

03;12

Исследование неустойчивого диффузионного процесса в изотермических трехкомпонентных газовых смесях в стационарных условиях

© Ю.И. Жаврин, В.Н. Косов, С.А. Красиков

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

(Поступило в Редакцию 4 апреля 1996 г. В окончательной редакции 6 октября 1998 г.)

Стационарным проточным методом в изотермических условиях исследован диффузионный перенос тройной газовой смеси гелия, фреона-12 и аргона. Эксперименты проводились при атмосферном давлении и температуре 298 К. Полученные данные сопоставлялись с вычисленными. Показано влияние конвективных потоков на массоперенос компонентов.

Введение

Экспериментальные исследования изотермической диффузии в некоторых тройных газовых смесях показали, что при определенных условиях за счет различия в диффузионных способностях компонентов происходит стратификация газовой смеси по плотности с последующим появлением в поле силы тяжести макроскопических движений, образующих четко выраженные структуры [1–3]. Процесс наложения на молекулярный перенос конвективных течений определим как диффузионно неустойчивый. Его детальное изучение [4–7] показало сложную зависимость от многих параметров и условий, но в же время позволило сформулировать физическую модель диффузионной неустойчивости (нестабильности) и дальнейшую динамику процесса следующим образом. В случае многокомпонентной диффузии за счет различия в подвижности компонентов образуются стратифицированные по плотности области. Если концентрационный градиент, приходящийся на характерную длину данной области, мал, то массоперенос происходит на микрокопическом уровне и никакого конвективного течения газовой смеси не наблюдается. Однако при воздействии на систему такими параметрами, как давление, температура, вязкость и т.п., удается осуществить уменьшение линейного размера стратифицированной области. В этом случае происходит возрастание градиентов до определенных критических значений и тогда осуществляется внезапный переход (бифуркация) к макроскопическим течениям. Дальнейшее развитие неустойчивого режима возможно лишь в случае совпадения размера "ячеек конвекции" [1] с характерным геометрическим размером диффузионного канала. Очевидно, что в этом случае традиционное исследование многокомпонентной диффузии как в экспериментальном, так и расчетно-теоретическом плане не позволяет в достаточно корректной форме оценить истинный вклад конвективных потоков при неустойчивом режиме в суммарный массоперенос. Проведенные ранее эксперименты, связанные с изучением диффузион-

ной неустойчивости, осуществлялись в замкнутых устройствах квазистационарными или нестационарными методами [1–7] и не могли исключить эффекта циркуляции газовой смеси относительно верхней и нижней частей аппаратов, что было показано на массопереносе в тройных системах с газом-разбавителем [8]. Общепринятые методы исследования как в термодинамическом [9,10], так и кинетическом [11,12] приближении позволяют с помощью теории устойчивости [13,14] определить границы применимости диффузионных представлений, что было сделано авторами (по аналогии с [13]) в линейном приближении для модели плоскостного слоя [15]. Однако получить информацию о вкладе молекулярной диффузии и конвекции в суммарный массоперенос, используя соотношения, полученные в [15], невозможно. Поэтому принципиально важным становится вопрос о поведении диффузионно неустойчивых систем в стационарных условиях, что позволяет оценить величину различных эффектов, сопутствующих массопереносу в замкнутых устройствах.

Экспериментальные результаты и методика

Для проведения экспериментов использовалась установка стационарного проточного метода [16], схема которого приведена на рис. 1. Идея метода заключается в реализации условий взаимной диффузии путем выравнивания суммарных объемных потоков газов в противоположных направлениях. Это достигалось изменением гидродинамического сопротивления одного из газов на выходе из трубопровода. Методика работы была аналогичной [16]. Исходные смеси газов из баллонов 1 через редукторы подаются на маностаты 2, заполненные дибутилфталатом, затем в буферные баллоны 3, капилляры 4 для сглаживающих пульсаций и теплообменники 5. Объемные скорости исследуемых смесей измерялись наклонными реометрами 6. В дальнейшем установившиеся потоки газов поступали в диффузион-

