

# PHYSICAL AND MATHEMATIC SCIENCES

---

Makeenkova O.A., Belalov V.R., Bogatyrev A.F.

## THERMAL DIFFUSION FACTOR OF GAS MIXTURES H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> AND H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> WITH ADDITION OF AR AND CO<sub>2</sub>

Makeenkova O.A., Russia, Smolensk Branch of National  
Research University «Moscow Power Engineering Institute»

Belalov V.R., Candidate of Engineering Sciences,  
Russia, Smolensk Branch of National Research University  
«Moscow Power Engineering Institute»

Bogatyrev A.F., Doctor of Engineering Sciences,  
Professor, Russia, Smolensk Branch of National Research  
University «Moscow Power Engineering Institute»

### Abstract

The study of the thermal diffusion factor behavior in the gas mixtures H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> with addition of gas whose molecular mass is larger than the molecular mass of both component of the mixture was conducted. Calculation gives results that are in good agreement with experimental data within the limits of the calculation and experimental errors.

**Keywords:** binary gas mixture, ternary gas mixture, experiment, calculation

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие различных областей науки и техники связано с наличием информации о различных свойствах веществ и материалов. Часть такой информации составляют данные о коэффициентах диффузии и термодиффузии в газовой среде, которые позволяют рассчитать молекулярные параметры газов и характеристики потенциалов взаимодействия молекул между

собой, а также молекулярный тепломассоперенос в газовой среде.

Впервые экспериментальное исследование термодиффузии в многокомпонентных газовых системах было выполнено в 1948 году [1]. В дальнейшем экспериментальные работы были продолжены в 60 – 70 годах прошлого века с целью проверки возможности расчета термодиффузионных характеристик в рамках кинетических теорий: элементарной [2] и строгой [3,4]. Первоначально исследовалось влияние третьего компонента на разделение изотопов [5,6], позднее – в газовых смесях [7–14]. Основной целью данных работ было сравнение экспериментальных и расчетных значений термодиффузионных характеристик. Проведенное сравнение показало, что расчеты по строгой и элементарной кинетическим теориям далеко не всегда дают согласие с экспериментом. При этом расхождение имеет не только количественный (до 100%), но и качественный характер. Особенно это характерно для многокомпонентных газовых смесей [9,10].

В работе [15] нами была исследована зависимость термодиффузионной постоянной (ТДП) бинарных смесей газов от добавки третьего промежуточного по массе молекул компонента. Как показали исследования, добавка этого компонента весьма существенно влияет на ТДП в трехкомпонентной газовой системе, может увеличивать или уменьшать ее в зависимости от состава бинарной смеси и концентрации добавочного компонента.

Несомненный интерес представляет экспериментальное исследование термодиффузионной постоянной, когда к большему по массе компоненту добавлен еще более тяжелый газ. Рассмотрим, как это повлияет на ТДП первых двух компонентов.

#### ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве объектов исследований нами были выбраны бинарные смеси газов  $H_2-CH_4$  и  $H_2-N_2$  с добавками  $Ar$  и  $CO_2$ . Измерение проводилось с помощью модифицированного двухколбового аппарата [16,17], хорошо зарекомендовавшего себя при исследовании термодиффузии в бинарных и трехкомпонентных газовых смесях. Температура холодной колбы  $T_1$  составляла 280 К, горячей –  $T_2 = 800$  К. Погрешность измерения ТДП составляла от 3 до 7 %, в зависимости от состава исследуемой смеси.

На рисунке 1 представлена зависимость ТДП смеси  $H_2$ - $CH_4$  в бинарной и трехкомпонентной системах в зависимости от концентрации водорода при добавке третьего компонента, в качестве которого использовались  $Ag$  и  $CO_2$ . Экспериментальные значения ТДП бинарных смесей взяты из работы [16].

