

03

Инверсия градиента плотности и диффузионный "затвор" при изотермическом смешении газов

© В.Н. Косов¹, В.Д. Селезнев², Ю.И. Жаврин¹

¹ Научно-исследовательский институт экспериментальной и теоретической физики
Казахского государственного национального университета им. Аль-Фараби,
480078 Алма-Ата, Казахстан

² Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия

(Поступило в Редакцию 14 ноября 1996 г.)

Разработана теоретическая модель устойчивого квазистационарного смешения тройных газовых смесей в системе двух колб, соединенных капилляром, определяющая распределение плотности смеси по длине диффузионного канала. Показана возможность инверсии градиента плотности за счет нелинейного распределения концентрации тяжелого компонента в эффекте диффузионного "затвора". Полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными.

1. Возникновение конвективной неустойчивости при изотермической бинарной диффузии в замкнутых устройствах теоретически исследовано в [1,2] и показано, что условием срыва диффузионного механизма смешения является достаточно большой положительный градиент плотности смеси (плотность сверху больше плотности внизу). Этот факт подтверждается экспериментально. Однако в тройных смесях газов [3,4] наблюдается аномальная конвективная неустойчивость, которая возникает при отрицательных перепадах плотности смеси (в верхней части плотность меньше, чем в нижней). Причины этого аномального поведения тройных смесей недостаточно выяснены, но сравнение опытных данных по аномальной конвективной неустойчивости [4–7] и эффекту диффузионного "затвора" [8] показывает, что наиболее яркого проявления они достигают в одних и тех же смесях. На основе этих фактов можно предположить, что в процессе организации диффузионного "затвора" может возникнуть смена знака градиента плотности на каком-либо участке канала, что и будет причиной неустойчивости.

Цель работы заключается в проверке данного предположения и анализе условий возникновения инверсии градиента плотности. Это делается на основе решения задачи о квазистационарном распределении плотности трехкомпонентной смеси в условиях смешения газов в системе двух колб, соединенных вертикальным каналом.

2. Рассмотрим систему двух колб, соединенных капилляром (рис. 1). В верхней колбе находится бинарная смесь газов, диффундирующая в чистый компонент, расположенный в нижней колбе. Для определенности удобно выбрать следующую нумерацию компонентов: 1, 2 — легкий и тяжелый газы в верхней колбе (I) соответственно; 3 — газ в нижней колбе (II). Плотность смеси в верхней части аппарата всегда меньше при любых значениях температуры T и давления P , чем плотность чистого компонента в нижней части. Будем

считать, что объемы колб V равны и значительно превосходят объем соединительного капилляра длиной L и площадью поперечного сечения $S = \pi r^2$ (r — радиус капилляра).

Изотермическая диффузия сопровождается возникновением разности давления в колбах ΔP (диффузионный бароэффект [9]), но для рассматриваемого в задаче вязкого режима (число Кнудсена $Kn = \lambda/r \ll 1$, где λ — средняя длина свободного пробега) величина $\Delta P/P$ имеет порядок Kn^2 и является пренебрежимо малой. Это позволяет считать давление P однородным по системе и постоянным во времени. Однако возникшая малая

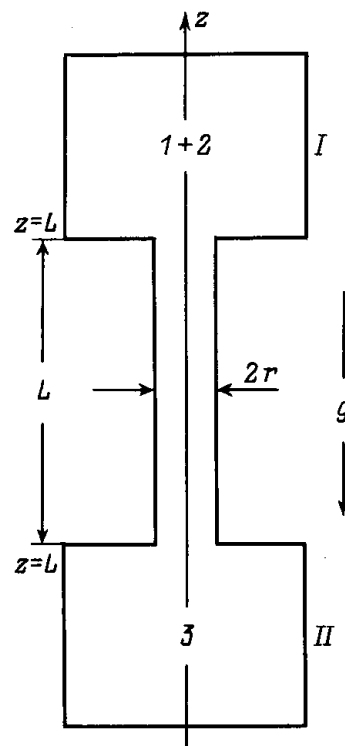


Рис. 1.

