

# 基于反转法的 O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 输运性质预测\*

王晓坡 宋 渤 吴江涛<sup>†</sup> 刘志刚

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 西安 710049)

(2009 年 11 月 19 日收到; 2010 年 1 月 14 日收到修改稿)

采用反转法计算得到了 O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 混合气体新的势能参数. 在此基础上, 根据分子动力学理论, 计算了混合气体在零密度下的输运性质, 包括黏度系数、热扩散系数和热扩散因子, 计算的温度范围为 273.15—3273.15 K. 与实验值比较表明, 计算结果可以满足实际工程应用.

**关键词:** O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 混合物, 输运性质, 反转法, 新势能

**PACC:** 5110, 5225F, 3180, 3420

## 1. 引 言

分子间的相互作用力决定了物质的性质. 在计算气体输运性质过程中, 确定势能模型至关重要<sup>[1-4]</sup>. 势能模型可以通过实验回归或者理论计算得到. 通过实验数据(比如 Virial 系数、气相黏度、音速等)回归时, 由于目前常用的势能模型一般都仅有几个可调参数, 因此精度不高, 同时, 通过不同性质回归得到的势能参数往往也不相同. 鉴于此, Smith 等<sup>[5]</sup>提出了反转法来计算势能参数, 该方法不依赖于特定的势能模型, 只需假定一初始参数, 通过迭代即可得到气体的新势能. 近年来, Najafi 等和 Papari 等<sup>[6,7]</sup>对这种方法进行了研究改进, 提高了其计算精度.

O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 混合气体循环燃烧技术可以大幅度减少 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 排放, 实现污染物的一体化协同脱除, 被认为是回收隔离 CO<sub>2</sub> 的一个重要手段<sup>[8]</sup>. 因此对于 O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 混合气的相关热物理性质研究具有十分重要的现实意义和工业价值.

鉴于 O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 混合气输运性质在实际应用中的重要性且文献中还未见对其进行过深入的理论研究, 本文采用反转法计算得到了 O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 混合气体的新势能, 并在此基础上根据分子动力学理论, 计算了混合气体在零密度下的输运性质, 包括黏度系数  $\eta$ , 热扩散系数  $D$  和热扩散因子  $\alpha_T$ , 计算的温度范围

为 273.15—3273.15 K.

## 2. 理论计算模型

### 2.1. 反转法原理

根据分子动力学理论<sup>[9]</sup>, 气体在零密度时的碰撞积分  $\Omega^{(l,s)}(T)$  定义为

$$\Omega^{(l,s)}(T) = [(s+1)!T^{(s+2)}]^{-1} \times \int_0^\infty Q^{(l)}(E)e^{-E/T} E^{(s+1)} dE, \quad (1)$$

其中,  $T$  为温度,  $l$  和  $s$  为输运参数,  $E$  为碰撞的相对能量,  $Q^{(l)}(E)$  为碰撞截面, 其定义为

$$Q^{(l)}(E) = 2\pi \{1 - [1 + (-1)^l/2(l+1)]\}^{-1} \times \int_0^\infty (1 - \cos^l \theta) b db, \quad (2)$$

(2) 式中  $b$  为碰撞参数,  $\theta$  为碰撞偏斜角, 且有

$$\theta(b, E) = \pi - 2b \int_{r_0}^\infty [1 - b^2/r^2 - V(r)/E]^{-1/2} \times dr/r^2, \quad (3)$$

其中  $V(r)$  为势能,  $r$  为分子间距离, 而  $r_0$  为碰撞时分子间的最短距离, 可由下式计算得到:

$$1 - b^2/r_0^2 - V(r_0)/E = 0. \quad (4)$$

在采用反转法时, 如果任意假定一个势模型(例如 Lennard-Jones(12-6)势能模型), 且给定一组对比黏度碰撞积分  $\Omega^{*(2,2)}(T)$ <sup>[10]</sup>, 那么就可以通过下式计算得到势能  $V(r)$  和分子间距离  $r$ :

\* 国家自然科学基金重点项目(批准号: 50836004)和全国优秀博士学位论文作者专项资金(批准号: 200540)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: jtwu@mail.xjtu.edu.cn

$$r^* = r/\sigma = (\Omega^{*(2,2)})^{1/2}, \quad (5)$$

$$V^* = V/\varepsilon = GT^*, \quad (6)$$

这里  $\sigma$  和  $\varepsilon$  分别为势阱位置和势阱深,  $G$  为仅与温度有关的反转函数. (1)–(6) 式经过迭代后, 可以计算得到新的势能  $V(r)$ .

