

03

## Зависимость скорости смешения от давления при свободной конвекции бинарной смеси газов в двухколбовом аппарате

© О.Е. Александров, В.Д. Селезнев

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
620002 Екатеринбург, Россия  
e-mail: aleksandrov.o.e@urfu.ru

(Поступило в Редакцию 24 июня 2015 г. В окончательной редакции 1 декабря 2015 г.)

Рассмотрена теоретическая модель стационарного смешения при свободной гравитационной конвекции бинарной смеси газов в вертикальном канале с непроницаемыми стенками, соединяющем две колбы. Показано, что с ростом давления в закритическом режиме скорость смешения имеет максимум, после которого монотонно уменьшается. Проведено сравнение с опытными данными и получено удовлетворительное согласие с теоретическими результатами.

Многие технологические проблемы связаны с трудностями предсказания массопереноса в условиях свободной гравитационной конвекции. Систематическое экспериментальное изучение этой проблемы проводится в серии работ [1–5], где исследуется скорость смешения газовых смесей в системе двух колб, соединенных вертикальным каналом (рис. 1), при свободной гравитационной конвекции. Одной из интересных особенностей процесса массопереноса в этих опытах является зависимость скорости смешения газов от давления в системе.

Типичный эксперимент [1] состоял в следующем. В верхней колбе располагается более тяжелый газ — аргон, в нижней — гелий. Измеряется изменение концентрации гелия  $\Delta c$  за 12 мин при температуре 298.0 К и различном давлении. Давление в системе изменяется от 0.3 до 6.0 МПа. Параметры диффузионной ячейки: объем колб  $V = (55.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ , диаметр круглого капилляра  $d = 4.0 \pm 0.05 \text{ мм}$ , длина капилляра  $L = (64 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} \text{ м}$ .

Характерное поведение  $\Delta c$  как функции давления в системе изображено на рис. 2. Экспериментальная зависимость интенсивности переноса при условии неустойчивой стратификации как функция давления демонстрирует немонотонный характер. При низком давлении (участок 1–2) наблюдается устойчивая молекулярная диффузия. С ростом давления смесь теряет устойчивость и начинается конвективный перенос (участок 2–3), что ведет к существенному увеличению интенсивности переноса. При повышении давления смеси выше некоторого уровня наблюдается прекращение роста интенсивности переноса (участок 3–4) и при дальнейшем повышении давления смеси, интенсивность переноса начинает снижаться (участок 4–5).

Настоящая работа посвящена теоретической модели, которая позволит описать экспериментальную зависимость скорости смешения от давления.

Интенсивность переноса в газовой смеси между колбами диффузионной ячейки может быть описана скоростью изменения числа частиц или концентрации в колбах как функции времени [6–8]:

$$\partial(n_{ij}V_i)/\partial t = n_{ij}u_jS, \quad (1)$$

где  $i$  — номер колбы (1 — верхняя, 2 — нижняя),  $j$  — номер компонента смеси,  $V_i$  — объем колбы,  $n_{ij}$  — числовая плотность молекул в колбе,  $u_j$  — среднечисловая скорость движения компоненты смеси в канале,  $S$  — площадь сечения канала. Записав для одного из компонентов смеси уравнение (1) для верхней и нижней колб и вычтя первое уравнение из второго можно получить решение. Решение (1) для двухколбового аппарата с равным объемом колб (рис. 1) в случае устойчивой диффузии бинарной смеси [6–8]:

$$\Delta c_j(t) = \Delta c_{j0} \exp\left(-\frac{2DS t}{LV}\right), \quad (2)$$

где  $\Delta c_j$  — разность концентраций в колбах,  $\Delta c_{j0}$  — начальная разность концентраций для момента времени