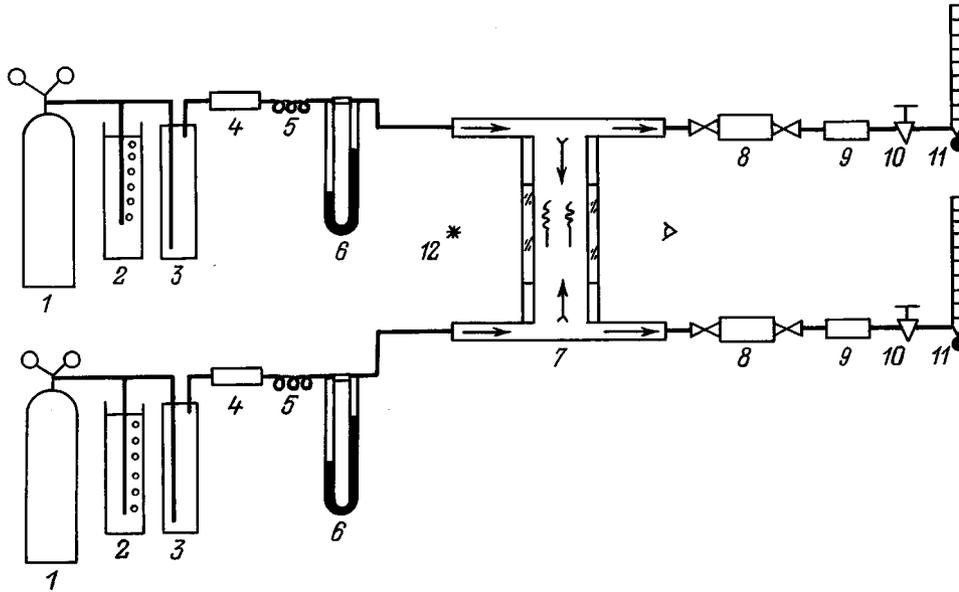


Рис. 1. Схема экспериментальной установки, реализующей стационарный метод.

ную ячейку 7, представляющую собой два щелевых канала, соединенных между диффузионной кюветой со следующими размерами: высота 7.8 см, площадь поперечного сечения 5.5×1.05 см. В средней части кюветы было сделано смотровое окно 2.0×5.0 см, в которое вклеены плоскопараллельные стекла, что позволяло наблюдать динамику неустойчивого процесса в теновом приборе 12 [17].

Смеси газов из диффузионной ячейки через емкости для отбора газов на анализ 8, капилляры 9, вентили тонкой регулировки 10 поступали в мыльно-пленочные расходомеры 11 с ценой деления 0.1 ml. Скорость движения пленки фиксировалась по секундомеру с точностью ± 0.1 s. Термостатирование необходимых узлов в установке осуществлялось с точностью $\pm 0.1^\circ$ и составляло 298.0 K при атмосферном давлении.

Установившиеся потоки исходных газовых смесей, которые поддерживались постоянными и равными по объемным расходам, поступали на верхний и нижний входы диффузионной ячейки, причем смесь газов с меньшей плотностью — на верхний вход, а с большей — на нижний. Вентильми тонкой регулировки добивались совпадения объемных скоростей газов на выходе из ячейки, что контролировалось с помощью мыльно-пленочных расходомеров. Таким образом, моделировался процесс взаимной диффузии, когда наблюдаемые объемные потоки газов в противоположных направлениях были равны. Анализ исходных смесей газов производился с помощью интерферометра ИТР-1 с погрешностью не более 0.1%, а после диффузии из пробоотборников на хроматографе Хром-4 с погрешностью в 0.3%.

Эксперименты проводились с системой гелий (He)+фреон-12(R12) — аргон (Ar). Выбор такой системы обусловлен тем, что при данных геометрических раз-

мерах диффузионной кюветы в ней проявлялся неустойчивый процесс при атмосферном давлении в широкой области концентраций фреона-12 в бинарной смеси [2,5].

