

03

Экспериментальное исследование диффузионной неустойчивости в трехкомпонентной газовой смеси при нулевом градиенте плотности

© Ю.И. Жаврин, М.С. Молдабекова, И.В. Поярков,
В. Мукамеденкызы

Научно-исследовательский институт экспериментальной и теоретической физики при КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Алматы, Казахстан
E-mail: p-igor@inbox.ru, mairamold@mail.ru

Поступило в Редакцию 2 марта 2011 г.

Методом двухколбового прибора исследованы процессы смешения бинарных смесей пропана и закиси азота в двуокись углерода. Эксперименты проводились при различных концентрациях компонентов и давлениях. Определены режимы смешения в зависимости от исходной концентрации компонентов бинарной смеси.

Проведенные ранее экспериментальные исследования изотермического диффузионного процесса в некоторых многокомпонентных газовых смесях показали, что при определенных условиях молекулярная диффузия приводит к возникновению конвективных потоков. Это явление получило название диффузионной неустойчивости или неустойчивости механического равновесия [1,2]. Понятие диффузионной неустойчивости включает возникновение макроскопических течений (совместно с гидродинамическим потоком вследствие диффузионного бароэффекта), накладывающихся на диффузионный процесс. Мощные конвективные потоки, сопровождающие изотермическую диффузию в замкнутом приборе (в нашем случае двухколбовый аппарат), в десятки раз превосходили диффузионные. Нарушение состояния механического равновесия в замкнутом сосуде в диффузионных экспериментах невозможно было объяснить проявлением известных „эффектов Тура“ [3] или влиянием гидродинамического потока, возникшего из-за диффу-

зионного бароэффекта. Налагаемые на молекулярный массоперенос компонентов конвективные течения существенным образом искажали ожидаемые результаты диффузионного процесса в многокомпонентных газовых системах. Поэтому эти явления необходимо учитывать при разработке и проектировании массообменных процессов, например при синтезе аммиака из природного газа [2].

Исследование природы диффузионной неустойчивости оказалось достаточно сложным, так как ее появление зависело от многих условий и разных параметров системы: различия в коэффициентах диффузии компонентов, вязкости, исходного состава смеси, различного размещения газовых смесей относительно диффузионного канала, геометрических размеров и ориентации канала относительно вертикали, давления, температуры. В условиях развитой конвекции при диффузионном процессе были зарегистрированы эффекты: существование максимумов интенсивности концентрации в зависимости от давления; неоднократный переход системы из устойчивого состояния в неустойчивое; аномальное обогащение газовой смеси одним из компонентов [4]. В результате исследования были установлены следующие необходимые условия возникновения диффузионной неустойчивости [5]:

1) бинарная смесь газов (1 + 2) располагалась сверху, чистый газ (3) — внизу, $\rho_2 > \rho_3 > \rho_1$, $\rho_{(1+2)} < \rho_3$, $D_{13} > D_{23}$;

2) бинарная смесь газов (1 + 2) располагалась внизу, чистый газ (3) — сверху, $\rho_2 > \rho_3 > \rho_1$, $\rho_{1+2} > \rho_3$, $D_{13} > D_{23}$;

3) бинарная смесь газов (1 + 2) располагалась сверху, бинарная смесь (3 + 2) — внизу, $\rho_2 > \rho_3 > \rho_1$; $\rho_{(3+2)} > \rho_{(1+2)}$, $D_{12} > D_{32}$;

4) бинарная смесь газов (1 + 2) и чистый газ (3) могут быть расположены либо сверху, либо внизу, $\rho_2 > \rho_3 > \rho_1$, $\rho_{(1+2)} = \rho_3$, $D_{13} > D_{23}$; в этом варианте неустойчивый процесс возможен при любой ориентации смесей, но в зависимости от различных параметров опыта, в частности давления; ρ_i — плотность i -го компонента, D_{ij} — коэффициент диффузии i -го компонента в j -м.

Анализ неустойчивого процесса показал, что конвективное течение в газовой системе возникает, когда компоненты смеси значительно отличаются по молекулярным массам.