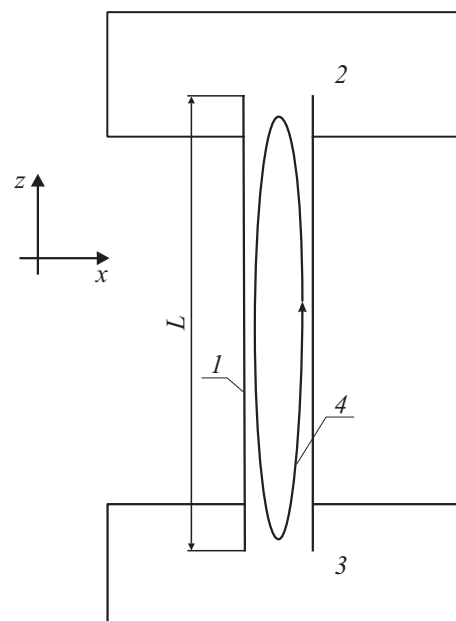
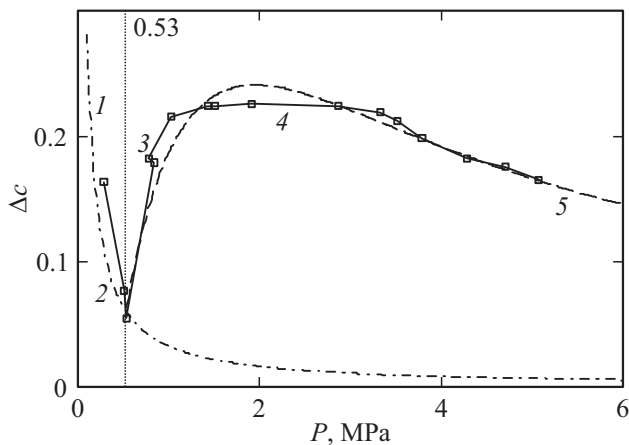


Рис. 1. Схема диффузионной ячейки двухколбового метода: 1 — капилляр, 2 — верхняя колба, 3 — нижняя колба, 4 — схематическое изображение свободной конвекции.



**Рис. 2.** Характерная зависимость скорости смешения в условиях свободной гравитационной конвекции от давления на примере смеси аргон–гелий. Обозначения:  $\square$  — данные эксперимента [1],  $\dots$  — смешение устойчивой диффузией (теоретическая кривая),  $-\ - -$  — смешение конвективной диффузией при наличии участка с нулевой вертикальной скоростью газа (теоретическая кривая).

$t = 0$ ,  $D$  — коэффициент взаимной диффузии,  $L$  — длина канала,  $V$  — объем колбы (обе колбы одинаковые).

Формула (2) хорошо описывает данные эксперимента на участке 1–2 (рис. 2). Что подтверждает диффузионный характер переноса молекул.

В точке 2 система теряет устойчивость и начинается свободная конвекция. Условия потери устойчивости описаны в [8] и характеризуются критическим значением диффузионного аналога числа Рэлея

$$R = \frac{g\beta r^4}{\nu D} \frac{\partial c}{\partial z}, \quad (3)$$

где  $g$  — ускорение свободного падения,  $\beta = -(1/\rho) \times (\partial \rho / \partial c)_{P,T}$ ,  $\nu$  — динамическая вязкость смеси,  $r$  — характерный размер капилляра. Классическое число Рэлея характеризует отношение потока тепла в газе за счет подъемной силы, возникающей вследствие неравномерности поля температуры, к потоку тепла за счет теплопроводности газа. В нашем случае роль поля температуры выполняет поле концентрации, а роль потока тепла — поток массы. Для краткости (3) будет называться далее числом Рэлея. Критическое значение числа Рэлея (3) для круглого канала равно 67. При параметрах эксперимента  $R = 67$  соответствует давлению  $P = 0.53$  МПа. Это значение показано на рис. 2 вертикальной линией и совпадает с концом участка 1–2.

На участке 2–3 интенсивность переноса возрастает с ростом давления, но затем начинается замедление роста интенсивности и на участке 3–4 рост интенсивности переноса прекращается. Далее на участке 4–5 начинается снижение интенсивности переноса.

Причина такого поведения неочевидна, с ростом давления растет число Рэлея, растет интенсивность конвективных потоков и, казалось бы, должна возрастать

интенсивность переноса. Однако эксперимент демонстрирует остановку роста и дальнейшее снижение интенсивности переноса.