В экспериментах всегда соблюдалось условие, чтобы плотность смеси (чистого газа) в верхней ячейке была меньше плотности чистого газа (смеси), находящегося в нижней. Колебания атмосферного давления в течение данного опыта не превышали 0.4% от величины 91.9 kPa, принятой за среднее значение.

На рис. 2 представлены концентрации перешедших гелия и фреона-12 в зависимости от концентрации фреона-12 в бинарной смеси (концентрация аргона равна сумме концентраций гелия и фреона-12): Δ — He, \circ — R12 (экспериментальные значения), сплошные кривые — аппроксимация экспериментальных данных. На рисунке также приведены значения концентраций (штриховая кривая — He, пунктир — R12), вычисленные с помощью уравнений Стефана-Максвелла [18] в предположении диффузии. В расчетах использовались следующие коэффициенты взаимной диффузии (КВД) пар газов при $P = 0.101$ МПа, $T = 298.0$ K: $D_{\text{He-Ar}} = 0.750$, $D_{\text{He-R12}} = 0.385$, $D_{\text{Ar-R12}} = 0.067$ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Вычисления проводились для равновесных значений молярных долей и начальных разностей концентраций компонентов, отнесенных к среднему атмосферному давлению, как и в эксперименте. Можно заметить, для устойчивого процесса свойственно монотонное изменение продиффундировавшего количества компонентов в зависимости от изменения концентрации фреона-12 в смеси. При экспериментальном исследовании, начиная с концентрации 0.04 мольных долей фреона-12 в бинарной смеси, наблюдается совершенно другая картина. Когда смесь находится сверху, а чистый газ — внизу, происходит максимальное обогащение чистого газа гелием и фреоном.

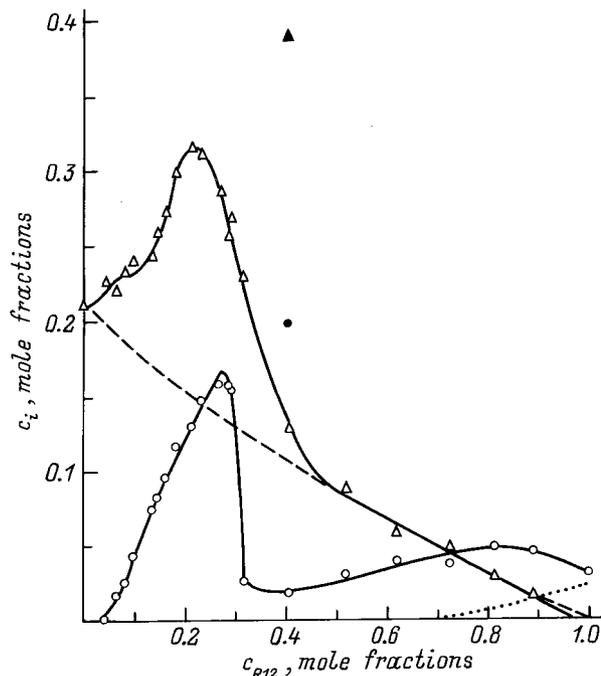


Рис. 2. Зависимость концентраций гелия и фреона-12 от состава R12 в бинарной смеси с гелием, диффундирующей в аргон при $T = 298.0\text{ K}$.

Наиболее сильное проявление неустойчивого режима приходится на системы, в которых плотность смеси равна или несколько меньше плотности чистого компонента (аргона). При противоположной ориентации системы, когда смесь протекает по нижнему каналу диффузионной ячейки, а аргон — по верхнему, влияние конвекции, обусловленной действием сил Архимеда, слабее. Визуальные исследования неустойчивого режима, проведенные по методике [17], показали наличие структурных формирований, перемещающихся по диффузионному каналу в противоположные направления. В определенных ситуациях в канале можно было наблюдать относительно неподвижные страты, которые по мере "накопления" фреона-12 преобразовывались в конвективные течения, приводя к возмущениям гидродинамического типа.