разность давлений обуславливает квазистационарный режим диффузии, при котором средняя числовая скорость обращается в нуль [8,10]

$$\omega = c_1 u_1 + c_2 u_2 + c_3 u_3 = 0, \quad (1)$$

где c_i — концентрация i -го компонента, u_i — усредненная по сечению проекция скорости i -го компонента на ось z в лабораторной системе координат.

Диффузионные скорости ($u_i - u_j$) могут быть определены из уравнений Стефана-Максвелла, которые для тройной смеси идеальных газов имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{c_1 c_3}{D_{13}}(u_1 - u_3) + \frac{c_1 c_2}{D_{12}}(u_1 - u_2) &= -\nabla_z c_1, \\ \frac{c_1 c_2}{D_{12}}(u_2 - u_1) + \frac{c_2 c_3}{D_{23}}(u_2 - u_3) &= -\nabla_z c_2, \end{aligned} \quad (2)$$

где D_{ij} — коэффициент взаимной диффузии (КВД) бинарной смеси, $i, j = \overline{1, 3}$, $c_i = n_i / (n_1 + n_2 + n_3) = n_i / n$.

Уравнения (1), (2) определяют явные выражения скоростей компонентов [8]

$$\begin{aligned} u_1 &= \frac{1}{c_1} \left\{ \frac{c_1 D_{23} (D_{12} - D_{13}) \nabla_z c_2 - D_{13} [(c_2 + c_3) \times \right. \\ &\quad \left. \times D_{12} + c_1 D_{23}] \nabla_z c_1}{c_1 D_{23} + c_2 D_{13} + c_3 D_{12}} \right\}, \\ u_2 &= \frac{1}{c_2} \left\{ \frac{c_2 D_{13} (D_{12} - D_{23}) \nabla_z c_1 - D_{23} [(c_1 + c_3) \times \right. \\ &\quad \left. \times D_{12} + c_2 D_{13}] \nabla_z c_2}{c_1 D_{23} + c_2 D_{13} + c_3 D_{12}} \right\}, \\ u_3 &= \frac{1}{c_3} \left\{ \frac{D_{13} [(c_1 + c_2) D_{23} + c_3 D_{12}] \nabla_z c_1 + D_{23} \times \right. \\ &\quad \left. \times [(c_1 + c_2) D_{13} + c_3 D_{12}] \nabla_z c_2}{c_1 D_{23} + c_2 D_{13} + c_3 D_{12}} \right\}, \end{aligned} \quad (3)$$

Далее будем полагать, что время выравнивания состава в системе колб τ много больше времени τ_L установления распределения концентраций по длине капилляра. Тогда для времени $t > \tau_L$ смешение газов можно считать квазистационарным. В этом случае распределение концентраций компонентов сравнительно быстро подстраивается под заданные значения состава смеси в колбах и медленно меняется по мере выравнивания концентраций в системе. Для таких условий можно принять, что расход каждого компонента через произвольное сечение капилляра не зависит от координаты z

$$Q_i = n_i(z) u_i(z) \pi r^2 = \text{const}. \quad (4)$$

Подставляя (3) в (4) и используя для упрощения предположение о малости молярной концентрации второго компонента ($c_2 \ll 1$), легко получить следующие уравнения для $c_i(z)$:

$$-D_{13} \frac{dc_1}{dz} = \frac{1}{\pi r^2} \frac{Q_1}{n},$$

$$\begin{aligned} -c_2 D_{13} (D_{23} - D_{12}) \frac{dc_1}{dz} - D_{12} D_{23} \frac{dc_2}{dz} \\ = \frac{1}{\pi r^2} \frac{Q_2}{n} [D_{12} + c_1 (D_{23} - D_{12})]. \end{aligned} \quad (5)$$