## 2.2. 混合物的输运系数

如果已知碰撞积分, O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 混合物的输运系数, 包括黏度系数  $\eta$ , 热扩散系数  $D$ , 热扩散因子  $\alpha_T$  可由下列公式计算得到.

### 2.2.1. 黏度系数 $\eta$

$$\eta_{\text{mix}} = - \frac{\begin{vmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1v} & x_1 \\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2v} & x_2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ H_{v1} & H_{v2} & \cdots & H_{vv} & x_v \\ x_1 & x_2 & \cdots & x_v & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1v} \\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2v} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{v1} & H_{v2} & \cdots & H_{vv} \end{vmatrix}}, \quad (7)$$

$$H_{ii} = \frac{x_i^2}{\eta_i} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^v \frac{2x_i x_k}{\eta_{ik}} \frac{m_i m_k}{(m_k + m_i)^2} \times \left( \frac{5}{3A_{ik}^*} + \frac{m_k}{m_i} \right), \quad (8)$$

$$H_{ij} (i \neq j) = - \frac{2x_i x_j}{\eta_{ij}} \frac{m_i m_j}{(m_i + m_j)^2} \left( \frac{5}{3A_{ik}^*} - 1 \right), \quad (9)$$

$$\eta_{ij} = \frac{5}{16} \left( \frac{2m_i m_j}{m_i + m_j} \frac{k_B T}{\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{\sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{*(2,2)} T_{ij}^*}. \quad (10)$$

### 2.2.2. 热扩散系数 $D$

$$D_{ij} = \frac{3}{8} \left[ \frac{m_i + m_j}{2m_i m_j} \frac{k_B T}{\pi} \right]^{1/2} \frac{k_B T}{P} \frac{1 + \Delta_{ij}}{\sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{*(1,1)} T_{ij}^*}, \quad (11)$$

$$\Delta_{ij} = 1.3 (6C_{ij}^* - 5) \frac{a_{ij} x_{ij}}{1 + b_{ij} x_{ij}}, \quad (12)$$

$$a_{ij} = \frac{\sqrt{2}}{8 [1 + 1.8 (m_j/m_i)]^2} \frac{\Omega_{ij}^{*(1,1)} T_{ij}^*}{\Omega_{ij}^{*(2,2)} T_{ij}^*}, \quad (13)$$

$$b_{ij} = 10a_{ij} [1 + 1.8 (m_j/m_i) + 3(m_j/m_i)^2] - 1, \quad (14)$$

$$x_{ij} = \frac{x_i}{x_i + x_j}. \quad (15)$$

### 2.2.3. 热扩散因子 $\alpha_T$

$$\alpha_T = (6C_{ij}^* - 5) (1 + k_T) \frac{x_1 S_1 - x_2 S_2}{x_1^2 Q_1 + x_2^2 Q_2 + x_1 x_2 Q_{12}}, \quad (16)$$

$$S_1 = \frac{m_1}{m_2} \left( \frac{2m_2}{m_1 + m_2} \right)^{1/2} \frac{\sigma_{11}^2 \Omega_{11}^{*(2,2)} T_1^*}{\sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{*(1,1)} T_{12}^*} - \frac{4m_1 m_2 A_{12}^*}{(m_1 + m_2)^2} + \frac{15m_2 (m_1 - m_2)}{2(m_1 + m_2)^2}, \quad (17)$$

$$Q_1 = \frac{2}{m_2 (m_1 + m_2)} \left( \frac{2m_2}{m_1 + m_2} \right)^{1/2} \frac{\sigma_{11}^2 \Omega_{11}^{*(2,2)} T_1^*}{\sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{*(1,1)} T_{12}^*} \times \left[ \left( \frac{5}{2} - \frac{6}{5} B_{12}^* \right) m_1^2 + 3m_2^2 + \frac{8}{5} m_1 m_2 A_{12}^* \right], \quad (18)$$