Причину подобного поведения интенсивности переноса можно объяснить следующей моделью. При возникновении конвекции в канале конвективное течение имеет конфигурацию замкнутого вихря. Замыкание потока происходит в области, прилегающей к торцам капилляра (рис. 1). В этой области образуется участок газа, в котором скорость течения вдоль капилляра  $v_z$  равна нулю. Соответственно единственным механизмом переноса вдоль канала в этой области остается молекулярная диффузия. Таким образом, поток частиц, вызванный разностью концентраций в колбах, последовательно проходит два различных участка:

- участок конвективного переноса;
- участок диффузионного переноса.

Хотя участок диффузионного переноса, очевидным образом, мал, но его влияние, как будет показано ниже, является определяющим для скорости смешения при больших давлениях.

Поток частиц через канал последовательно проходит зону конвективного переноса (индекс  $V$ ) и зону диффузионного переноса (индекс  $D$ ). Плотность потока частиц  $J$  можно записать так

$$J = nD \frac{dc_D}{dz} = nD_V \frac{dc_V}{dz}, \quad (4)$$

где  $D$  — коэффициент бинарной диффузии, а  $D_V$  — эффективный коэффициент диффузии для конвективной области.

Предполагая конвекцию однородной, можно переписать (4) в виде

$$J = nD \frac{\Delta c_D}{L_D} = nD_V \frac{\Delta c_V}{L_V}, \quad (5)$$

где  $L_D$  и  $L_V$  — длины соответствующих участков канала. Для длин и перепадов концентраций выполняется условие

$$\Delta c_D + \Delta c_V = \Delta c, \quad (6)$$

$$L_D + L_V = L.$$

Для эффективного коэффициента конвективной диффузии есть выражение [9]

$$nD_V = nD \left( 1 + \left( \frac{\langle n\Psi \rangle}{nD} \right)^2 \right), \quad (7)$$

где  $\Psi$  — потенциал циркуляции, угловые скобки означают усреднение по сечению канала. Векторный потенциал циркуляции связан со скоростью течения газа  $\mathbf{v}$  выражением  $\mathbf{v} = \text{rot}(\Psi)$ , в нашем случае  $\Psi = \begin{pmatrix} 0 \\ \Psi \\ 0 \end{pmatrix}$ .

Для упрощения дальнейших выкладок будем считать конвекцию однородной по оси  $OZ$ . Уравнение (5) можно записать так

$$J = nD \frac{\Delta c_D}{L_D} = \left( nD + \frac{\langle n\Psi \rangle^2}{nD} \right) \frac{\Delta c_V}{L_V}. \quad (8)$$

Выразив  $\Delta c_V$  из (6) и подставив в (8), можно найти

$$\Delta c_D = \left(1 + \left(\frac{\langle n\Psi \rangle}{nD}\right)^2\right) \frac{\Delta c}{\frac{L_V}{L_D} + \left(1 + \left(\frac{\langle n\Psi \rangle}{nD}\right)^2\right)}. \quad (9)$$

Подставив (9) в (8), можно получить выражение для плотности потока частиц через канал

$$J = nD \frac{\Delta c_D}{L_D} = \Delta c \frac{nD}{L} \left(1 + \left(\frac{\langle n\Psi \rangle}{nD}\right)^2\right) \frac{1}{\left(1 + l_D \left(\frac{\langle n\Psi \rangle}{nD}\right)^2\right)}, \quad (10)$$

где  $l_D = L_D/L$  — доля длины канала, занятая участком диффузионного переноса. Выражение (10) представимо в форме

$$J = J_D \left(1 + \left(\frac{\langle n\Psi \rangle}{nD}\right)^2\right) \frac{1}{\left(1 + l_D \left(\frac{\langle n\Psi \rangle}{nD}\right)^2\right)}, \quad (11)$$

где  $J_D$  — плотность потока частиц при устойчивой молекулярной диффузии через канал полной длины.

Формула (11) позволяет увидеть причины изменения интенсивности переноса (рис. 2) на участке 3–5. Плотность потока частиц через канал  $J$  (11) сначала растет с ростом интенсивности конвекции  $n\Psi$ , но при стремлении интенсивности конвекции  $n\Psi$  к бесконечности, плотность потока  $J$  стремится к постоянной величине  $J_D/l_D$ . Если бы участка диффузионного переноса в канале не было и  $l_D = 0$ , то плотность потока частиц через канал  $J$  возрастала бы монотонно с ростом  $n\Psi$ .