Решение системы (5) с учетом граничных условий

$$z = 0, \quad c_1 = c_2 = 0, \quad a_3 = c_{3II},$$

$$z = L, \quad c_1 = c_{1I}, \quad c_2 = c_{2I}, \quad c_3 = 0 \quad (6)$$

запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} c_3 &= 1 - \frac{z}{L}, \quad c_1 = 1 - c_2 - c_3, \\ c_2 &= \left\{ c_{2I} + \frac{Q_2}{Q_1} \left[\frac{D_{12} (D_{13} - D_{23})}{D_{13} (D_{12} - D_{23})} - c_{1I} \right] \right\} \\ &\times \exp \left[-\frac{1}{\pi r^2} \frac{Q_1}{n} \frac{(D_{23} - D_{12})}{D_{12} D_{23}} (L - z) \right] - \frac{Q_2}{Q_1} \\ &\times \left[\frac{D_{12} (D_{13} - D_{23})}{D_{13} (D_{12} - D_{23})} - c_{1I} \right] - \frac{1}{\pi r^2} \frac{Q_2}{D_{13} n} (L - z), \end{aligned} \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} Q_1 &= -\frac{n D_{13}}{L} (c_{1I} - c_{1II}) \pi r^2, \\ Q_2 &= -\frac{n D_{13} \pi r^2 \left\{ c_{2II} - c_{2I} \exp \left[-\frac{D_{13} (D_{12} - D_{23})}{D_{12} D_{23}} (c_{1I} - c_{1II}) \right] \right\}}{\frac{1}{(c_{1I} - c_{1II})} \left[\frac{D_{12} (D_{13} - D_{23})}{D_{13} (D_{12} - D_{23})} - c_{1I} \right] \times} \\ &\times \left\{ \exp \left[-\frac{D_{13} (D_{12} - D_{23})}{D_{12} D_{23}} (c_{1I} - c_{1II}) \right] - 1 \right\} - 1 \end{aligned} \quad (8)$$

Следует заметить, что случаю $D_{23} \ll D_{12}$, D_{13} соответствует существенное нелинейное распределение концентрации тяжелого компонента вдоль капилляра. На рис. 2 (а — 0.7He (I) + 0.3R12 (2) - Ar (3), б — 0.9He (I) + 0.1R12 (2) - Ar (3)) приведено распределение $c_i(z)$ для смеси He (I) + R12 (2) - Ar (3) (в скобках указана нумерация компонентов) при различном содержании фреона-12 в смеси ($c_{2I} \ll 1$). Нарушение линейного распределения $c_2(z)$ связано с тем, что при взаимной диффузии гелия и аргона ($c_2 \rightarrow 0$) возникает бароэффект с повышением давления в нижней колбе. Созданный перепад давления является причиной

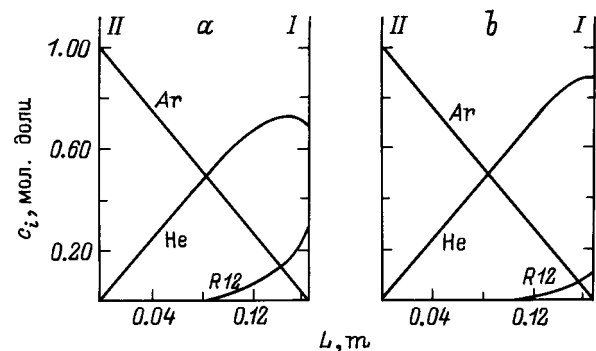


Рис. 2.