$$Q_{12} = 15 \left( \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 \left( \frac{5}{2} - \frac{6}{5} B_{12}^* \right) + \frac{4m_1 m_2 A_{12}^*}{(m_1 + m_2)^2} \left( 11 - \frac{12}{5} B_{12}^* \right) + \frac{8}{5} \frac{(m_1 + m_2)}{(m_1 m_2)^{1/2}} \frac{\sigma_{11}^2 \Omega_{11}^{*(2,2)} T_1^*}{\sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{*(1,1)} T_{12}^*} \frac{\sigma_{22}^2 \Omega_{22}^{*(2,2)}}{\sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{*(1,1)} T_{12}^*}, \quad (19)$$

(7)–(19) 式中,  $x$  表示组分的摩尔分数,  $m$  表示组分的摩尔质量,  $k_B$  为 Boltzmann 常数,  $P$  为大气压强 (其值为 101325 Pa),  $\Delta_{ij}$  为扩散系数的修正项,  $k_T$  为热扩散因子的修正项, 一般可忽略不计. 下脚标  $i$  和  $j$  分别表示混合物中重组分和轻组分. 特征参数  $A^*$ ,  $B^*$ ,  $C^*$ ,  $E^*$  和  $F^*$  可由下式计算得到:

$$A^* = \Omega^{*(2,2)} / \Omega^{*(1,1)}, \quad (20)$$

$$B^* = (5\Omega^{*(1,2)} - 4\Omega^{*(1,3)}) / \Omega^{*(1,1)}, \quad (21)$$

$$C^* = \Omega^{*(1,2)} / \Omega^{*(1,1)}, \quad (22)$$

$$E^* = \Omega^{*(2,3)} / \Omega^{*(2,2)}, \quad (23)$$

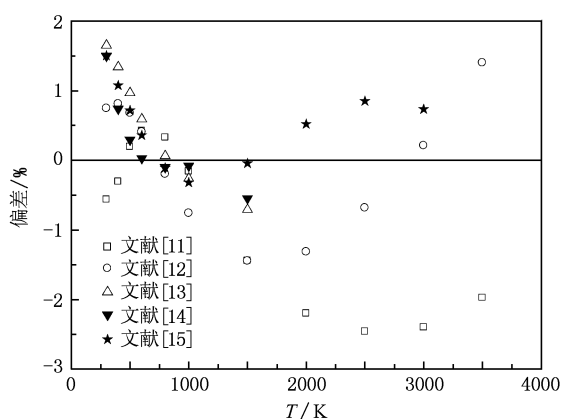
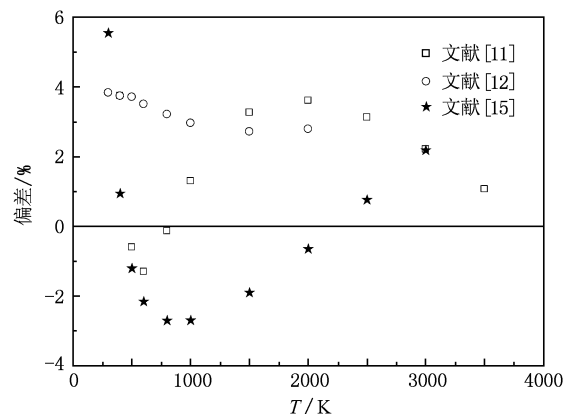
$$F^* = \Omega^{*(3,3)} / \Omega^{*(1,1)}. \quad (24)$$

## 3. 结果与讨论

目前, 已有许多研究人员对纯质 CO<sub>2</sub> 在零密度时的黏度系数和热扩散系数进行了深入研究<sup>[11–15]</sup>, 得到了比较可靠的结果. 因此为了验证本文工作的正确性, 我们以 LJ(12-6) 势能模型作为初始给定的势能模型, 利用反转法首先计算了 CO<sub>2</sub> 零密度下 300–3500 K 温度范围内的黏度系数  $\eta$ , 热扩散系数  $D$  和热扩散因子  $\alpha_T$ , 计算结果列于表 1. 同时图 1 和 2 还给出了本文黏度系数和热扩散系数计算结果与文献的相对偏差 (Dev) 分布. 从图中可以看出, 除个