Здесь же сплошными линиями представлена зависимость ТДП от  $H_2$ , вычисленная по полученным нами ранее формулам для трехкомпонентной системы [18]:

$$\alpha_{Tij}^{tm} = \alpha_{Tij}^{bin} + x_k \left( \alpha_{Tik}^{bin} - \alpha_{Tjk}^{bin} - \alpha_{Tij}^{bin} \right), \quad (1)$$

$$i, j, k = 1, 2, 3, i \neq j \neq k, \alpha_{Tii}^{bin} = 0, \alpha_{Tij}^{bin} = -\alpha_{Tji}^{bin},$$

где  $x_k$  – мольная доля  $k$ -го компонента в трехкомпонентной смеси.

При этом значения  $\alpha_{Tij}^{bin}$  берутся при тех же температурах горячей и холодной областей газовой смеси, что и  $\alpha_{Tij}^{tm}$  при условии  $x_i/x_j = x_{ij}/x_{ji}$ .

Для бинарной системы ТДП можно вычислить по следующей полуэмпирической формуле [19–22]:

$$\alpha_{Tij}^{bin} = \left( 1 - \frac{a_{ij}}{2} \right) \frac{\sqrt{m_j} - \sqrt{m_i}}{x_{ij}\sqrt{m_i} + x_{ji}\sqrt{m_j}}, \quad (2)$$

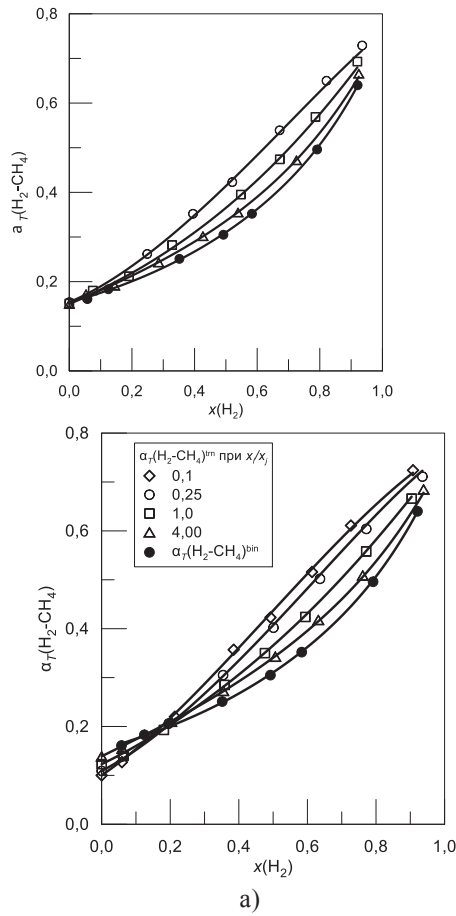
где  $a_{ij} = A_{ij}x_{ij} + B_{ij}$  – эмпирический коэффициент, находимый из экспериментов по термодиффузии в бинарных смесях газов [22];  $m_i, m_j$  – массы молекул сорта  $i$  и  $j$  соответственно,  $x_{ij}$  и  $x_{ji}$  – мольные доли газов  $i$  и  $j$  в бинарной газовой смеси. Необходимые для вычисления ТДП бинарных смесей по формуле (2) значения величин  $A_{ij}$  и  $B_{ij}$ , полученные нами и другими авторами, приведены в работах [14,16].

На рисунке 2 представлена аналогичная зависимость для системы  $H_2$ - $N_2$  с теми же добавками  $Ag$  и  $CO_2$ .