гидродинамического течения смеси в верхнюю колбу со скоростью $v_0 \sim D_{13}/L$. Характерная скорость диффузии фреона при линейном распределении концентрации $c_2(z)$ имеет порядок $c_{2l}D_{23}/L$, что много меньше скорости v_0 . Результирующая скорость фреона будет направлена вверх. В квазистационарной ситуации концентрация c_2 становится экспоненциально малой в нижней части капилляра и расход Q_2 в (8) становится много меньше величины $n\pi r^2 c_{2l}D_{23}/L$, соответствующей линейной функции $c_2(z)$. Эффект резкого уменьшения величины Q_2 в подобных ситуациях носит название диффузионного "затвора" [7] и имеет место в смесях со значительным диффузионным бароэффектом для первого и третьего компонентов при малом коэффициенте диффузии D_{23} . Для малых значений Q_2 соотношения (7), (8) позволяют получить упрощенные распределения концентраций $c_i(z)$

$$c_1 = 1 - c_2 - c_3, \quad c_2 = c_{2l} \exp\left[-\frac{D_{13}(D_{12} - D_{23})}{D_{12}D_{23}}\left(1 - \frac{z}{L}\right)\right],$$

$$c_3 = 1 - \frac{z}{L}. \quad (9)$$

Выражение (9) позволяет найти распределение плотности по длине капилляра

$$\rho = \rho_1 c_1 + \rho_2 c_2 + \rho_3 c_3, \quad (10)$$

а также его максимальный градиент

$$\frac{1}{n} \frac{d\rho}{dz} = \Delta m_2 c_{2l} \exp[-\kappa z] \frac{\kappa}{L} \exp\left[\kappa \frac{z}{L}\right] - \Delta m_3 \frac{1}{L},$$

$$\Delta m_2 = m_2 - m_1, \quad \Delta m_3 = m_3 - m_1,$$

$$\kappa = \frac{D_{13}(D_{12} - D_{23})}{D_{12}D_{23}}, \quad (11)$$

где m_i — масса молекулы i -го сорта.

Для типичной системы с диффузионным затвором He (1) + R12 (2) – Ar (3) распределение плотности смеси по длине капилляра, вычисленное по формулам (9), (10), приведено на рис. 3, который иллюстрирует возможность инверсии градиента плотности в течение процесса подстройки $c_i(z)$ под граничные условия с $\rho_I < \rho_{II}$. Такая инверсия градиента может послужить причиной конвективной неустойчивости, поэтому целесообразно исследовать условия возникновения немонотонности $\rho(z)$ при варьировании величины c_{2l} для $\rho_I < \rho_{II}$. Наибольшее значение концентрации второго компонента в колбе I на интересующем нас интервале определяется условием $\rho_I = \rho_{II}$, т.е.

$$m_3 = (1 - c_{2l})m_1 + c_{2l}m_2,$$

откуда следует

$$c_{2l}^{\max} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} = \frac{\Delta m_3}{\Delta m_2}. \quad (12)$$

Минимальное значение $c_{2l} = c_{2l}^{\min}$ на этом интервале можно найти на основе (11) из условия

$$\left. \frac{d\rho}{dz} \right|_{z=L} = 0, \quad c_{2l}^{\min} = \frac{\Delta m_3}{\Delta m_2} \frac{D_{12}D_{23}}{D_{13}(D_{12} - D_{23})}. \quad (13)$$

Таким образом, инверсия градиента плотности, а следовательно, и anomальная (при $\rho_I < \rho_{II}$) неустойчивая диффузия могут происходить только в интервале концентраций тяжелого компонента в верхней колбе

$$c_{2l}^{\min} < c_{2l} < c_{2l}^{\max}. \quad (14)$$

3. Сравнение приведенных результатов с экспериментальными данными, полученными с помощью двух-колбового прибора, проиллюстрируем на примере двух тройных газовых смесей: CH₄ (1) + Ar (2) – N₂ (3) и He (1) + R12 (2) – Ar (3) при $P = 0,101$ МПа и $T = 298$ К [6,11]. В первой системе КВД компонентов сравнимы друг с другом, в ней отмечается устойчивый режим изотермической диффузии в широком интервале давлений и произвольной концентрации c_{2l} [11]. Это связано с тем, что при близких значениях D_{12} и D_{23} величина $(c_{2l}^{\max} - c_{2l}^{\min}) \ll 1$ (см. формулы (12) и (13)) и поэтому на исследованном интервале концентраций невозможно наблюдать неустойчивость. Квазистационарное распределение концентрации компонентов и плотно-

