

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В ЯДЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

УДК 536.71,536.3

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СВОЙСТВ ПЕРЕНОСА ОСНОВНЫХ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

© 2020 г. Ю. А. Богданова^а *, С. А. Губин^а, Ж. А. Амир^б

^аНациональный исследовательский ядерный университет МИФИ, Каширское ш. 31, Москва, 115409 Россия

^бКазахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы, 050040 Казахстан

*E-mail: bogdanova.youlia@bk.ru

Поступила в редакцию 12.07.2020 г.

После доработки 02.08.2020 г.

Принята к публикации 05.08.2020 г.

С использованием уравнения состояния на основе теории возмущений рассчитаны теплофизические свойства основных продуктов горения органических веществ N_2 , O_2 , CO_2 , H_2 при нормальных условиях и в области повышенных давлений. Проанализирована методика расчета вязкости индивидуальных веществ на основе уравнения Чепмена–Энскога с использованием значений радиальной функции распределения.

Ключевые слова: продукты горения, флюид, радиальная функция распределения, теория возмущений, уравнение состояния, свойства переноса

DOI: 10.1134/S207956292004003X

ВВЕДЕНИЕ

Исследование свойств продуктов горения органических веществ до сих пор является актуальной задачей. Например, на площадке атомных электростанций (АЭС) оборудованы пускорезервные котельные, которые обеспечивают паровой нагрузкой АЭС в период строительства, пуска, ремонта и в случае ее аварийного отключения. Использование котлов, работающих на природном газе, является экономически более эффективным, чем работа электрических котельных. Поэтому изучение свойств продуктов горения органических топлив является актуальной задачей. Проведение реальных экспериментов не всегда возможно, сопряжено со значительными трудностями, в том числе по требованиям безопасности. Поэтому реалистичное термодинамическое моделирование представляет значительный интерес.

В настоящее время для термодинамического моделирования применяются как эмпирические, так и теоретические уравнения состояния. Однако в последнее время разработка теоретически обоснованных уравнений состояния (УРС) плотных флюидных систем на базе современных методов статистической механики и реалистичных потенциалов взаимодействия молекул привлекает внимание многих исследователей возможностью достоверного прогнозирования теплофизических свойств веществ (или продуктов горения)

в широкой области давлений и температур. Такие УРС обеспечивают хорошее согласие с результатами моделирования Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики (МД), и их можно использовать для прогнозирования свойств флюидных систем в широкой области давлений и температур.

Одной из лучших теорий, позволяющих получать УРС флюидов как при высоких давлениях и температурах, так и при более низких температурах и плотностях, является теория возмущений KLR [1, 2]. Теория возмущений применима к любым газообразным или конденсированным системам, в которых имеются взаимодействия, описываемые межатомным потенциалом. Основная идея любой теории возмущений состоит в разделении потенциала $\phi(r)$ исследуемой системы (т.е. системы, для которой необходимо вычислить избыточные, по сравнению с идеальным газом, термодинамические свойства) на две составляющие: доминирующую часть, представляющую собой потенциал взаимодействия молекул в некоторой базисной системе, и малое возмущение. В качестве базисной используется система твердых сфер, которая обычно применяется для исследований плотных флюидов.

В настоящей работе уравнение состояния [2] на основе теории возмущений используется для расчета термодинамических свойств основных продуктов горения N_2 , O_2 , CO_2 , H_2 органических

Таблица 1. Потенциальные параметры молекул исследуемых веществ

Молекула	ε/k_B , К	r_m , А	α
H ₂	36.9	3.67	10.6
N ₂	100.6	4.25	12.3
O ₂	96.2	3.79	14.7
CO ₂	230.2	4.22	13.8

веществ как при нормальных условиях, так и в области повышенных давлений. Для расчета вязкости веществ протестирована методика, использующая значения радиальной функции распределения и диаметра твердых сфер, которые рассчитываются с помощью разработанной авторами методики [3].