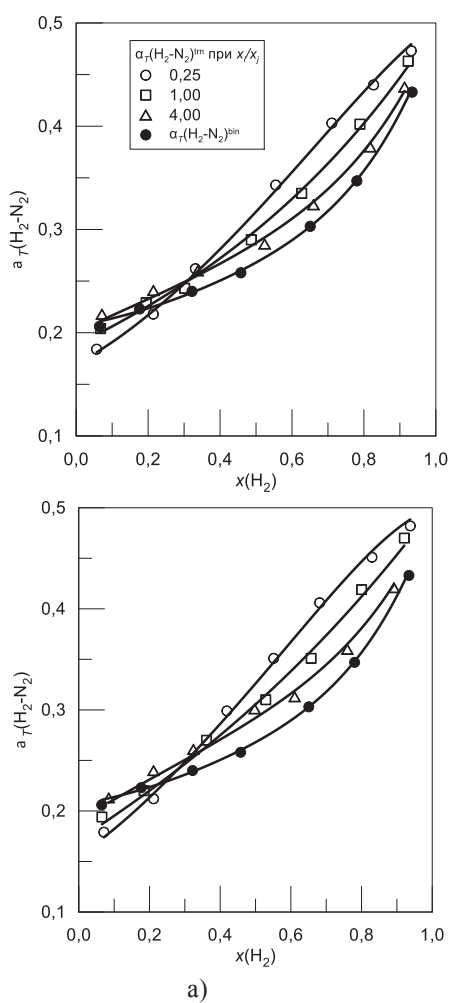
Как видно из рисунков 1 и 2, зависимость  $\alpha_T(H_2-N_2)^{tm}$  от концентрации добавки имеет аналогичный характер, что и для системы  $H_2$ - $CH_4$ , а также между вычисленными и измеренными значениями наблюдается неплохое согласие.

Из рисунков 1 и 2 также следует, что малая добавка тяжелого компонента практически не изменяет зависимости ТДП  $\alpha_T(H_2-CH_4)^{tm}$  и  $\alpha_T(H_2-N_2)^{tm}$  от  $x(H_2)$ . Большая добавка тяжелого компонента, если концентрация  $H_2$  в новой смеси остается прежней, увеличивает значение ТДП. Так, изменение ТДП  $\alpha_T(H_2-CH_4)^{tm}$  можно объяснить, проанализировав

зависимость ТДП бинарных смесей  $H_2-CH_4$  и  $H_2-Ar$  от  $H_2$ , и смеси  $CH_4-Ar$  от  $CH_4$ , исходя из соотношения концентраций водорода и метана в бинарной и трехкомпонентной смесях газов. Аналогичное явление наблюдается при добавке  $CO_2$  к смеси  $H_2-CH_4$ .

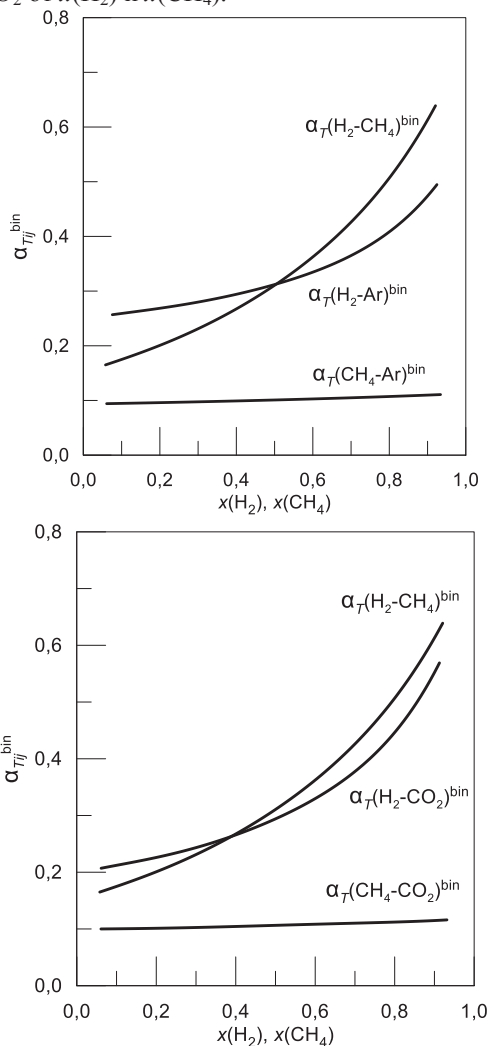


а)  
б)  
**Рис. 1 – Концентрационная зависимость термодиффузионной постоянной  $\alpha_T(H_2-CH_4)$  в бинарной системе  $H_2-CH_4$  и трехкомпонентных системах, при добавках Ar (а) и  $CO_2$  (б) от  $x(H_2)$  при  $T_1 = 280$  К,  $T_2 = 800$  К. Точками представлены экспериментальные значения ТДП, кривыми – расчетные**