Исходя из проведенного анализа, у нас возникает вопрос: возможен конвективный массоперенос в газовой системе, когда при любых изменениях термодинамических параметров смеси градиент

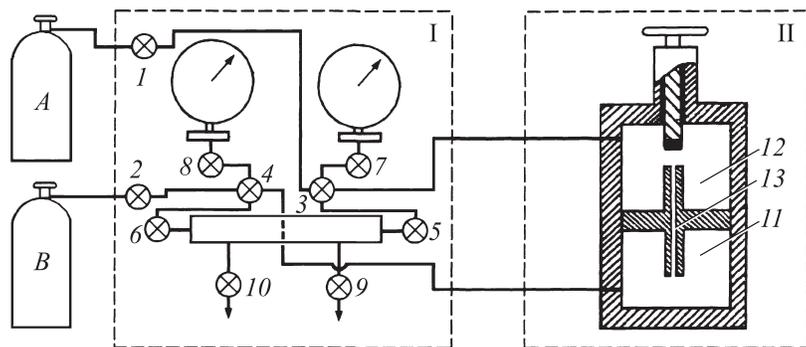


Рис. 1. Схема экспериментальной установки двухколбового метода: *A, B* — баллоны с газами; *I* — блок подготовки газов, *II* — двухколбовый аппарат; *1–10* — игольчатые вентили, *11* — нижняя колба, *12* — верхняя колба, *13* — диффузионный канал.

плотности равен нулю? Для его разрешения была выбрана трехкомпонентная газовая смесь, состоящая из пропана, закиси азота и углекислого газа. У этих газов плотности при нормальных условиях имеют следующие значения: $\rho_{C_3H_8} = 1.8037 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{CO_2} = 1.8003 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{N_2O} = 1.8004 \text{ kg/m}^3$ [6]. Следовательно, оставаясь в рамках уравнения Менделеева–Клапейрона, при любых термодинамических параметрах (давление в системе, концентрация и взаимное расположение компонентов) нет перепада плотности на концах диффузионного канала. Согласно рассмотренным выше условиям, диффузионная неустойчивость возникает в системе, если есть различие в коэффициентах диффузии компонентов. В исследуемой нами газовой системе коэффициенты диффузии при комнатной температуре и атмосферном давлении достаточно близки по величине: $D_{CO_2C_3H_8} = 0.0863 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{N_2O-C_3H_8} = 0.0860 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{CO_2-N_2O} = 0.1170 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ [6]. Следовательно, в таких трехкомпонентных системах изотермический диффузионный процесс должен проходить без нарушения механического равновесия.

Экспериментальные исследования проводились методом двухколбового диффузионного аппарата [2,4,7]. Установка состояла из двух частей (рис. 1). Первая часть — это блок подготовки газов, кото-

рый включает в себя набор игольчатых вентилях для заполнения из баллонов исходными газами колб аппарата и по окончании опыта взятия проб газов на анализ. Вторая часть установки — диффузионный аппарат с объемами колб верхней и нижней: $V_I = 2.268 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ и $V_{II} = 2.145 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ соответственно. Колбы соединялись щелевым диффузионным каналом длиной $L = 1.7 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ и площадью поперечного сечения $S = (0.05 \times 0.006) \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$.

В экспериментах бинарная смесь пропана и закиси азота с различным соотношением состава размещалась в верхней колбе диффузионного аппарата, а углекислый газ — в нижней колбе. Продолжительность каждого опыта составляла 1200 с. Этого отрезка времени было достаточно, чтобы получить информацию о процессе смешения. Давление в опытах варьировалось от 0.2 до 2.0 МПа, а концентрация пропана в бинарной смеси изменялась в пределах 0.188–0.810 mole fraction. Верхний предел давлений соответствовал условию, когда пропан находился в газовой фазе. Нижний предел давления определялся возможностью взятия проб смеси для анализа на хроматографе (погрешность в определении концентрации не превышала 5%).