表 1 CO<sub>2</sub> 的黏度系数  $\eta$ , 热扩散系数  $D$  和热扩散因子  $\alpha_T$ 

$T/K$	$\eta/\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$	$D/\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\alpha_T$
300	15.25	0.1176	0.1280
400	19.91	0.2033	0.2200
500	24.19	0.3076	0.2997
600	28.10	0.4283	0.3633
800	35.05	0.7138	0.4500
1000	41.13	1.0520	0.4999
1500	54.11	2.1030	0.5486
2000	65.34	3.4207	0.5581
2500	75.62	4.9830	0.5580
3000	85.28	6.7742	0.5561
3500	94.46	8.7820	0.5541

图 1 CO<sub>2</sub> 黏度系数计算结果与文献值的偏差图 2 CO<sub>2</sub> 热扩散系数计算结果与文献值的偏差

别点外,本文计算得到的 CO<sub>2</sub> 黏度系数和热扩散系数与文献值的偏差分别在 2.0% 和 4.0% 以内,说明结果具有较高的计算精度,可以进行其他相关物质迁移性质的理论计算.

在此基础上,本文经过迭代计算得到了 O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 的新势能函数. 根据得到的新势能,计算了一定温度范围内 O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 的特征参数  $A^*$ — $F^*$ , 如表 2 所示. 同时根据分子动力学理论,分别计算了等摩尔 O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 零密度时的黏度系数  $\eta$ , 热扩散系数  $D$  和热扩散因子  $\alpha_T$ , 计算的温度范围为 273.15—3273.15 K, 计算结果列于表 3.

表 2 O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 的碰撞积分和特征参数

$\lg T^*$	$\Omega^{(1,1)*}$	$\Omega^{(2,2)*}$	$A^*$	$B^*$	$C^*$	$E^*$	$F^*$
0.0	1.3702	1.5179	1.1078	1.1881	0.8569	0.8887	0.9268
0.1	1.2454	1.3742	1.1034	1.1612	0.8672	0.8959	0.9341
0.2	1.1411	1.2544	1.0992	1.1383	0.8800	0.9064	0.9435
0.3	1.0553	1.1571	1.0964	1.1209	0.8936	0.9183	0.9540
0.4	0.9849	1.0790	1.0956	1.1091	0.9063	0.9298	0.9646
0.5	0.9268	1.0164	1.0967	1.1023	0.9172	0.9400	0.9744
0.6	0.8780	0.9656	1.0997	1.0995	0.9259	0.9483	0.9831
0.7	0.8361	0.9235	1.1045	1.0997	0.9321	0.9545	0.9904
0.8	0.7990	0.8873	1.1105	1.1018	0.9362	0.9584	0.9967
0.9	0.7653	0.8548	1.1171	1.1045	0.9386	0.9604	1.0023
1.0	0.7338	0.8244	1.1235	1.1068	0.9397	0.9607	1.0072
1.1	0.7039	0.7948	1.1291	1.1084	0.9400	0.9600	1.0116
1.2	0.6754	0.7657	1.1337	1.1090	0.9401	0.9588	1.0153
1.3	0.6480	0.7368	1.1370	1.1088	0.9401	0.9577	1.0181
1.4	0.6218	0.7084	1.1393	1.1080	0.9402	0.9569	1.0201
1.5	0.5967	0.6807	1.1407	1.1071	0.9405	0.9564	1.0214
1.6	0.5727	0.6538	1.1415	1.1062	0.9408	0.9562	1.0222
1.7	0.5499	0.6279	1.1420	1.1053	0.9412	0.9562	1.0228
1.8	0.5281	0.6031	1.1421	1.1047	0.9417	0.9563	1.0233
1.9	0.5073	0.5794	1.1422	1.1041	0.9421	0.9565	1.0237
2.0	0.4875	0.5567	1.1421	1.1036	0.9424	0.9568	1.0242

表3 等摩尔 O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 的黏度系数  $\eta$ , 热扩散系数  $D$  和热扩散因子  $\alpha_T$

