

03

© 1990

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
ОТ ЭНЕРГИИ ГИББСА МЕТОДОМ БАРОДИФфуЗИОННОГО
РАЗДЕЛЕНИЯ БИНАРНЫХ ГАЗОВЫХ СИСТЕМ

А.Б. Королев, Л.С. Котусов

Измерено разделение двойных систем $H_2 - Xe$, $He - Xe$, $He - Kr$, $He - Ar$, $H_2 - Ar$, $H_2 - CO_2$, $N_2 - N_2$, $He - Ne$, $He - CO_2$, $He - N_2$, $Ne - Xe$, $Ne - Ar$, $Ar - Kr$ и $He - X-218$ в полях тяжести и центробежных сил и отсюда найдены распределения вторых концентрационных производных от энергии Гиббса.

Поток бародиффузии задают с помощью коэффициента бародиффузии, который прямо связан со вторыми концентрационными производными от удельной энергии Гиббса \bar{g} [1]

$$k_p = \rho \frac{\partial^2 \bar{g} / \partial c \partial p}{\partial^2 \bar{g} / \partial c^2} \quad (1)$$

Здесь p — давление, c — массовая доля компонента смеси.

В стационарном состоянии бародиффузионного разделения в закрытой системе при однородной температуре и отсутствии конвективных потоков бародиффузия каждого из компонентов компенсируется взаимной диффузией, вызванной разделением смеси, т.е.

$$\nabla c + k_p \nabla p / \rho = 0. \quad (2)$$

В поле массовых сил с ускорением \vec{w} с учетом равенства $\nabla p = \rho \vec{w}$ из (1) и (2) получаем, переходя от массовой доли к мольной x и от удельных величин к мольным,

$$\nabla x = - \frac{M_2 - M_1 + M \partial \ln v / \partial x}{\partial^2 g / \partial x^2} \vec{w}, \quad (3)$$

где ρ — массовая плотность, v — мольный объем смеси, M_1 , M_2 и M — массы молей компонентов и смеси.

При анализе производных удобно пользоваться функцией $y_1^* = 1/RT x(1-x)\partial^2 g / \partial x^2$. Она равна 1 для идеальных двойных систем.

В умеренно разреженных газах при условии $M_2 - M_1 / M \sim 1$ следует пренебречь величиной $M \partial \ln v / \partial x$ по сравнению с $M_2 - M_1$. При малых разделениях можно считать $x(1-x)$ постоянным. Тогда интегрирование уравнения (3) на отрезке вертикальной координаты Δz в поле тяжести с ускорением g_T или же на отрезке $\alpha - \alpha_0$ (α_0 — приосевой, α — периферийный радиус) разделительной труб-

ки, вращающейся с угловой скоростью ω , дает искомую величину как функцию разделения Δx :

$$y_1^* = \frac{(M_2 - M_1)g_T \Delta Z}{RT} \cdot \frac{x(1-x)}{\Delta x}, \quad (4)$$

или

$$y_1^* = \frac{(M_2 - M_1)\omega^2(a^2 - a_0^2)}{2RT} \cdot \frac{x(1-x)}{\Delta x}. \quad (5)$$

Разделение смесей в поле тяжести производили в стеклянной трубке с внутренним диаметром 5 мм и перепадом высот $\Delta Z = 420$ мм между датчиками концентрации — микротерморезисторами СТЗ-18. Трубка установлена в воздушном термостате. Регистрировали эффект удвоенного разделения с помощью моста сопротивления после переворота трубки из одного вертикального положения в противоположное. Величину Δx измеряли при строго одинаковых температурах стенки трубки, против которой установлен датчик концентрации, работающий в режиме катарометра. Это достигалось тонкой регулировкой температуры в термостате. Схема установки, методика и анализ погрешностей даны в [2].

На данной установке были исследованы системы $H_2 - He$ и $He - He$ в диапазоне x от 0.15 до 0.9 при 20–30 °С и давлениях 0.005–0.03 МПа. Значения Δx составляли сотые доли процента, а регистрируемые эффекты были в несколько раз выше фона. Отметим, что относительно большие Δx при данном ΔZ удалось зарегистрировать именно потому, что фактические величины y_1^* , найденные по (4), оказались в среднем в несколько раз меньше 1 в этом интервале концентраций.

Для повышения точности была разработана и применена центрифуга, схема конструкции и методика измерений на которой описаны в [3]. Ее разделительная часть выполнена из латуни и состоит из центральной емкости с газовым объемом 173 см³, двух радиально расположенных диффузионных трубок длиной 164 мм и внутренним диаметром от 2 до 4 мм. На концах трубок установлены по две одинаковые ячейки объемом по 10.5 см³. Каждая имеет запорный клапан для разъединения с остальным объемом. Ячейки и центральный цилиндр снабжены датчиками температуры и концентрации СТЗ-18, а на наружной поверхности одной из ячеек против внутреннего датчика наклеен датчик сравнения, отвечающий за постоянство температуры стенки ячейки до и после разделения. На центральном цилиндре укреплен плата разъемных контактов. Центрифуга размещена в воздушном термостате. Электродвигатель установлен вне термостата. Рабочая частота составляла в большинстве опытов 2000 об/мин.