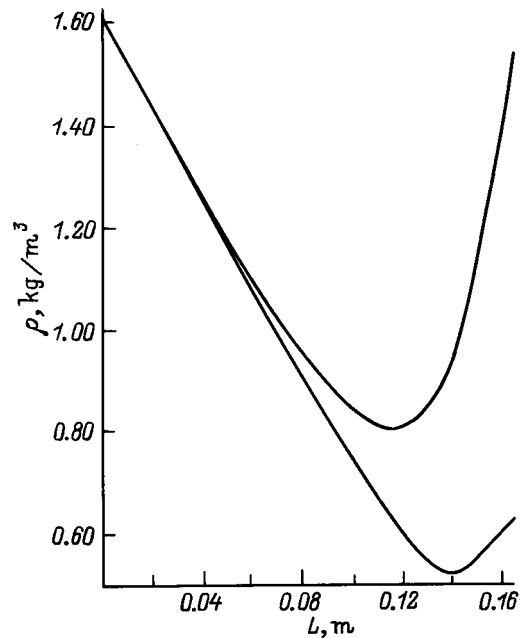


Рис. 3.

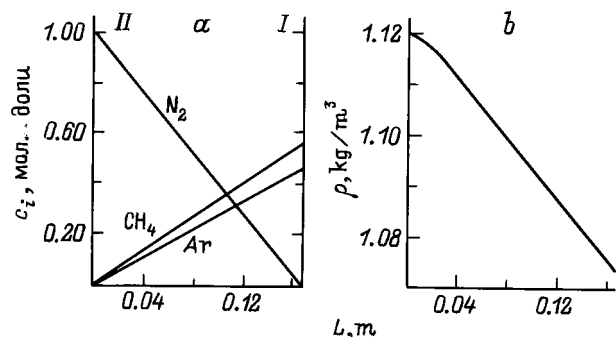


Рис. 4.

Граничные значения концентрации самого тяжелого компонента смеси для ряда диффузионно неустойчивых систем при $T = 298 \text{ K}$

№ реакции	Система	Концентрации компонентов, мол. доли			Литературная ссылка
		расчет		эксперимент	
		c_{2l}^{\min}	c_{2l}^{\max}	c_{2l}	
1	He + Ar - N ₂	0.265	0.667	0.30–0.35	[4]
2	He + R12 - Ar	0.035	0.308	0.08–0.12	[5]
3	CH ₄ + R12 - н-C ₄ H ₁₀	0.017	0.400	0.10–0.16	[5]
4	He + R12 - н-C ₄ H ₁₀	0.044	0.462	0.08–0.12	[5]
5	N ₂ + R12 - н-C ₄ H ₁₀	0.155	0.323	0.16	[5]
6	H ₂ + N ₂ - CH ₄	0.212	0.538	0.25*	
7	H ₄ + Ar - N ₂	0.230	0.684	0.30–0.35*	
8	H ₂ + CO ₂ - воздух	0.158	0.643	0.16	[3]
9	N ₂ + R12 - R22	0.387	0.629	0.30–0.50	[3]
10	Ar + R12 - R22	0.428	0.574	0.29–0.49	[3]
11	H ₂ + R12 - Ar	0.031	0.319	0.07	[5]

* Экспериментальные данные авторов.

сти смеси приведено на рис. 4, *a, b* из которого видно, что линейные распределения концентраций компонентов для системы $0.55\text{CH}_4 + 0.45\text{Ar} - \text{N}_2$ приводят к линейному распределению плотности.