ПОТЕНЦИАЛ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Во взаимодействиях молекул и атомов в области повышенных давлений и температур, характерных для ударных волн и детонации, важную роль играют силы отталкивания. Поэтому в области экстремальных плотностей энергии для описания межмолекулярного взаимодействия компонентов флюидной смеси обосновано применение потенциала Букингема Exp-6:

$$\varphi(r) = \frac{\varepsilon}{\alpha - 6} \left(6 \cdot \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{r}{r_m} \right) \right] - \alpha \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right), \quad r \geq c, \quad (1)$$

$$\varphi(r) = +\infty, \quad r \leq c,$$

где r – расстояние между центрами частиц, ε – глубина потенциальной ямы, r_m – расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равной нулю, c – положение физически необоснованного максимума потенциала ($c < r_m$, $\varphi'(c) = 0$, $\varphi''(c) < 0$). Параметры межчастичного потенциала r_m и ε являются характеристиками соответствующего вещества. Минимум потенциала лежит в точке $r_{\min} = 2^{1/6} r_m$. При расстоянии между центрами частиц меньшем, чем $r_{\min}$, силы отталкивания преобладают над силами притяжения.

Параметры потенциала Exp-6 (1) для описания взаимодействий между молекулами исследуемых веществ в настоящей работе были определены в [4] и представлены в табл. 1.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТ ВЯЗКОСТИ

Расчет теплофизических свойств продуктов горения N₂, O₂, H₂, CO₂ проводился с использованием теоретически обоснованного УРС [2], полученного на основе теории возмущений. Для этого

была решена термодинамическая Tr -задача (изотермическое сжатие до заданного давления). Для атмосферного давления температура задавалась в диапазоне от 200 до 2500 К. Область повышенных давлений 1 бар $< p < 1000$ бар включала температуры от 270 до 1300 К.

Теория вязкости плотных газов была предложена Энскогом [5], в которой предполагается, что передача количества движения в газе от слоя к слою осуществляется не только молекулами, центры которых проходят через разделяющую эти слои плоскость, но и молекулами, центры которых при столкновении находятся по обе стороны воображаемой плоскости раздела.

Анализ имеющихся в литературе [5–9] аналитических зависимостей для расчета вязкости в широком диапазоне изменения давления и температуры показал, что наиболее достоверные результаты как при нормальных условиях, так и в области повышенных давлений дает выражение [7]:

$$\eta = \frac{\eta_B}{g(T, P)} \left(1 + \frac{4}{15} \pi \rho d^3 g(T, P) \right)^2 + \frac{3}{5} \zeta(\rho, T), \quad (2)$$

где $\eta_B = 1.0160 \cdot \frac{5}{16d^2} \cdot \sqrt{\frac{m}{\pi k_B T}}$ – вязкость, полученная из уравнения Больцмана для твердых сфер [6], m – масса частицы, k_B – постоянная Больцмана, $g(T, p)$ – функция распределения твердых сфер в точке контакта, ρ – плотность, d – диаметр твердых сфер.

Второе слагаемое в (2) при атмосферном давлении пренебрежимо мало и вносит существенный вклад лишь в области повышенных давлений:

$$\zeta(\rho, T) = \frac{4}{9} \rho^2 d^4 g(T, P) (\pi m k_B T)^2, \quad (3)$$

где m – масса частицы, k_B – постоянная Больцмана, $g(T, p)$ – функция распределения твердых сфер в точке контакта, ρ – плотность, T – температура, d – диаметр твердых сфер.

Входящие в выражения (2)–(3) значения функции распределения $g(T, p)$ и диаметра d твердых сфер определяются согласно методике [3], которая является неотъемлемой частью модели УРС [2] на основе термодинамической теории возмущений.

На рис. 1а–1г представлены результаты термодинамического моделирования веществ N₂ (а), O₂ (б), H₂ (в), CO₂ (г) в виде зависимости температуры от плотности веществ при атмосферном давлении в сравнении со справочными данными [10, 12]. Как видно из рис. 1а–1г, УРС [2] отлично описывает состояние продуктов горения при атмосферном давлении в рассматриваемом диапазоне температур 200–2500 К.