Если в системе реализуются условия гидростатической неустойчивости, что соответствует случаю, когда более тяжелая смесь, например 0.6 мольных долей гелия и 0.4 мольных долей фреона-12, расположена в верхней части канала, а более легкий газ (в данном случае аргон) — в нижней, то механизм конвекции теряет свой аномальный характер. Парциальные потоки компонентов Q_i будут подчиняться условию $Q_{\text{He}}/Q_{\text{R12}} = c_{\text{He}}/c_{\text{R12}}$, где c_i — исходное значение концентрации i -го компонента. Значки ▲, ● на рисунке иллюстрируют такую ситуацию.

Проведенные исследования позволили разделить весь концентрационный материал на следующие области: 1) при содержании фреона-12 в бинарной смеси в диапазоне $0 < c < 0.04$ мольных долей система диф-

фузионно устойчива; 2) если концентрация фреона-12 соответствует $0.04 < c < 0.50$ мольных долей, то диффузионный процесс носит неустойчивый характер независимо от ориентации газов в ячейке; 3) в интервале $0.50 < c < 1.00$ наблюдается угасание конвективного механизма диффузии легкого компонента. Об этом свидетельствует совпадение экспериментальных данных и результатов расчета для гелия. Сопоставление с фреоном-12 дает худшее согласие, что можно объяснить присутствием в таких смесях диффузионного "затвора" [19].

Интерпретация экспериментальных результатов

Из полученных результатов видно значительное влияние конвективных потоков на массоперенос в неустойчивой области в стационарных условиях. При этом данные стационарного проточного метода будут отличаться от данных, полученных в замкнутых приборах.

Рассмотрим это на переносе фреона-12, когда бинарная смесь находится сверху. Количество фреона-12, которое "провалилось" вниз, набегающим потоком аргона сносится к выходу диффузионной ячейки. Следовательно, можно утверждать, если газы перешли сверху вниз или наоборот, то обратного хода у них практически не будет. Совершенно иная картина неустойчивого процесса в замкнутых системах, например в двухколбовом диффузионном аппарате [5]. Здесь также наблюдается обогащение тяжелым компонентом нижней части аппарата, но конвективные потоки, которые переносят газы из верхней части прибора в нижнюю, выталкивают их обратно вверх, а в этой смеси может присутствовать и тяжелый компонент. Возникает так называемая циркуляция газа, которая наиболее часто проявляется при неустойчивом процессе в системах с балластным газом [8].

Границы применимости законов Фика для стационарного случая можно оценить в рамках теории устойчивости, широко применяемой в задачах тепловой конвекции [13,14]. Макроскопическое движение изотермической тройной газовой смеси описывается уравнением Навье-Стокса, которое дополняется уравнениями переноса массы компонентов [13],

$$\rho \left[\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \nabla) \mathbf{u} \right] = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{u} + \left(\frac{\eta}{3} + \xi \right) \nabla \text{div} \mathbf{u} + \rho \mathbf{g},$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{u}) = 0, \quad \rho \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} + \mathbf{u} \nabla c_i \right) = \text{div} \mathbf{j}_i,$$

$$\mathbf{j}_1 = -\rho(D_{11}^* \nabla c_1 + D_{12}^* \nabla c_2),$$

$$\mathbf{j}_2 = -\rho(D_{21}^* \nabla c_1 + D_{22}^* \nabla c_2), \quad (1)$$

где \mathbf{u} — скорость; ρ — плотность; p — давление; η и ξ — коэффициенты сдвиговой и объемной вязкости; \mathbf{g} — ускорение силы тяжести; c_i — концентрация i -го компонента; \mathbf{j}_i — плотность диффузионного потока i -го компонента;

D_{ij}^* — практические коэффициенты диффузии, которые определяются через КВД.

Уравнения (1) необходимо дополнить уравнением состояния среды

$$\rho = \rho(c_1, c_2, p), \quad T = \text{const}, \quad (2)$$

позволяющим связать термодинамические параметры в (1).