При больших значениях  $n\Psi$  участок диффузионного переноса полностью определяет величину потока частиц через канал  $J$  и, как следствие, на участке 4–5 рис. 2 интенсивность переноса демонстрирует поведение, характерное для молекулярной диффузии.

Чтобы получить количественное описание явления необходимо знать две величины:

1) долю канала, занятую участком диффузионного переноса  $l_D$ ;

2) зависимость  $n\Psi$  от давления  $P$ .

Теоретическое определение  $l_D$  требует расчета поля циркуляции внутри канала, что на сегодняшнем этапе развития теории невозможно. Поэтому  $l_D$  можно определить только эмпирически, сравнивая эксперимент и модель.

Определение зависимости  $n\Psi$  от давления сводится к определению амплитуды циркуляции в канале. Рассмотрение этой проблемы есть в работе [10], но там рассмотрен частный случай конвекции без замыкания потока массы внутри канала. Для установления зависимости  $n\Psi$  от давления рассмотрим задачу устойчивости. В данном случае мы имеем неустойчивую систему — тяжелый газ в верхней колбе, которая теряет устойчивость с ростом давления. Поскольку время эксперимента значительное (12 min), можно полагать, что система успевает прийти к стационарному режиму конвекции и этот режим сохраняется на протяжении всего эксперимента.

Уравнения для стационарных возмущений при бинарной диффузии [8,11]

$$0 = \frac{\eta}{\pi} \Delta_x u + g(\beta_1 \delta c_1 + \beta_2 \delta c_2),$$

$$\operatorname{div}(nD \operatorname{grad}(c)) + n\nu \operatorname{grad}(c) = 0, \quad (12)$$

где

$$\Delta_x u = \frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} \left( x \frac{\partial u}{\partial x} \right)$$

— часть оператора Лапласа в цилиндрических координатах, содержащая производную по радиусу  $x$ ,  $\delta c$  — возмущение концентрации относительно поля концентрации устойчивой бинарной диффузии,  $u$  — среднemasовая скорость смеси, а  $\nu$  — среднечисловая скорость. Подобно [8] и [11] будем полагать, что  $u \approx \nu$ . Второе уравнение системы (12), как показано в [9], можно записать в форме

$$\operatorname{div} \left[ - \begin{pmatrix} nD & -n\Psi \\ n\Psi & nD \end{pmatrix} \operatorname{grad}(c) \right] = 0, \quad (13)$$

или

$$J_x = -nD \frac{\partial c}{\partial x} + n\Psi \frac{\partial c}{\partial z},$$

$$J_z = -nD \frac{\partial c}{\partial z} - n\Psi \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (14)$$

где  $J_k$  — плотность потока числа частиц компонента смеси в направлении оси  $k$  системы координат. Поскольку в стационарном режиме поток компонента в направлении оси  $OX$  должен отсутствовать, то  $J_x = 0$ , откуда

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{n\Psi}{nD} \frac{\partial c}{\partial z}. \quad (15)$$

Выражение (15) обеспечивает связь между возмущением скорости  $\Psi$  и возмущением концентрации в направлении  $OX$ . В невозмущенной конфигурации  $\partial c_0/\partial x = 0$ , следовательно,  $\partial c/\partial x$  равен производной искомого возмущения концентрации  $\partial(\delta c)/\partial x$ .