Результаты исследования представлены на рис. 2, *a, b*. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что в изотермической газовой системе $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{N}_2\text{O} - \text{CO}_2$ наблюдается характерная для диффузионной неустойчивости конвекция (структурированные течения) с изменением интенсивности. Из рис. 2, *a, b* видно, что для продифундировавшего пропана в зависимости от давления в диффузионном аппарате максимальный перенос наблюдается при определенном значении давления p_{max} . Аналогичное изменение концентрации продифундировавшего компонента наблюдалось нами при исследовании изотермической диффузионной неустойчивости в системах $\text{He} + \text{Ar} - \text{N}_2$ [7] и $\text{H}_2 + \text{Ar} - \text{N}_2$ [8], где тяжелым компонентом являлся аргон. Однако в этих системах при возникновении диффузионной неустойчивости давление, при котором наблюдалось наибольшее изменение концентрации аргона, осталось неизменным.

Как видно из таблицы, значение давления p_{max} различно для бинарной смеси с различной исходной концентрацией компонентов. Из таблицы следует, что увеличение концентрации продифундировавшего пропана в нижней колбе пропорционально увеличению его содержания в исходной системе. Также отметим, что увеличение исходной концентрации C_3H_8 в бинарной смеси существенно влияет на аномальное

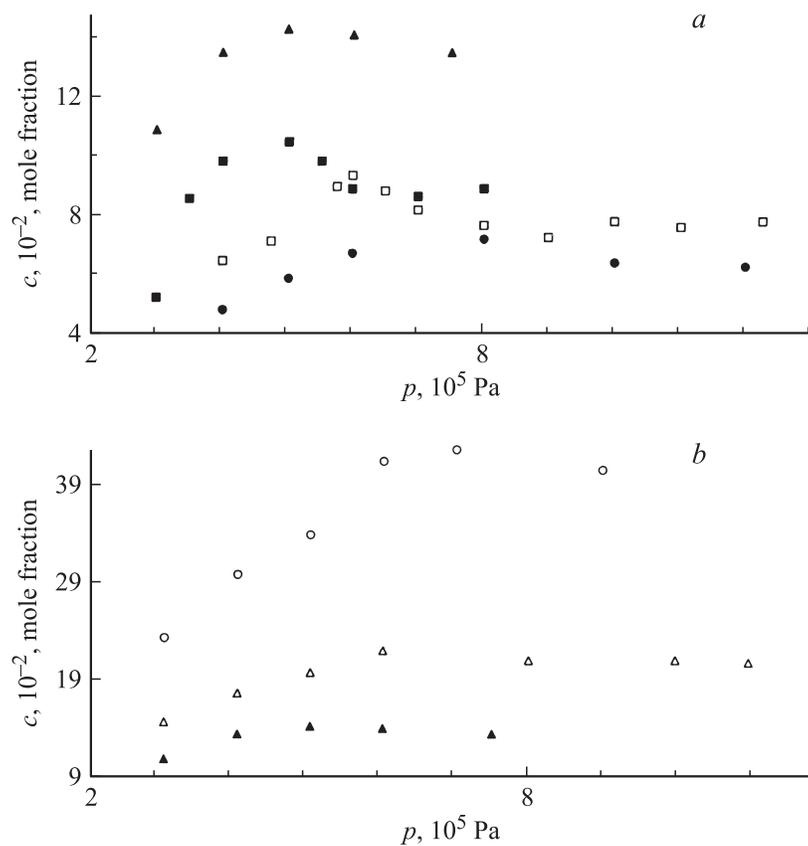


Рис. 2. Зависимость количества продиффундировавшего пропана от избыточного давления. Точки — экспериментальные данные для систем: ● — $0.188\text{C}_3\text{H}_8 + 0.812\text{N}_2\text{O} - \text{CO}_2$; ▲ — $0.360\text{C}_3\text{H}_8 + 0.640\text{N}_2\text{O} - \text{CO}_2$; □ — $0.220\text{C}_3\text{H}_8 + 0.780\text{N}_2\text{O} - \text{CO}_2$; △ — $0.570\text{C}_3\text{H}_8 + 0.430\text{N}_2\text{O} - \text{CO}_2$; ■ — $0.250\text{C}_3\text{H}_8 + 0.750\text{N}_2\text{O} - \text{CO}_2$; ○ — $0.810\text{C}_3\text{H}_8 + 0.190\text{N}_2\text{O} - \text{CO}_2$.