Рисунок 2 показывает зависимость вязкости веществ, рассчитанных по формуле (4), от температуры при нормальном давлении 1 бар. На ри-

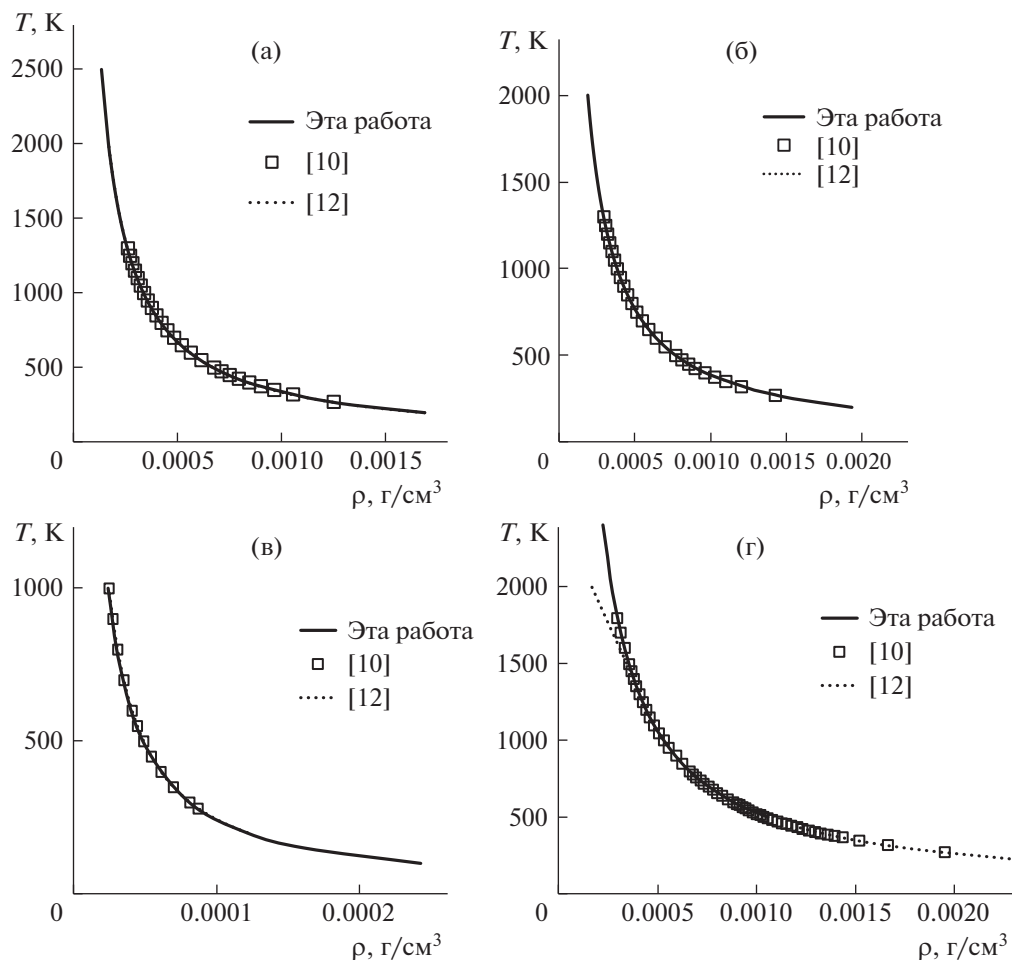


Рис. 1. Зависимости температуры от плотности веществ при атмосферном давлении: (а) N_2 , (б) O_2 , (в) H_2 , (г) CO_2 . Сплошные линии — результаты настоящей работы, пунктирные линии — данные [12], символы — справочные данные Варгафтика [10].

сунке также представлены справочные данные [10–12]. При детальном рассмотрении рис. 2 можно заметить, что для CO_2 согласие расчетов вязкости (рис. 2г) со справочными данными несколько хуже, чем для других веществ N_2 , O_2 , H_2 (рис. 2а–2в). Анализ статистики отклонений расчетных от справочных данных показал, что средняя относительная погрешность расчета для веществ N_2 , O_2 , H_2 , состоящих из двухатомных молекул, не превышает 6%, в то время как для CO_2 — в пределах 10%.