Связь (15) — суть решение второго уравнения системы (12) — позволяет исключить из первого уравнения системы (12) неизвестные возмущения концентрации, выразив их через возмущения скорости и градиент концентрации вдоль канала

$$0 = \frac{\eta}{\rho} \frac{\partial}{\partial x} \left( \Delta_x \left[ \frac{1}{x} \frac{\partial(x\Psi)}{\partial x} \right] \right) + \frac{gn\Psi}{nD} \left( \beta_1 \frac{\partial c_1}{\partial z} + \beta_2 \frac{\partial c_2}{\partial z} \right),$$

где обозначим дифференциальный оператор

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \Delta_x \left[ \frac{1}{x} \frac{\partial(x\Psi)}{\partial x} \right] \right) = \operatorname{Dif}_x(\Psi).$$

Тогда

$$0 = \operatorname{Dif}_x(\Psi) + \Psi \frac{g\beta}{\nu D} \frac{\partial c}{\partial z}. \quad (16)$$

Уравнение (16), как любое уравнение для стационарных возмущений [11], линейно относительно амплитуды возмущения, т. е. не позволяет определить эту амплитуду. Такое свойство уравнения возмущений — следствие того, что это уравнение справедливо лишь для малых амплитуд, т. е. только для момента возникновения движения [12]. В действительности, амплитуда возмущения не может быть произвольной, она стремится к некоторому конечному значению. Чтобы определить амплитуду, в уравнении (16) следует учесть механизмы торможения, которые возникают вместе с возникновением движения.

Решением уравнения (16) являются собственные функции  $\Psi_i$  [11]. Уравнение для отыскания собственных функций (16) можно записать в форме

$$\text{Dif}_x(\Psi_i) = (\gamma_i/r)^4 \Psi_i.$$

Это математическое определение собственной функции для линейного дифференциального уравнения. Более подробные пояснения можно найти в [11]. Значения констант  $\gamma_i$  зависят от формы канала,  $r$  — характерный поперечный размер канала. Условием потери устойчивости является равенство

$$0 = \gamma_i^4 + \frac{g\beta r^4}{\nu D} \frac{\partial c}{\partial z} \quad (17)$$

или

$$\gamma_i^4 = -R. \quad (18)$$

Если число Рэлея  $R$  меньше критического значения  $\gamma_i^4$ , то система устойчива и движение в ней затухает, если  $R$  больше критического значения — возникает движение газа.

В уравнении (17) величина  $\partial c/\partial z$  не является постоянной. Как было показано ранее (8), плотность потока частиц через канал представима в форме

$$J = nD \left( 1 + \left( \frac{\langle n\Psi \rangle}{nD} \right)^2 \right) \frac{\partial c}{\partial z}.$$

С учетом (11) градиент концентрации вдоль участка канала с конвекцией

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial z} &= \frac{J}{nD \left( 1 + \left( \frac{\langle n\Psi \rangle}{nD} \right)^2 \right)} = \frac{J_D}{nD \left( 1 + l_D \left( \frac{\langle n\Psi \rangle}{nD} \right)^2 \right)} \\ &= \frac{\Delta c}{L \left( 1 + l_D \left( \frac{\langle n\Psi \rangle}{nD} \right)^2 \right)}. \end{aligned} \quad (19)$$

Выражение (19) показывает, что с ростом конвективного потока  $n\Psi$  градиент концентрации на участке канала с конвекцией уменьшается. Подстановка (19) в (17) дает связь условия возникновения конвекции и интенсивности конвекции

$$0 = \gamma_i^4 + \frac{g\Delta\beta r^4 \Delta c}{\nu DL} \frac{1}{\left( 1 + l_D \left( \frac{\langle n\Psi \rangle}{nD} \right)^2 \right)}.$$

Или в терминах чисел Рэлея

$$R_i = \frac{R}{\left( 1 + l_D \left( \frac{\langle n\Psi \rangle}{nD} \right)^2 \right)}. \quad (20)$$

Условие (20) позволяет найти ограничение на амплитуду конвективного потока

$$\frac{\langle n\Psi \rangle}{nD} \leq \sqrt{\frac{1}{l_D} \left( \frac{R}{R_i} - 1 \right)}. \quad (21)$$

Из (21) следует, что в пределе больших  $n$  конвективный поток  $n\Psi$  пропорционален  $n$ , т. е. скорость конвективного течения  $\Psi$  не зависит от  $n$ . Выражение (21) дает лишь зависимость конвективного потока  $n\Psi$  от  $n$ . Реальная амплитуда конвективного потока остается неизвестной и ее следует записать в форме

$$\frac{\langle n\Psi \rangle}{nD} = \sqrt{\frac{K}{l_D} \left( \frac{R}{R_i} - 1 \right)}, \quad (22)$$

где  $K$  — неизвестная константа пропорциональности,  $K < 1$ .

