

## НЕКОТОРЫЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ДИССОЦИИРУЮЩИХ ГАЗОВ

Ф. Н. Дресвянников, Г. А. Мужачев

(Казань)

В статье рассматриваются три метода обработки экспериментальных данных по теплопроводности диссоциирующих систем с одной химической реакцией. Получены критериальные уравнения для коэффициентов теплопроводности.

При изучении состояния диссоциирующих газов особую актуальность приобретает вопрос определения теплофизических констант переноса и, в частности, коэффициента теплопроводности. Однако методы экспериментального проведения таких исследований в области высоких температур сложны и требуют дальнейшей разработки, а практические расчеты многоатомных смесей, в которых протекают химические реакции, громоздки и недостаточно точны. Поэтому разработка методов обобщения имеющихся опытных данных по коэффициентам теплопроводности химических реагирующих газов представляет определенный интерес. В работе рассматриваются три метода обработки опытных данных в применении к диссоциирующим газам.

1. Метод обработки с использованием критерия Льюиса и константы равновесия. В самом общем виде дифференциальные уравнения теплопередачи с учетом химических реакций даются у Я. М. Брайнеса [1].

При условии местного химического равновесия с учетом того, что процесс стационарный и квазистатический, а также при отсутствии свободной конвекции и внешних сил в системе критериальная зависимость для процесса тепло- и массообмена примет вид

$$\Phi(P, P_D, K_p) = 0 \quad (1.1)$$

Здесь  $P$  — критерий Прандтля,  $P_D$  — диффузионный критерий Прандтля,  $K_p$  — константа равновесия по парциальным давлениям.

Критерии  $P$  и  $P_D$  можно выразить через критерий Льюиса

$$L = P / P_D = c_p \rho D / \lambda$$

Здесь  $c_p$  — теплоемкость при постоянном давлении [ $\text{дж} / \text{кг}^\circ \text{К}$ ],  $\rho$  — плотность [ $\text{кг} / \text{м}^3$ ],  $D$  — коэффициент диффузии для смеси всех реагентов [ $\text{м}^2 / \text{сек}$ ],  $\lambda$  — теплопроводности [ $\text{дж} / \text{м}^\circ \text{К} \text{сек}$ ].

Окончательно критериальная зависимость имеет вид

$$L = f(K_p) \quad (1.2)$$

На фиг. 1 приведены результаты обработки в критериальной зависимости (1.2) диссоциирующих систем  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  (круглые точки) и  $(\text{HF})_6 \rightleftharpoons 6\text{HF}$  (перечеркнутые точки) в логарифмических координатах. Данные по теплоемкости  $c_p$  для HF были заимствованы из работы [2], для  $\text{N}_2\text{O}_4$  — рассчитаны по формуле, приводимой в [3].

Плотность [ $\text{кг} / \text{м}^3$ ] в зависимости от степени диссоциации  $\alpha$  подсчитывалась по формулам

$$\rho = \frac{M_p}{gRT(1 + \alpha)} \quad \text{для } \text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2, \quad \rho = \frac{M_p}{gRT(1 + 5\alpha)} \quad \text{для } (\text{HF})_6 \rightleftharpoons 6\text{HF}$$

Коэффициент диффузии определялся по Гиршфельдеру [4]. Постоянные  $\varepsilon / k$  и  $\sigma$  для обеих газовых систем принимались [5] соответственно  $337^\circ \text{К}$  и  $4.48 \text{ \AA}$  — для HF и  $284.5^\circ \text{К}$  и  $4.17 \text{ \AA}$  — для  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

При помощи экспериментальных данных по коэффициенту теплопроводности для системы  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ , получена зависимость для коэффициента диффузии в виде

$$D = 0.85 \cdot 10^{-6} T^2 / p \quad [\text{м}^2 / \text{сек}]$$

Подобная зависимость для этой же системы была получена в [6].

Данные по коэффициентам теплопроводности  $\lambda$  и константам равновесия  $K_p$  для  $\text{N}_2\text{O}_4$  были заимствованы из работы Сривастава и Баруа [7], где также приведены исследования по значениям  $\lambda$  для этой же системы Коффина и О'Нила; для HF — по значениям  $\lambda$  из [8], а  $K_p$  — из [9].

Результаты обработки для  $\text{N}_2\text{O}_4$  можно представить формулой

$$L = 0.156 K_p^{0.1} \quad (1.3)$$

Формула (1.3) может быть уточнена введением поправки на давление, и тогда

$$L = 0.156 K_p^{0.10} \left(\frac{p}{p_0}\right)^{-0.12} \quad (1.4)$$

Здесь  $p$  — текущее значение давления,  $p_0$  — нормальное давление.  
Для фтористого водорода

$$L = 0.0725 K_p^{-0.06} \quad (1.5)$$

Из-за недостатка экспериментальных данных зависимость (1.5) нуждается в уточнении. Ошибка при расчете коэффициента теплопроводности по формулам (1.4) и (1.5) не превышала 4% по отношению к экспериментальным значениям.