а)  
б)  
**Рис. 2 – Концентрационная зависимость термодиффузионной постоянной  $\alpha_T(\text{H}_2\text{-N}_2)$  в бинарной системе  $\text{H}_2\text{-N}_2$  и трехкомпонентных системах при добавках  $\text{Ag}$  (а) и  $\text{CO}_2$  (б) от  $x(\text{H}_2)$  при  $T_1 = 280 \text{ K}$ ,  $T_2 = 800 \text{ K}$ . Точками представлены экспериментальные значения ТДП, кривыми - расчетные**

На рисунке 3 представлена зависимость бинарных значений ТДП систем  $H_2-CH_4$ ,  $H_2-Ar$ ,  $CH_4-Ar$  и систем  $H_2-CH_4$ ,  $H_2-CO_2$ ,  $CH_4-CO_2$  от  $x(H_2)$  и  $x(CH_4)$ .



**Рис. 3 – Зависимость бинарных значений ТДП систем  $H_2-CH_4$ ,  $H_2-Ar$ ,  $CH_4-Ar$  и систем  $H_2-CH_4$ ,  $H_2-CO_2$ ,  $CH_4-CO_2$  от концентрации легкого компонента смеси**

Как видно из рисунка 3, значения ТДП бинарных смесей  $H_2-CH_4$ ,  $H_2-Ar$  и  $H_2-CO_2$  с ростом концентрации  $H_2$  возрастают, но разным образом. Величина ТДП систем  $H_2-Ar$  и  $H_2-CO_2$  растет менее интенсивно, чем ТДП  $\alpha_T(H_2-CH_4)^{bin}$ . В свою очередь, значения ТДП  $\alpha_T(CH_4-Ar)^{bin}$  и  $\alpha_T(CH_4-CO_2)^{bin}$  слабо зависят от концентрации. Это и объясняет представленные на рисунке 1 кривые.

Аналогичная зависимость наблюдается и для смеси газов  $H_2-N_2$  с добавками  $Ar$  и  $CO_2$ .

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при одинаковом содержании водорода в бинарной и трехкомпонентной смесях газов добавка третьего, более тяжелого компонента, может уменьшать или увеличивать ТДП смеси легкого и промежуточного по массе компонента, в зависимости от состава газовой смеси. Для анализа поведения ТДП от состава трехкомпонентной газовой смеси необходима концентрационная зависимость ТДП бинарных смесей газов.

Следует также отметить, что предложенная нами ранее в работе [18] формула (1) для расчета ТДП в трехкомпонентной смеси при подстановке в нее экспериментальных значений ТДП бинарных смесей газов дает неплохое согласие с экспериментальными значениями ТДП в трехкомпонентных системах газов.

#### References:

- [1] Chipman J., Dastur M.N. A note on gaseous thermal diffusion: The effect of a third component // *J. Chem. Phys.* 1948. Vol. 16. No. 6. pp. 636-637.
- [2] Laranjeira M.F. An elementary theory of thermal and pressure diffusion in gaseous binary and complex mixtures: I. General theory // *Physica*. 1960. Vol. 26. pp. 409-416.
- [3] Chapman S., Cowling T.G. *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases*. New York: Cambridge University Press, 1952.
- [4] Hirschfelder J.O., Curtiss C.F. and Bird R.B., *Molecular Theory of Gases and Liquids*. Moscow, 1961. 929 p.
- [5] Clusius K., Huber M., Hurzeler H., and Schumacher E. Das trennrohr. XVII. Darstellung des seltenen isotops  $^{21}Ne$  in einer reinheit von 99,6% // *Z. Naturforsch.* 1956. Vol. 11a. pp. 702-709.