Учет малости нестационарных возмущений механического равновесия, пренебрежение квадратичными по возмущениям членами, предположение о линейном распределении концентраций, выбор масштабных единиц измерения (расстояния — характерный линейный размер полости d ; времени d^2/ν ; скорости D_{22}^*/d ; концентрации i -го компонента $A_i d$; давления $\rho_0 \nu D_{22}^*/d^2$) для плоского вертикального слоя (ось z направлена вверх и перпендикулярна плоскости, образуемой осями x и y) дает возможность переписать (1) в виде (индексы у возмущенных величин опущены)

$$\begin{aligned} P_{22} \frac{\partial c_1}{\partial t} - u &= \tau_{11} \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + \frac{A_2}{A_1} \tau_{12} \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2}, \\ P_{22} \frac{\partial c_2}{\partial t} - u &= \frac{A_1}{A_2} \tau_{21} \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2}, \\ \frac{\partial u}{\partial t} &= \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + (R_1 \tau_{11} c_1 + R_2 c_2), \end{aligned} \quad (3)$$

где $P_{ii} = \nu/D_{ii}^*$ — число Прандтля, $R_i = g\beta_i A_i d^4/\nu D_{ii}^*$ — число Рэлея, $\tau_{ij} = D_{ij}^*/D_{22}^*$, $u = u_z$,

$$\beta_i = -\frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho}{\partial c_i} \right)_{p,T},$$

$A_i \gamma = -\nabla c_{i0}$, $\nu = \eta/\rho$, γ — единичный вектор, индекс 0 относится к средним величинам.

Решение (3) искалось в виде

$$\{c_1, c_2, u\} = \{c_1^0, c_2^0, u^0\} \sin \left[(n+1) \frac{\pi}{2} x \right] \exp[-\lambda t], \quad (4)$$

где $n = 1, 3, 5, \dots$ — характерные нечетные моды возмущений.

Граничные условия предполагают исчезновение скорости и возмущений концентрации компонентов c_i на вертикальных плоскостях, ограничивающих слой газовой смеси,

$$u = c_1 = c_2 = 0, \quad x = \pm 1. \quad (5)$$

Подставляя (4) в систему уравнений (3), при учете (5) для стационарного случая получим уравнение нейтральной линии, разграничивающей области диффузии и монотонной неустойчивости,

$$\begin{aligned} \tau_{11} \left(1 - \frac{A_2}{A_1} \tau_{12} \right) R_1 + \left(\tau_{11} - \frac{A_1}{A_2} \tau_{21} \right) R_2 \\ = \left[(n+1) \frac{\pi}{2} \right]^4 \left[\tau_{11} - \tau_{12} \tau_{21} \left[(n+1) \frac{\pi}{2} \right]^2 \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

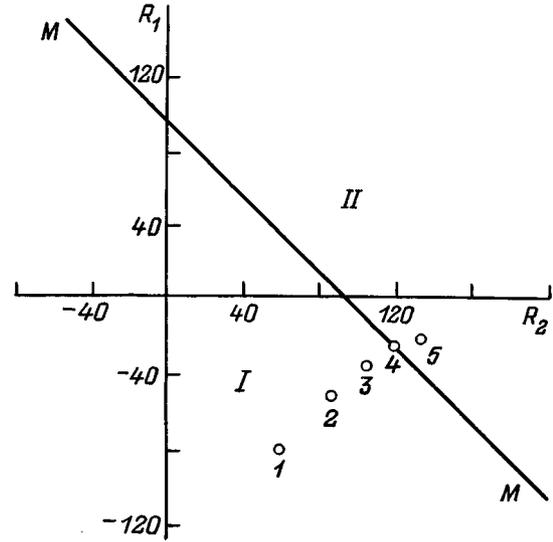


Рис. 3. Области диффузии I и диффузионной неустойчивости II: MM — нейтральная линия монотонных возмущений, \circ — экспериментальные данные.