Для второй системы коэффициенты D_{12} и D_{23} существенно различаются ($38.5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ и $6.8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ соответственно). Это приводит к следующим граничным значениям концентраций тяжелого компонента в верхней колбе (1): $c_{2l}^{\min} = 0.035$, $c_{2l}^{\max} = 0.308$. Если c_{2l} выбрать из данного интервала, то получим распределения плотности смеси, показанные на рис. 3. Графики показывают, что $\nabla \rho$ изменяет знак. Опыты, проведенные на данной смеси, действительно показывают, что при $c_{2l} \geq 0.105$ неустойчивость диффузии имеет место.

В таблице приведены значения c_{2l}^{\min} , c_{2l}^{\max} и экспериментальные данные c_{2l} для различных смесей, при которых наблюдалась конвективная неустойчивость. При вычислении c_{2l}^{\min} , c_{2l}^{\max} для систем $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ -воздух, $\text{N}_2 + \text{R12-R22}$, $\text{Ar} + \text{R12-R22}$ КВД компонентов определялись в рамках строгой кинетической теории [12,13]. Во всех других случаях в формуле (13) использовались экспериментальные значения КВД. Анализ полученных концентраций показывает, что во всех опытах с аномальной неустойчивой диффузией c_{2l} находится между значениями c_{2l}^{\min} и c_{2l}^{\max} . Это подтверждает корректность теоретической модели.

4. Таким образом, разработана теоретическая модель устойчивого квазистационарного смешения трех газов в системе двух колб, соединенных капилляром, которая позволяет определить распределение плотности по длине канала.

Показано, что при плотности смеси в верхней колбе ρ_I , меньшей плотности в нижней ρ_{II} , в канале имеет место инверсия градиента плотности за счет нелинейного распределения концентрации тяжелого компонента в эффекте диффузионного "затвора". Установлен диапазон

концентраций тяжелого компонента в верхней колбе, при котором такая инверсия имеет место. Сравнение этого диапазона с экспериментально определенным интервалом концентраций c_{2l} , соответствующих неустойчивой диффузии, по-видимому, вызываемой инверсией градиента плотности, показывает их хорошее согласие.

Список литературы

- [1] Герцуни Г.З., Жуховицкий Е.М. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М.: Наука, 1972. 392 с.
- [2] Джозеф Д. Устойчивость движений жидкости. М.: Мир, 1981. 638 с.
- [3] Miller L., Spurling T.H., Mason E.A. // Phys. Fluids. 1967. Vol. 10. N 8. P. 1806–1813.
- [4] Жаврин Ю.И., Косов Н.Д. и др. // ЖТФ. 1984. Т. 54. Вып. 5. С. 943–947.
- [5] Косов В.Н., Жаврин Ю.М. // Теплофизические свойства веществ и материалов. М.: Изд-во стандартов, 1989. Вып. 28. С. 112–122.
- [6] Жаврин Ю.И., Косов В.Н. // Теплофизика и аэромеханика. 1995. Т. 2. № 2. С. 145–151.
- [7] Жаврин Ю.И., Косов В.Н. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. Вып. 10. С. 18–21.
- [8] Селезнев В.Д., Смирнов В.Г. // ЖТФ. 1981. Т. 51. Вып. 4. С. 795–800.
- [9] Суетин П.Е., Волобуев П.В. // ЖТФ. 1964. Т. 34. Вып. 6. С. 1107–1114.
- [10] Селезнев В.Д. и др. // Теплофизические свойства веществ и материалов. М.: Изд-во стандартов, 1982. Вып. 17. С. 24–43.
- [11] Косов В.Н., Жаврин Ю.И. // Диффузионный и конвективный перенос в газах и жидкостях. Алма-Ата: КазГУ, 1986. С. 16–18.
- [12] Гирифельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961. 931 с.
- [13] Арефьев К.М. Явления переноса в газе и плазме. Л.: Энергоатомиздат, 1983. 112 с.