000. – 520 с.
2. Левченко П.В. Расчеты печей и сушил силикатной промышленности. – М.: Альянс, 2007. – 366 с.
3. Александров А.А., Орлов К.А., Очков В.Ф. Теплофизические свойства рабочих веществ теплоэнергетики. – М.: МЭИ, 2009. – 232 с.
4. Барсуков В.И. Физика. Строение и физические свойства вещества. – Тамбов: ТГТУ, 2008. – 80 с.
5. Кирсанов Ю.А. Циклические тепловые процессы и теория теплопроводности в регенеративных воздухоподогревателях. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 240 с.
6. Баутин С.П. Аналитическая тепловая волна. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011. – 88 с.
7. Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. – М.: КомКнига, 2006. – 328 с.
8. Ковалев В.Л. Гетерогенные каталитические процессы в аэротермодинамике. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 224 с.

**Barysheva O.B.** – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: obbars@mail.ru

**Khabibullin Iu.Kh.** – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: a0an@mail.ru

**Kazan State University of Architecture and Engineering**

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya str., 1

### Diffusion flows during combustion of natural gas in the combustion power plants

#### Resume

In this work was estimated diffusion of individual substances based on classic formulas of molecular-kinetic theory of gases. They arise due to the change of their concentration at different degrees of dissociation in the presence of a temperature gradient. In this text considered the combustion products of natural gas. For this were show conditions of stoichiometric combustion in the combustion chambers of power plants. Formed in these regions, the products of combustion are strongly dissociated. At the same time, washed moving products of combustion chamber walls of the combustion plant, due to application of different cooling methods have a significantly lower temperature at which the dissociation of the combustion products must be practically absent. Obviously, in the area limited by the temperature of the flow core and wall designs dissociation of combustion products varies and there are gradients of concentrations of individual substances and the corresponding mass flows. These flows have a significant impact on the thermo physical properties of combustion products. Data was obtained on the diffusion flows arising in high-temperature areas combustion power plants.

**Keywords:** coefficient of binary diffusion, coefficient of generalized diffusion, combustion, power plants, diffusion flow.

**Reference list**

1. Alemasov V.E., Dregalin A.F., Cherenkov A.S. Physical and chemical processes theory of heat engines and energy units. – M.: Chem., 2000. – 520 p.
2. Levchenko P.V. Calculations furnaces and driers silicate industry. – M.: Alliance, 2007. – 366 p.
3. Aleksandrov A.A., Orlov K.A., Ochkov V.F. Thermo physical properties of working substances of power systems. – M.: MEI, 2009. – 232 p.
4. Barsukov B.I. Physics. Structure and physical properties of substances. – Tambov: TSTU, 2008. – 80 p.
5. Kirsanov Y.A. Cyclic thermal processes and the theory of heat conduction in regenerative air heaters. – M.: FIZMATLIT, 2007. – 240 p.
6. Bautin S. P. Analytic thermal wave. – M.: FIZMATLIT, 2011. – 88 p.
7. Bykov V.I. Modeling of critical phenomena in chemical kinetics. – M.: KomKniga, 2006. – 328 p.
8. Kovalev V.L. Heterogeneous catalytic processes in aero thermodynamic. – M.: FIZMATLIT, 2002. – 224 p.