2. **Энтропийный метод обработки.** Метод обработки, в котором в качестве определяющего критерия взята величина  $(S_1 - S) / R$ , был предложен А. Г. Усмановым и его соотрудниками. Однако использовать его в той форме, в какой он применялся авторами [10], не представлялось возможным.

Формула, в которой велась обработка, включает в себя степень диссоциации  $\alpha$  и может быть представлена в виде

$$\frac{\lambda}{\lambda_{S_1}} = \frac{S_1(1 - \alpha_1) - S(1 - \alpha)}{R}$$

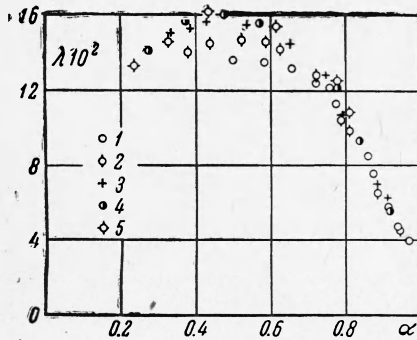
или

$$\frac{\lambda}{\lambda_{S_1'}} = \frac{S_1' - S'}{R} \quad (2.1)$$

Здесь  $\lambda$  — текущее значение коэффициента теплопроводности;  $\lambda_{S_1}$  — коэффициент теплопроводности, соответствующий началу отсчета энтропии при  $\alpha_1 = \text{const}$ ;  $S$  — текущее значение энтропии, соответствующее степени диссоциации  $\alpha$ ;  $S_1$  — значение энтропии, соответствующее началу отсчета  $\alpha_1$ ;  $S_1'$  — приведенное начало отсчета энтропии;  $S'$  — приведенное текущее значение энтропии.

По этой методике были обработаны экспериментальные данные по теплопроводности системы  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ . Результаты обработки представлены на фиг. 2. Начало отсчета энтропии было взято при  $\alpha_1 = 0.898$ ; темные точки — Сривастава и Баруа, а светлые точки — Коффина и О'Нила.

Выбор начала отсчета энтропии, соответствующий  $\alpha_1 = 0.898$ , был обусловлен тем, что в области больших значений степени диссоциации (порядка  $\alpha = 0.85$  и выше) коэффициент теплопроводности мало зависит от давления при  $\alpha = \text{const}$ . Это позволило выбрать коэффициент теплопроводности  $\lambda_{S_1'} = 6 \cdot 10^{-2}$  дж/м град сек, отвечающий выбранному  $S_1'$ , и взять его одинаковым для всех давлений. На фиг. 3 показано изменение коэффициента теплопроводности  $\lambda$  в зависимости от степени диссоциации  $\alpha$  для системы  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$  при различных постоянных давлениях точки 1, 2, 3, 4, 5 соответствуют значениям  $p = 100, 200, 300, 400$  и  $500$  мм Hg.

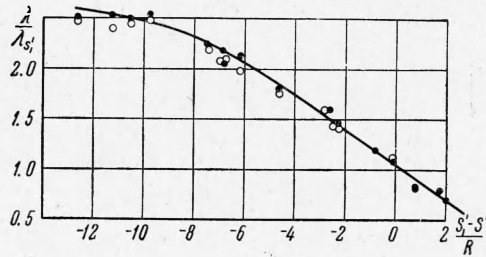


Фиг. 3

Надо отметить, что такой выбор начала отсчета энтропии справедлив не только для степени диссоциации  $\alpha \geq 0.5$ , но также может быть использован в области  $\alpha < 0.5$ , если приведенное текущее значение энтропии подсчитывать как  $S' = \alpha S$ . Имеющиеся экспериментальные данные по теплопроводности в области  $\alpha < 0.5$  подтверждают вышесказанное. Разброс точек по данному методу не превышает 9% по отношению к эксперименту.

3. **Метод обработки с использованием критических параметров.** В этом виде обработки используется для термодинамически подобных веществ соотношение для коэффициента теплопроводности, полученное И. И. Новиковым [11]

$$\lambda = \frac{g^{1/2} P_k^{2/3} R_\mu^{5/6}}{M^{1/2} T_k^{1/6}} f \left( \pi, \tau, \frac{c_{p0}}{R_\mu} \right) \quad (3.1)$$