На рис. 3–6 представлены изотермы каждого вещества в виде p – ρ зависимости (а) и зависимость вязкости от давления на изотермах (б) в сравнении со справочными данными [10, 12]. Как видно из рис. 3–5а УРС [2] позволяет в хорошем согласии со справочными данными описать состояние веществ в широком диапазоне давлений и температур. Для веществ, состоящих из двухатомных молекул, N_2 , O_2 , H_2 среднее значение отклонений расчетных значений вязкости от спра-

вочных данных увеличивается с ростом молекулярной массы, но в целом не превышает 5%.

Для диоксида углерода наблюдаются более значительные отклонения расчетных величин вязкости от справочных данных с ростом давления и снижением температуры (рис. 6б), которые могут быть обусловлены большим молекулярным весом по сравнению с другими рассмотренными веществами. Можно предположить, что аналитическая зависимость, предложенная в [5], не подходит для расчета вязкости веществ, состоящих из тяжелых молекул, и требует модификации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе продемонстрирована применимость разработанного теоретически обоснованного УРС [2] с использованием межчастичного потенциала Букингема Exp-6 для термодинамического моделирования свойств основных продуктов горения в согласии со справочными данными, как при нор-

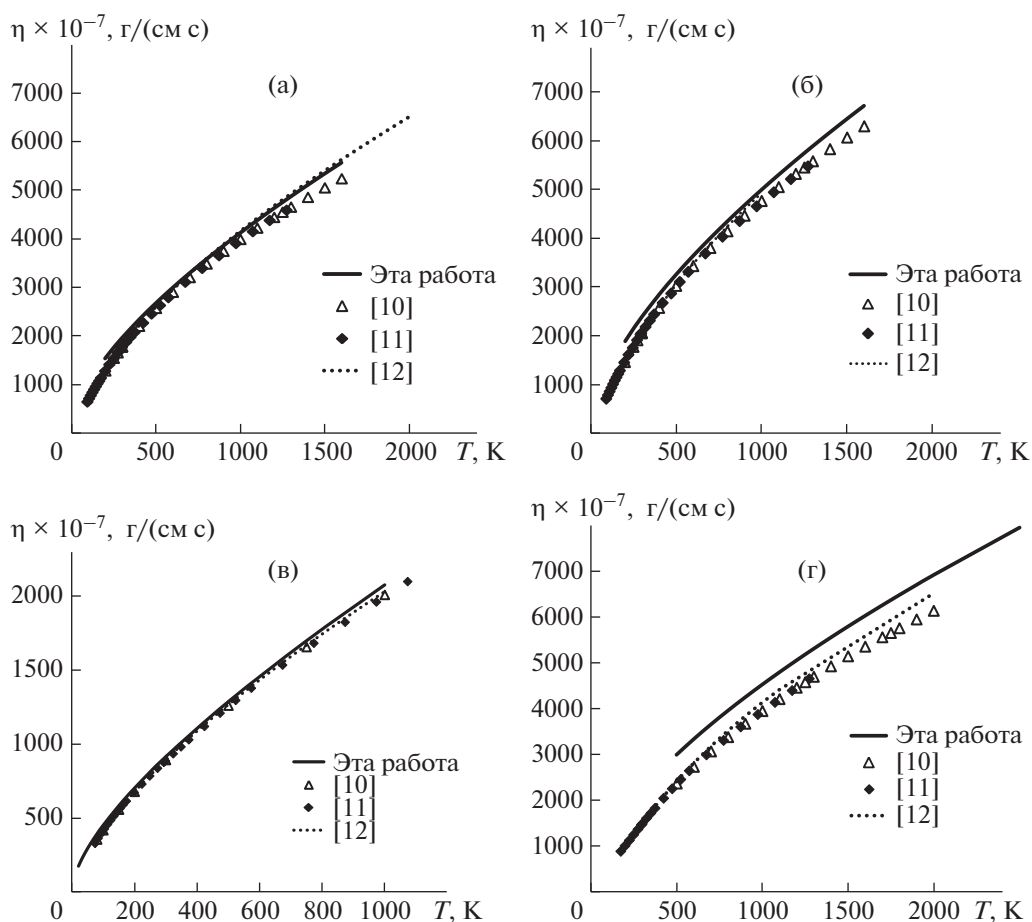


Рис. 2. Зависимости вязкости веществ от температуры при атмосферном давлении: (а) N_2 , (б) O_2 , (в) H_2 , (г) CO_2 . Сплошные линии — результаты настоящей работы, пунктирные линии — данные [12], символы — справочные данные Варгафтика [10] и Голубева [11].

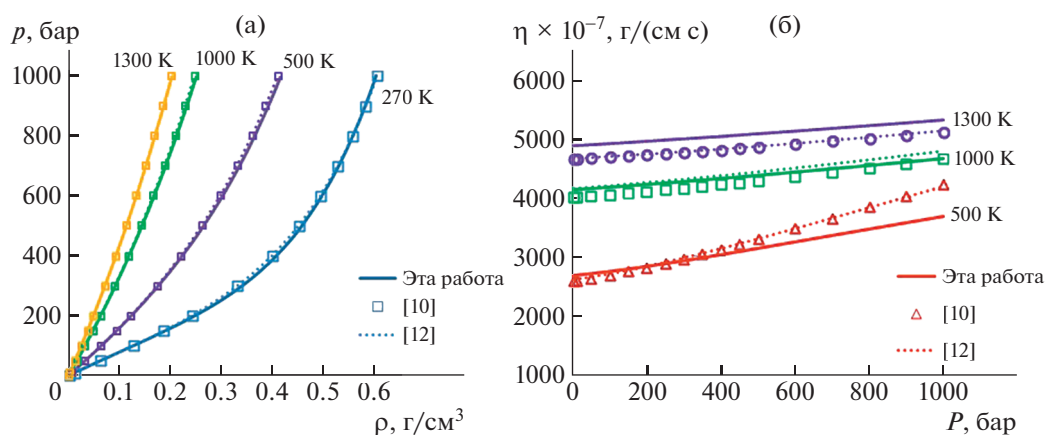


Рис. 3. Зависимость давления от плотности (а) и вязкости от давления (б) на изотермах для азота N_2 . Сплошные линии — результаты настоящей работы, пунктирные линии — данные [12], символы — справочные данные Варгафтика [10].

мальных условиях, так и в области повышенных давлений и температур. Рассчитываемые в рамках теории возмущений и УРС [2] значения радиаль-

ной функции распределения и диаметра твердых сфер позволили найти аналитическое выражение для расчета коэффициента вязкости веществ в хо-