Центрифуга тормозилась после достижения стационарного разделения, и ячейки перекрывались. Эта операция проводилась за 5 с, что значительно меньше времени установления разделения

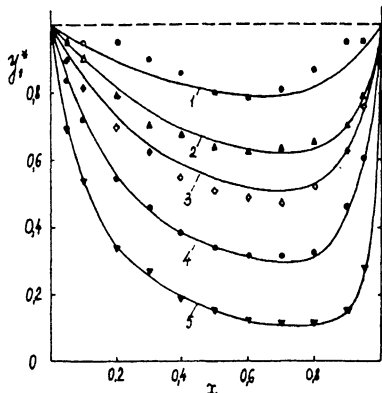
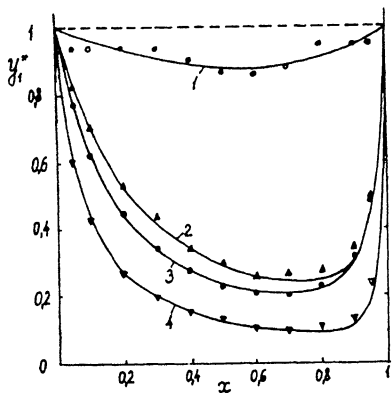


Рис. 1. Зависимость функции $y_1^* = \frac{x(1-x)}{RT} \frac{\partial^2 g}{\partial x^2}$ от мольной доли легкого компонента при давлении 0,01 – 0,05 МПа и температуре 17 – 30°C.

1 – система $Ar - Kr$, 2 – $H_2 - CO_2$, 3 – $H_2 - Ar$, 4 – $H_2 - Xe$. Точки – эксперимент, сплошные кривые – теория [4], пунктирная линия – для идеальных систем и для систем, у которых функция y_1^* рассчитана с помощью второго вириального коэффициента смеси.

Рис. 2. То же, что и на рис. 1.

1 – $Ne - Ar$, 2 – $Ne - Ne$, 3 – $Ne - N_2$, 4 – $Ne - Ar$, 5 – $Ne - Xe$.

7–10 мин для смесей с He или H_2 при давлениях около 0,01 МПа. Исходные мольные доли компонентов в названных смесях изменялись от 0,05 до 0,95, а давления – в диапазоне 0,01–0,05 МПа, температура в разных опытах составляла от 17 до 30 °C. Зависимости от давления и температуры для разделения при этом не наблюдались. Для каждой концентрации производилось многократное повторение наблюдений, и результаты хорошо воспроизводились. Опыты с чистыми исходными газами давали нулевой эффект разделения. Значения Δx для смесей с H_2 или He составляли от десятых долей до нескольких процентов, а для смесей $Ne - Ar$ и $Ar - Kr$ – на порядок ниже. Случайная относительная погрешность при доверительной вероятности 90% не превышала 1–5% для разных смесей и разных концентраций для одной смеси.

На рис. 1 и 2 приведены результаты определения функции y_1^* для нескольких из указанных систем по формуле (5). Они хорошо согласуются с величинами, предсказанными [4] методом неравновесной термодинамики, и показывают, что коэффициент бародиффузии и бародиффузионное разделение смесей с H_2 или He в диапазоне x от 0,05 до 0,95 в среднем в несколько раз выше, чем ожидалось по урав-

нению состояния для слабо неидеальных газов. Данные измерений на центрифуге и в поле тяжести в пределах погрешности последних совпадают.

Отметим сложный, несимметричный характер распределения $y_1^*(x)$, а также независимость избыточной функции Гиббса g^E и ее производных, в частности

$$\frac{\partial^2 g^E}{\partial x^2} = RT \frac{y_1^* - 1}{x(1-x)}, \quad (6)$$

от давления в исследованном диапазоне.

Применение методики второго вириального коэффициента для этих смесей дает ничтожно малое отличие y_1^* от 1 при всех x , квадратичную зависимость y_1^* от x и прямо пропорциональную зависимость избыточных калорических функций от давлений. Фактически же величина $\partial^2 g^E / \partial x^2$ для перечисленных газовых систем на 2–3 порядка выше предполагавшихся ранее значений при давлении 0,1 МПа и на 3–4 порядка выше при давлении 0,01 МПа. Соответственно во столько же раз отличаются логарифмы коэффициентов активности компонентов этих систем.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Л а н д а у Л.Д., Л и ф ш и ц Е.М. Гидродинамика, М.: Наука, 1986. 325 с.
- [2] К о т о у с о в Л.С., К о р о л е в А.Б. // Весті АН БССР, сер. фіз.-энерг. навук. 1990. № 2. С. 75–79.
- [3] К о т о у с о в Л.С., К о р о л е в А.Б. // Весті АН БССР, сер. фіз.-энерг. навук. 1990. № 3.
- [4] К о т о у с о в Л.С., С в и р и д о в А.Н. // ЖТФ. 1977. Т. 47. В. 6. С. 1324–1332; 1980. Т. 50. В. 6. С. 1270–1274.

Ленинградский
электротехнический институт
им. В.И. Ульянова (Ленина)

Поступило в Редакцию
28 июня 1990 г.