Фиг. 2

При наличии реакции диссоциации будут изменяться газовая постоянная и молекулярный вес смеси. Газовая постоянная и молекулярный вес в зависимости от степени диссоциации могут быть записаны для системы  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$

$$R = \frac{8314.4}{92} (1 + \alpha), \quad M = \frac{92}{1 + \alpha}$$

Здесь  $M$  — 92-молекулярный вес  $N_2O_4$ ; 8314.4 — универсальная газовая постоянная [дж/к моль° К]. Тогда уравнение (3.1) примет вид

$$\lambda = g^{1/2} P_k^{2/3} \left[ \frac{8314.4}{92} (1 + \alpha) \right]^{7/6} \left( \frac{92}{1 + \alpha} \right)^{-1/2} T_k^{-1/2} f \left( \pi, \tau, \frac{c_{p\mu_0}}{R_\mu} \right) \quad (3.2)$$

При написании уравнения (3.2) следует учесть, что  $\alpha$  зависит как от вида реакции, так и от внешних условий, т. е.  $\alpha = f(\pi, \tau)$ .

Используя уравнение (3.2) при постоянных  $\tau$ ,  $c_{p\mu_0}/R_\mu$  или  $\pi$ ,  $c_{p\mu_0}/R_\mu$ , а также вводя степень диссоциации, можно рассчитать относительное изменение коэффициента теплопроводности. Аналитически это может быть записано в виде

$$\frac{\lambda}{\lambda_1} = \left( \frac{1 + \alpha}{1 + \alpha_1} \right)^{7/3} \left( \frac{1 - \alpha}{1 - \alpha_1} \right)^n \quad \text{при } \alpha \geq 0.5 \quad (3.3)$$

или

$$\frac{\lambda}{\lambda_1} = \left( \frac{1 + \alpha}{1 + \alpha_1} \right)^{4/3} \left( \frac{\alpha}{\alpha_1} \right)^n \quad \text{при } \alpha \leq 0.5$$

Показатель степени  $n$  принимается равным  $3/4$  при  $0.9 > \alpha > 0.1$  и  $1/4$  — при  $0.9 < \alpha < 0.1$ .

Множители  $[(1 - \alpha)/(1 - \alpha_1)]^n$  и  $(\alpha/\alpha_1)^n$  довольно правильно отражают картину изменения теплопроводности, полученную путем эксперимента.

За масштабную величину коэффициента теплопроводности  $\lambda_1$  можно брать любое имеющееся экспериментальное значение.

Ошибка по данному методу не превысила 11% от экспериментальных значений. Точность же аналитического расчета коэффициентов теплопроводности в работе [7] в некоторых случаях составляет 17%.

Таким образом, коэффициенты теплопроводности для диссоциирующих газообразных продуктов могут быть, по-видимому, достаточно хорошо описаны уравнениями (1.2), (2.2), (3.3). Каждое из них позволяет с точностью 4—11% получить данные по теплопроводности для диссоциирующих смесей с одной химической реакцией. На основе обобщенных зависимостей могут быть получены для этих реакций значения  $\lambda$  в областях, не охваченных экспериментом. Использование зависимости (1.2) дает возможность косвенным путем определить значение коэффициентов диффузии при различных внешних условиях.

Поступила 18 XII 1963

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Брайнес Я. М. Подobie и моделирование в химической и нефтехимической технологии. Госоптехиздат, 1961.
2. Franck E. U., Meyer F. Spezifische Wärme und Assoziation im Gas bei niedrigen Druck. Z. Elektrochem., 1959, B. 63, No. 5, S. 571.
3. Mc Collum. Specific Heat of Gaseous nitrogen tetroxide. J. Amer. Chem., 1927, vol. 49, p. 28.
4. Гиршфельдер Д., Кертис С., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. Изд. иностр. лит., 1961.
5. Батлер, Броккоу. Теплопроводность газовых смесей при химическом равновесии. Сб. «Проблемы движения головной части ракет дальнего действия», Изд. иностр. лит., 1959.
6. Franck E. U., Spalhoff W. Über die die Relaxationseinflüsse auf den Wärmetransport in dissoziieren dem Brom und Fluor. Z. Elektrochem., 1954, B. 58, No. 6, S. 374.
7. Srivastava B. N., Barua A. K. Thermal Conductivity and Equilibrium constant of the Sistem. J. Chem. Phys., 1961, vol. 35, p. 329.
8. Franck E. U., Spalhoff W. Das abnorme Wärmeleitvermogen gasförmigen Fluorwasserstoffe. Naturwiss., 1953, H. 2, S. 580.
9. Long R., Hildebrand I., Morrel W. The polymerization of Gaseous Hydrogen and Deuterium Fluorides, 1943, vol. 65, p. 182.
10. Усманов А. Г. Об одном дополнительном условии подобия молекулярных процессов. Сб. «Теплопередача и тепловое моделирование». Изд-во АН СССР, 1959, стр. 198.
11. Вуклович М. П., Новиков И. И. Техническая термодинамика, изд. 1-е. Госэнергоиздат, 1953.