течение диффузионного процесса. Из рис. 2 и таблицы видно, что увеличение исходной концентрации пропана в бинарной смеси приводит сначала к уменьшению, а затем к увеличению давления, при котором наблюдается максимальный перенос пропана для конкретной системы, не свойственный молекулярной диффузии.

Давление достижения максимальной концентрации перешедшего пропана для различных газовых систем

Газовая система	Давление $p_{\text{max}}, 10^5 \text{ Pa}$	Концентрация C_3H_8 в нижней колбе, mol. fraction
$0.188\text{C}_3\text{H}_8 + 0.812\text{N}_2\text{O} - \text{CO}_2$	8.77	0.072
$0.220\text{C}_3\text{H}_8 + 0.780\text{N}_2\text{O} - \text{CO}_2$	6.81	0.094
$0.250\text{C}_3\text{H}_8 + 0.750\text{N}_2\text{O} - \text{CO}_2$	5.54	0.108
$0.360\text{C}_3\text{H}_8 + 0.640\text{N}_2\text{O} - \text{CO}_2$	5.83	0.143
$0.570\text{C}_3\text{H}_8 + 0.430\text{N}_2\text{O} - \text{CO}_2$	6.81	0.221
$0.810\text{C}_3\text{H}_8 + 0.190\text{N}_2\text{O} - \text{CO}_2$	7.79	0.428

Такое поведение диффузионного процесса в трехкомпонентной газовой системе в зависимости от давления обнаружено впервые и, возможно, обусловлено проявлением физических свойств смешивающихся компонентов, например: при комнатной температуре $T = 298.0 \text{ K}$ давление фазового перехода у пропана составляет $p \approx 0.9 \text{ MPa}$, а у закиси азота и углекислого газа оно существенно выше, $p \approx 6.0 \text{ MPa}$. Это свидетельствует о том, что с повышением давления парциальная плотность пропана растет быстрее, чем парциальные плотности двух других компонентов — углекислого газа и закиси азота. Бинарная смесь, расположенная сверху, становится тяжелее, чем чистый компонент. Возникает положительный градиент плотности, который приводит к возникновению конвективного массопереноса в диффузионном канале с изначально нулевым градиентом плотности компонентов в исходной смеси.

В заключение можно отметить, что в газовых системах при отсутствии перепада плотности на концах диффузионного канала при изменении некоторых термодинамических параметров возможны не только диффузионный, но и конвективный режимы смещения. Характер и интенсивность конвективного процесса зависят от концентрации и степени проявления физических свойств смешивающихся компонентов.

Список литературы

- [1] Хапперт Г., Тернер Дж. // Современная гидродинамика. Успехи и проблемы. М.: Мир, 1984. С. 413–453.
- [2] Жаврин Ю.И., Косов В.Н., Кульжанов Д.У., Каратаева К.К. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 24. С. 76–79.
- [3] Torr H.L. // A.I. Ch.E. Journal. 1964. V. 10. N 4. P. 448–455, 460–465.
- [4] Косов В.Н., Селезнев В.Д., Жаврин Ю.И. // ЖТФ. 1997. Т. 67. В. 10. С. 139–140.
- [5] Косов В.Н., Жаврин Ю.И., Поярков И.В. // Химия и компьютерное моделирование. 2002. № 10. С. 184–185.
- [6] Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. Изд. 3-е. М.: Старс, 2006. 720 с.
- [7] Белов С.М., Жаврин Ю.И., Косов Н.Д. Диффузионная неустойчивость газовой смеси гелий–аргон–азот при различных давлениях и концентрациях. Алма-Ата: Каз. университет, 1985. Деп. в КазНИИНТИ 14.10.85, № 1073. 13 с.
- [8] Жаврин Ю.И., Косов Н.Д., Белов С.М., Курмакаев Ф.З. // Исследование процессов переноса. Алма-Ата, 1985. С. 12–16.