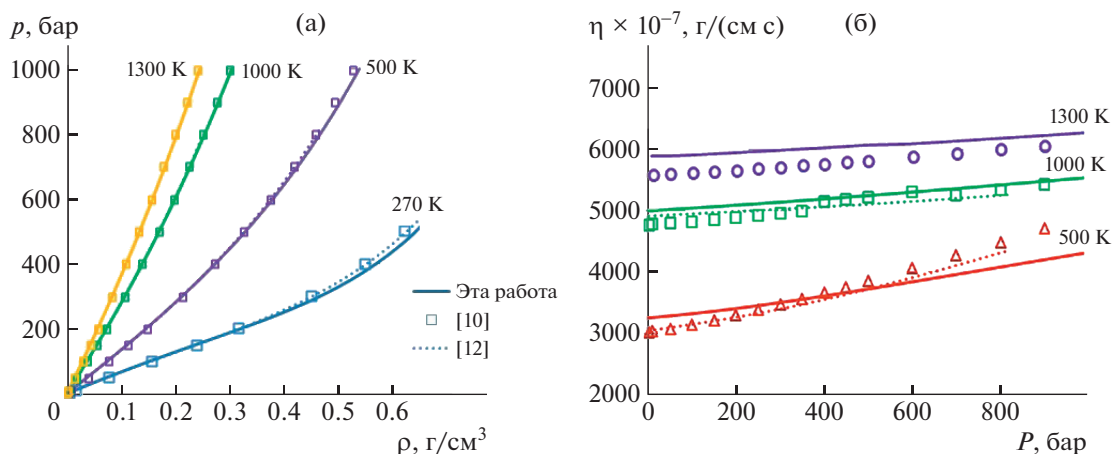


Рис. 4. Зависимость давления от плотности (а) и вязкости от давления (б) на изотермах для кислорода O_2 . Сплошные линии — результаты настоящей работы, пунктирные линии — данные [12], символы — справочные данные Варгафтика [10].

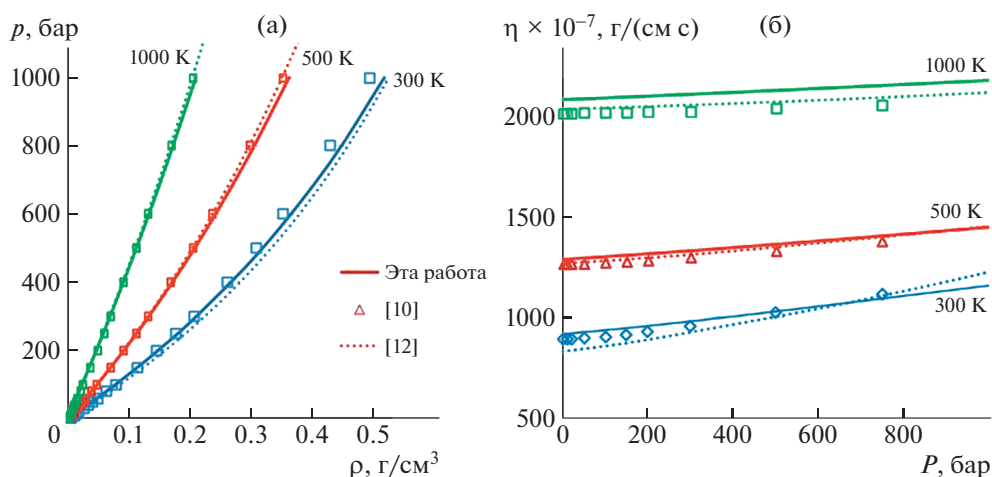


Рис. 5. Зависимость давления от плотности (а) и вязкости от давления (б) на изотермах для водорода H_2 . Сплошные линии — результаты настоящей работы, пунктирные линии — данные [12], символы — справочные данные Варгафтика [10].

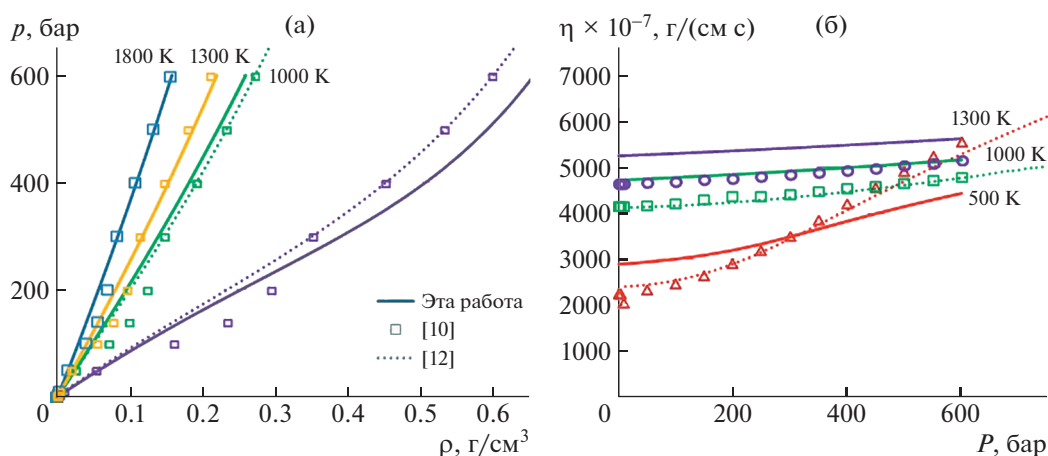


Рис. 6. Зависимость давления от плотности (а) и вязкости от давления (б) на изотермах для диоксида углерода CO_2 . Сплошные линии — результаты настоящей работы, пунктирные линии — данные [12], символы — справочные данные Варгафтика [10].