$T/K$	$\eta/\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$	$D/\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\alpha_T$	$T/K$	$\eta/\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$	$D/\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\alpha_T$
273.15	16.366	0.1387	0.0533	873.15	40.605	1.0861	0.1030
293.15	17.416	0.1581	0.0577	923.15	42.201	1.1941	0.1040
313.15	18.443	0.1786	0.0617	973.15	43.760	1.3060	0.1047
333.15	19.446	0.2000	0.0654	1023.15	45.284	1.4219	0.1054
353.15	20.426	0.2224	0.0688	1073.15	46.777	1.5416	0.1060
373.15	21.385	0.2457	0.0719	1123.15	48.242	1.6650	0.1064
423.15	23.695	0.3080	0.0786	1173.15	49.680	1.7922	0.1068
473.15	25.889	0.3757	0.0839	1223.15	51.093	1.9231	0.1071
523.15	27.982	0.4484	0.0883	1273.15	52.484	2.0575	0.1074
573.15	29.985	0.5261	0.0918	1373.15	55.205	2.3372	0.1079
623.15	31.909	0.6084	0.0947	1573.15	60.434	2.9384	0.1084
673.15	33.761	0.6953	0.0970	1873.15	67.857	3.9405	0.1087
723.15	35.551	0.7867	0.0989	2173.15	74.891	5.0577	0.1087
773.15	37.285	0.8823	0.1006	2673.15	85.961	7.1617	0.1087
823.15	38.968	0.9821	0.1019	3273.15	98.427	10.0630	0.1087

图3 给出了本文计算得到的等摩尔时 O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 黏度系数和扩散系数与文献[15]计算值的相对偏差分布,黏度计算值与文献[15]的绝对平均偏差和最大偏差分别为 0.68% 和 1.22%,扩散系数计算值与文献[15]的绝对平均偏差和最大偏差分别为 2.98% 和 5.19%.

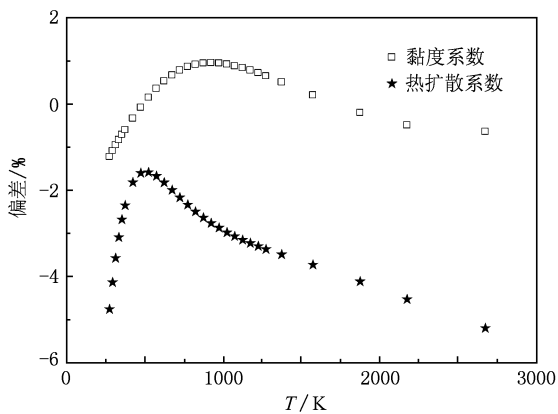


图3 等摩尔时黏度系数和热扩散系数计算结果与文献[15]的偏差

图4 给出了 O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 混合物在温度范围为 300—700 K 间不同 O<sub>2</sub> 摩尔比例( $x_{O_2}$ )时,本文计算得到的黏度值与实验值<sup>[16]</sup>的偏差分布,其绝对平均偏差和最大偏差分别为 2.11% 和 3.92%. 图5 给出了本文计算得到的扩散系数值和实验值<sup>[16-18]</sup>的偏差分布,从图中可以看出,最大偏差在 4.0% 以内. 结果表明本文计算结果可以满足实际工程需要. 由

于热扩散因子在文献中未见报道,因此本文在这里没有进行比较.