С учетом выражения для эффективной плотности потока через канал (10) и выражения (22) можно переписать (2) для случая конвективно-диффузионного смешения

$$\begin{aligned} \Delta c_j(t) &= \Delta c_{j0} \exp \left( -\frac{2DSt}{LV} \left( 1 + \frac{K}{l_D} \left[ \frac{R}{R_i} - 1 \right] \right) \right) \\ &\times \frac{1}{\left( 1 + K \left[ \frac{R}{R_i} - 1 \right] \right)}, \end{aligned} \quad (23)$$

где  $R_1$  — первое критическое число Рэлея. Поскольку число Рэлея  $R$  (3) пропорционально квадрату давления  $P$ , то формулу (23) можно упростить для случая рассматриваемого эксперимента

$$\begin{aligned} \Delta c_j(t) &= \Delta c_{j0} \exp \left( -\frac{2DSt}{LV} \left( 1 + \frac{K}{l_D} \left[ \left( \frac{P}{P_{cr}} \right)^2 - 1 \right] \right) \right) \\ &\times \frac{1}{\left( 1 + K \left[ \left( \frac{P}{P_{cr}} \right)^2 - 1 \right] \right)}, \end{aligned} \quad (24)$$

где  $P_{cr}$  — критическое давление.

Теоретическая зависимость (24) для  $P_{cr} = 0.53$  МПа,  $K = 0.08$ ,  $l_D = 0.032$  изображена на рис. 2. Как видно из рис. 2, модель хорошо описывает экспериментальную зависимость скорости смешения для давлений выше критического. Величина  $l_D \sim 0.5d/L$ , что согласуется с представлением о замыкании конвективного течения в области размером порядка радиуса капилляра.

## Заключение

Представленная модель переноса при свободной конвекции в бинарной смеси демонстрирует хорошее согласие с экспериментом. Это позволяет утверждать, что модель правильно учитывает основные механизмы, определяющие интенсивность переноса при свободной конвекции.

Главной причиной немоного изменения скорости смешения от давления при свободной конвекции бинарной смеси газов в двухколбовом аппарате является наличие в канале участка молекулярной диффузии, который начинает определять величину потока через канал при повышении интенсивности конвекции.

## Список литературы

- [1] Косов В.Н., Жаврин Ю.И., Кульжанов Д.У., Каратаева К.К., Анкушева Н.Б., Поярко И.В. // Тр. 3-й Российской нац. конф. по теплообмену. М. 2002. Т. 3. С. 91–94.
- [2] Поярко И.В., Молдабекова М.С., Мукамеденкызы В. // Матер. 5-ой Междунар. научн. конф. „Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент“. Астана, Казахстан, 2006. С. 172–175.
- [3] Косов В.Н., Поярко И.В., Лысенко А.П., Анкушева А.П. // Матер. 4-ой Российской нац. конф. по теплообмену. М. 2006. С. 129–132.
- [4] Жаврин Ю.И., Мукамеденкызы В., Поярко И.В. // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 7. С. 127–129.
- [5] Жаврин Ю.И., Поярко И.В., Мукамеденкызы В., Молдабекова М.С. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. Вып. 15. С. 62–68.
- [6] *Neu E.P. Armisted F.C.* // Phys. Rev. 1947. Vol. 71. N 1. P.14–19.
- [7] *Andrew S.P.* // Chem. Eng. Sci. 1955. Vol. 4. P.269–272.
- [8] Косов В.Н., Селезнев В.Д. Аномальное возникновение свободной гравитационной конвекции в изотермических тройных газовых смесях. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 149 с.
- [9] Александров О.Е. // Изв. РАН. МЖГ. 2006. № 6. С. 135–143.
- [10] Мелких А.В., Селезнев В.Д. // Вестник КазНУ. Сер. физ. 2003. № 1(14). С. 36–41.
- [11] Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М.: Наука, 1972. 392 с.
- [12] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. VI. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 736 с.