рошем согласии со справочными данными в рассмотренной области давлений и температур.

В тоже время показано, что с увеличением глубины потенциальной ямы ϵ/k_B и молярной массы веществ возрастает отклонение расчетной величины вязкости вещества от справочных данных с ростом давления и уменьшением температуры. Поэтому необходима модификация аналитической зависимости вязкости с учетом величин ϵ/k_B и молярной массы молекул исследуемых веществ.

В следующих работах на основе полученных результатов будет проведен анализ смесевых правил для расчета свойств переноса смесей, образующихся в результате горения органических веществ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была поддержана Российским научным фондом по проекту № 16-11-10195.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Kang H.S., Lee C.S., Ree T., Ree F.H. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. No. 1. P. 414.
2. Bogdanova Yu.A., Gubin S.A., Victorov S.B., Gubina T.V. // High Temp. 2015. V. 53. No. 4. P. 481.
3. Bogdanova Yu.A., Gubin S.A., Maklashova I.V. // Phys. At. Nucl. 2019. V. 82. No. 11. P. 1486; Yad. Fiz. Inzhin. 2019. V. 10. P. 285 (in Russian).
4. Fried L.E., Howard M., Souers P.C. // Proc. 12th Int. Detonation Symp., Arlington, VA, San Diego, California CA, USA, Aug. 11–16, 2002. Ed. Short J. P. 564.
5. Enskog D. // Kgl. Svenska Vetenskapsakad. Handl. 1922. V. 63. P. 1.
6. Chapman S., Cowling T.G. The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases. 1970. Cambridge: Cambridge Univ. Press.
7. Montanero J.M., Santos A. // Phys. Rev. E. 1996. V. 54. P. 438.
8. Marques Jr. W., Kremer G.M. // Rev. Bras. Fís. 1991. V. 21. P. 402.
9. Protapas P., Andersen H.C., Parlee N.A.D. // Chem. Phys. 1975. V. 8. P. 17.
10. Vargaftik N.B. Spravochnik po teplofizicheskim svoystvam gazov i zhidkostey. [Handbook of the Thermophysical Properties of Gases and Liquids]. 1972. Moscow: Nauka (in Russian).
11. Golubev I.F. Vyazkost' gazov i gazovykh smesey. Spravochnik. [Viscosity of Gases and Gas Mixtures. A Handbook]. 1959. Moscow: GIFML (in Russian).
12. Linstrom P.J., Mallard W.G. Eds., NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database. No. 69. 2020. Gaithersburg, MD, USA: Natl. Inst. Standards Technol. <https://doi.org/10.18434/T4D303>

Modeling of Thermophysical Properties and Transport Properties of Basic Combustion Products of Organic Substances

Yu. A. Bogdanova^{1, *}, S. A. Gubin¹, and Zh. A. Amir²

¹National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Kashirskoye sh. 31, Moscow, 115409 Russia

²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, 050040 Republic of Kazakhstan

*e-mail: bogdanova.youlia@bk.ru

Received July 12, 2020; revised August 2, 2020; accepted August 5, 2020

Abstract—The thermophysical properties of the main combustion products of organic substances N₂, O₂, CO₂, H₂ are calculated by the equation of state on the basis of perturbation theory under normal conditions and in the area of high pressures. The method of calculating the viscosity of individual substances based on the Chapman–Enskog equation using the values of the radial distribution function is analyzed.

Keywords: combustion products, fluid, radial distribution function, perturbation theory, equation of state, transport properties