- [6] Van der Valk F. Thermal diffusion in ternary mixtures. III. Hydrogen and helium isotopes // *Physica*. 1964. Vol. 30. No. 5. pp. 729-740.
- [7] Deb S.K., Barua A.K. Temperature dependence of thermal diffusion factors in ternary mixtures // *Phys. Fluids*. 1967. Vol. 10. No. 5. pp. 992-994.
- [8] Ghosh A.K., Batabyal A.K., and Barua A.K. Thermal diffusion in multicomponent gas mixtures // *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. 47. No. 10. pp. 3704-3707.
- [9] Deb S.K., Barua A.K. Thermal diffusion in ternary gas mixtures // *Physica*. 1967. Vol. 34. No. 3. pp. 438-444.
- [10] Kryuchkov V.F. Study of the thermal diffusion separation of some multicomponent gas systems: Diss. Cand. Phys.-Math. Sc. Alma-Ata: Kaz-GU, 1975. 236 p.
- [11] Bogatyrev A.F., Kryuchkov V.F., Makletsova E.E. Temperature dependence of the thermal diffusion separation in a helium-nitrogen-argon ternary system // *Diffusion of Gases and Liquids*. Alma-Ata: Kaz-GU, 1974. Pp. 84-87.
- [12] Bogatyrev A.F., Nezovitina M.A., Makeenkova O.A., and Belalov V.R. On the influence of H<sub>2</sub> and He on the thermal diffusion factor of a binary mixture N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> // in *V International Scientific Conference Energy, Informatics, Innovation – 2015*. Smolensk, 2015. Vol. 1. Pp. 63-66.
- [13] Bogatyrev A.F., Makeenkova O.A., and Nezovitina M.A. Thermal diffusion factors in binary and ternary gas systems // *Natural and technical sciences*, 2015. No. 10(88). Pp. 105-108.
- [14] Bogatyrev A.F., Makeenkova O.A., and Nezovitina M.A. Temperature and concentration dependences of thermal-diffusion separation in ternary gas systems // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2014. Vol. 87. No. 5. pp. 1255-1265.
- [15] Nezovitina M.A., Bogatyrev A.F., and Makeenkova O.A. Dependence of the Thermodiffusion Constant of a Mixture of Two Gases on the Addition of a Third Gas to it // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2016. DOI 10.1007/s10891-016-1433-5
- [16] Bogatyrev A.F., Makeenkova O.A., and Nezovitina M.A. Experimental Study of Thermal Diffusion in Multicomponent Gaseous Systems // *International Journal of Thermophysics*. 2015. Vol. 36. No. 4. Pp. 633-647.
- [17] Bogatyrev A.F., Belalov V.R., Nezovitina M.A. Thermal diffusion in binary mixtures of moderately dense gases,



- Journal of Engineering Physics and Thermophysics, 2013. Vol. 86, No. 5. Pp. 1225-1231.
- [18] Bogatyrev A.F., Makeenkova O.A., and Nezovitina M.A. Calculational Method in Treating Thermal Diffusion Characteristics in Ternary Gas Mixtures // Advanced Studies in Theoretical Physics. 2014. Vol. 8. No. 28. pp. 1199 - 1204.
- [19] Bogatyrev A.F., Kryuchkov V.F. To the calculation of thermal diffusion separation in binary gas mixtures // Applied and Theoretical Physics. Alma-Ata: Kaz-GU, 1976. No. 8. Pp. 107-111.
- [20] Bogatyrev A.F., Belalov V.R., Nezovitina M.A. Thermal diffusion separation in binary systems with dissociating component // Science Review, 2010. No. 3. Pp. 35-37
- [21] Bogatyrev A.F., Belalov V.R. Method of calculation characteristic of molecular mass transfer in non-isothermal conditions in a moderately dense gas systems // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Probl. Energetiki, 2011. No. 3-4. Pp. 49-52.
- [22] Bogatyrev A.F., Gudomenko S.N., and Makletsova E.E. Procedure of generalization of experimental data on the thermodiffusion separation in rarefied gases // Thermophysical Properties of Substances and Materials, 1982. No. 17. Moscow: Izd. Standartov. Pp. 133-139.