На рис. 3 при $n = 1$ для предельного случая отсутствия "перекрестных" эффектов ($\tau_{ij} = \tau_{ji} = 0$) в координатах (R_1 — гелий, R_2 — фреон-12) представлены области молекулярного переноса I и диффузионной неустойчивости II. Точки 1–5 соответствуют системам со следующим содержанием фреона-12 в бинарной смеси: 1 — 0.05, 2 — 0.15, 3 — 0.22, 4 — 0.22, 5 — 0.25 мольных долей. В исследуемой системе при концентрации фреона-12 в бинарной смеси порядка 0.2 мольных долей осуществляется переход из состояния диффузии в область монотонной неустойчивости, что качественно согласуется с опытными данными. Расхождение между экспериментальными и вычисленными в рамках (3)–(6) результатами, по-видимому, связано с нелинейным распределением концентраций компонентов в диффузионном канале, что имеет место для систем, где КВД компонентов подчиняются условию $D_{23} \ll D_{12} \leq D_{13}$ [19]. Также отметим, что спектр критических чисел Рэлея в стационарной диффузионной задаче определяется волновыми числами (модами возмущений), характеризующими многообразие конвективных форм движения [13].

Выводы

Таким образом, проведенные исследования показывают, что при стационарном режиме можно выявить области существования конвективных течений, обусловленных действием сил Архимеда. Предполагаемая методика расчета позволяет оценить критические параметры перехода в режим концентрационной конвекции.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Фонда науки Республики Казахстан (проект № 171-96 ФН).

Список литературы

- [1] *Miller L., Mason E.A.* // Phys. Fluids. 1966. Vol. 9. N 4. P. 711–721.
- [2] *Miller L., Spurling T.H., Mason E.A.* // Phys. Fluids. 1967. Vol. 10. N 8. P. 1809–1813.
- [3] *Жаврин Ю.И., Косов Н.Д.* и др. // ЖТФ. 1984. Т. 54. Вып. 5. С. 943–947.
- [4] *Жаврин Ю.И., Косов В.Н.* и др. // ИФЖ. 1988. Т. 55. № 1. С. 92–97.
- [5] *Косов В.Н., Жаврин Ю.И.* Теплофизические свойства веществ и материалов. М.: Изд-во стандартов, 1989. Вып. 28. С. 112–122.
- [6] *Жаврин Ю.И., Косов В.Н.* // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. Вып. 10. С. 18–21.
- [7] *Жаврин Ю.И., Айткожаев А.З., Косов В.Н., Красиков С.А.* // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 6. С. 7–12.
- [8] *Айткожаев А.З., Жаврин Ю.И., Косов Н.Д.* // Изв. АН КазССР. Сер. физ.-мат. 1991. № 6. С. 88–92.
- [9] *DeGroot С., Mazur П.* Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. 456 с.
- [10] *Котоусов Л.С.* Термодиффузия — метод исследования неидеальных систем. Л.: Наука, 1973. 199 с.
- [11] *Гирифельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961. 931 с.
- [12] *Арефьев К.М.* Явления переноса в газе и плазме. Л.: Энергоатомиздат, 1983. 112 с.
- [13] *Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М.* Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М.: Наука, 1972. 392 с.
- [14] *Джозеф Д.* Устойчивость движений жидкости. М.: Мир, 1981. 638 с.
- [15] *Жаврин Ю.И., Косов В.Н.* и др. // ИФЖ. 1991. Т. 60. № 3. С. 419–425.
- [16] *Жаврин Ю.И., Косов Н.Д.* Диффузия в газах и жидкостях. Алма-Ата: КазГУ, 1974. С. 24–29.
- [17] *Косов Н.Д., Бычков А.Г., Жаврин Ю.И., Косов В.Н.* // Теплофизика и аэромеханика. 1994. Т. 1. № 1. С. 87–90.
- [18] *Жаврин Ю.И., Косов Н.Д., Новосад З.И.* Диффузия в газах и жидкостях. Алма-Ата: КазГУ, 1974. С. 12–19.
- [19] *Селезнев В.Д., Смирнов В.Г.* // ЖТФ. 1981. Т. 51. Вып. 4. С. 795–800.