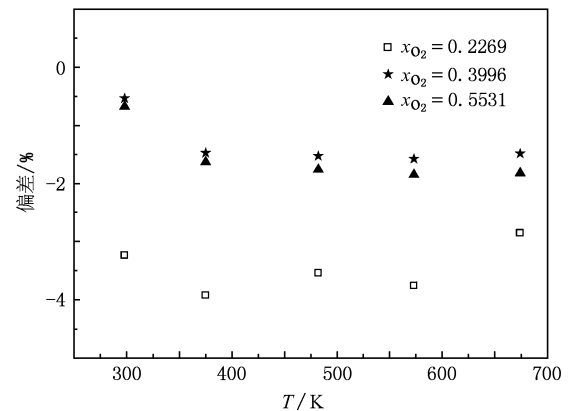


图4 不同摩尔比例下黏度系数的计算值与实验值<sup>[16]</sup>的偏差

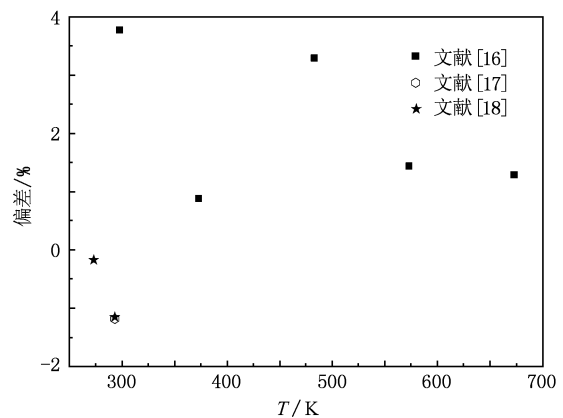


图5 热扩散系数计算值与实验值的偏差

## 4. 结 论

本文利用反转法,计算得到了 O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 混合气体的新势能参数. 在此基础上,分别计算得到了 O<sub>2</sub>-

CO<sub>2</sub> 零密度时的黏度系数  $\eta$ , 热扩散系数  $D$  和热扩散因子  $\alpha_T$ , 计算的温度范围为 273.15—3273.15 K. 通过与文献数据比较,说明本文计算得到的结果具有较高的精度,可以满足实际工程应用.

- 
- [1] Guo J J 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 497 (in Chinese) [郭建军 2002 物理学报 **51** 497]
- [2] Shao J X, Zhu Z H, Huang D H, Wang J, Cheng X L, Yang X D 2007 *Chin. Phys.* **16** 2650
- [3] Yu C R, Wang R K, Cheng X L, Yang X D 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2577 (in Chinese) [余春日、汪荣凯、程新路、杨向东 2007 物理学报 **56** 2577]
- [4] Yu C R, Song X S, Cheng X L, Yang X D, Shen C S 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3446 (in Chinese) [余春日、宋晓书、程新路、杨向东、申传胜 2008 物理学报 **57** 3446]
- [5] Gough D W, Maitland G C, Smith E B 1972 *Mol. Phys.* **24** 151
- [6] Goharshadi E K, JamiAlahmadi M, Najafi B 2003 *Can. J. Chem.* **81** 866
- [7] Haghghi B, Fathabadi M, Papari M M 2002 *Fluid Phase Equilib.* **203** 205
- [8] Liu Z, Song Q, Yao Q, Zhang L Q 2007 *J. North China Electric Power Univ.* **34** 82 (in Chinese) [刘忠、宋蓄、姚强、张利琴 2007 华北电力大学学报 **34** 82]
- [9] Hirschfelder J O, Curtiss C F, Bird R B 1954 *Molecular Theory of Gases and Liquids* (New York: John Wiley)
- [10] Bzowski J, Kestin J, Mason E A, Uribe F J 1990 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **19** 1179
- [11] Abbaspour M, Goharshadi E K 2006 *Chem. Phys.* **330** 313
- [12] Papari M M 2003 *Chem. Phys.* **288** 249
- [13] Bock S, Bich E, Vogel E, Dickinson A S, Vesovic V 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 2151
- [14] Trengove R D, Wakeham W A 1987 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **16** 175
- [15] Lemmon E W, McLinden M O, Huber M L 2003 *NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Version 7.1*. (Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology)
- [16] Kestin J, Khalifa H E, Ro S T, Wakeham W A 1977 *Physica* **88A** 242
- [17] Waldmann L 1947 *Z. Phys. A Hadron. Nucl.* **124** 2
- [18] Walker R E, Westenberg A A 1960 *J. Chem. Phys.* **32** 436

## Prediction of transport properties of O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> mixtures based on the inversion method\*

Wang Xiao-Po Song Bo Wu Jiang-Tao<sup>†</sup> Liu Zhi-Gang

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(Received 19 November 2009; revised manuscript received 14 January 2010)

### Abstract

A new potential energy surface of O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> mixtures was obtained by means of inversion method. According to the kinetic theory of gas, the transport properties of O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> mixtures, including viscosity coefficient, thermal diffusion coefficient and thermal diffusion factor, were calculated in the temperature range between 273.15 K and 3273.15 K at zero-density.

**Keywords:** O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> mixtures, transport properties, inversion method, potential energy surface

**PACC:** 5110, 5225F, 3180, 3420

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50836004) and the Foundation for the Author of National Excellent Doctoral Dissertation of China (Grant No. 200540).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: jtwu@mail.xjtu.edu.cn