

01;03

## Точное решение уравнения диффузии через капилляр для трехкомпонентной смеси

© О.Е. Александров

Уральский государственный технический университет,  
620002 Екатеринбург, Россия  
e-mail: aleks@dpt.ustu.ru

(Поступило в Редакцию 20 ноября 2000 г. В окончательной редакции 5 февраля 2001 г.)

Приведено точное решение уравнения стационарной устойчивой трехкомпонентной диффузии во всем диапазоне концентраций для замкнутой системы двух колб, соединенных капилляром. Решение позволяет рассчитать распределение концентраций компонентов вдоль капилляра и распределение плотности смеси. Показано, что при сильно различающихся коэффициентах диффузии компонентов возможно возникновение экстремума плотности смеси внутри капилляра. В частности, если в верхней колбе смесь имеет плотность ниже, чем в нижней колбе, и в целом стратификация системы устойчива, то внутри капилляра может возникнуть область с обратным градиентом плотности, неустойчивая к возникновению гравитационной конвекции.

Явление свободной конвекции в неоднородной трехкомпонентной газовой смеси в поле сил тяжести в условиях, когда плотность смеси сверху ниже, чем внизу, открыто в 1966 г. Первые работы [1–3] и последующие подробные экспериментальные исследования [4,5] показали, что конвекция характеризуется целым рядом интересных особенностей.

1) Потоки компонентов при переходе от устойчивой диффузии к конвективному режиму увеличиваются в десятки и сотни раз.

2) Интенсивность конвекции при некотором давлении ( $\sim 3$  МПа) достигает максимума, а при дальнейшем повышении давления угасает почти до 0.

3) Обнаружено аномальное разделение смеси, при котором тяжелый компонент проникает через капилляр быстрее, чем легкий.

4) Наблюдались три режима конвекции: монотонный, осциллирующий, хаотический.

5) Обнаружен возвратный кинетический фазовый переход, когда в процессе одного акта смешения трех компонентов, по мере снижения разности концентраций, в системе двух колб наблюдалась последовательная смена режимов: устойчивая диффузия  $\rightarrow$  конвекция  $\rightarrow$  устойчивая диффузия  $\rightarrow$  конвекция  $\rightarrow$  устойчивая диффузия.

С целью установления причин аномальной конвекции в [5] приведено решение стационарной системы уравнений устойчивой трехкомпонентной диффузии через капилляр для случая малой концентрации одного из компонентов. Однако это решение, примененное к случаю конечной концентрации всех компонентов смеси, дает нефизический результат — экстремум концентрации одного из компонентов внутри капилляра. В настоящей работе приведено точное решение стационарной системы уравнений устойчивой трехкомпонентной диффузии во всем диапазоне концентраций для замкнутой системы двух колб, соединенных капилляром.

Рассмотрим задачу стационарной диффузии трехкомпонентной смеси идеальных газов через длинный

( $L \gg r$ ) капилляр, где  $L$  — длина и  $R$  — радиус капилляра. Схема диффузии через капилляр показана на рис. 1. Для определенности ниже всюду будет предполагаться, что индекс  $i = 1, 2, 3$  нумерует компоненты смеси и компоненты смеси упорядочены так, чтобы  $m_1 < m_2 < m_3$ , где  $m_i$  — масса молекулы  $i$ -го компонента.

Пусть в колбах (рис. 1) поддерживаются постоянные значения концентраций компонентов смеси и давления. Устойчивая стационарная трехкомпонентная диффузия через капилляр описывается системой уравнений:

$$T = \text{const}; \quad \sum_i c_i = 1; \quad n \sum_i c_i \mathbf{u}_i = 0;$$

$$\text{div}(nc_i \mathbf{u}_i) = 0; \quad i = 1, 2;$$

$$\sum_{j=1}^3 \frac{c_i c_j}{D_{ij}} (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j) = -\text{grad}(c_i); \quad i = 1, 2; \quad (1)$$

где  $T$  — температура газа;  $n$  — числовая плотность газа, причем  $n$  изменяется вдоль капилляра из-за бароэффекта и наличия гравитации;  $c_i$  — молярная концентрация  $i$ -го компонента;  $\mathbf{u}_i$  — вектор среднечисловой скорости  $i$ -го компонента;  $D_{ij}$  — коэффициент взаимодиффузии  $i$ -го и  $j$ -го компонентов; последнее уравнение системы (1)

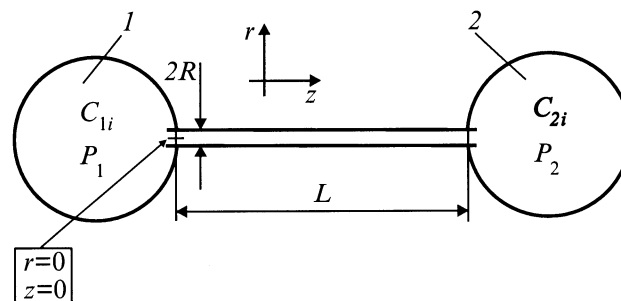


Рис. 1. Схема диффузии через капилляр. 1, 2 — колбы.

носит название уравнения Стефана–Максвелла, в системе (1) имеется 12 неизвестных ( $c_i$ ,  $u_i$ ) и 12 независимых уравнений, т.е. она является полной.

Поскольку капилляр длинный и движение газа как целого в нем нет, то поперечное распределение концентрации в нем должно быть постоянным, т.е. необходимо решить одномерную задачу диффузии. После усреднения системы (1) по сечению канала получим следующую систему уравнений (уравнение для температуры опущено):

$$\begin{aligned} \sum_i c_i &= 1; \quad n \sum_i c_i u_i = 0; \\ n c_i u_i &= \text{const}_i = j_i = \frac{J_i}{S}; \quad i = 1, 2; \\ \sum_{j=1}^3 \frac{c_i c_j}{D_{ij}} (u_i - u_j) &= -\frac{dc_i}{dz}; \quad i = 1, 2; \end{aligned} \quad (2)$$

где  $J_i$  — полный числовой поток  $i$ -го компонента через капилляр,  $S$  — площадь поперечного сечения капилляра,  $j_i = n c_i u_i$  — плотность числового потока  $i$ -го компонента.

Граничные условия для системы (2)

$$c_1(0) = C_{11}, \quad c_2(0) = C_{21}, \quad c_1(L) = C_{12}, \quad c_2(L) = C_{22}, \quad (3)$$

где  $C_{ik}$  — концентрации компонентов в колбах ( $i = 1, 2$  — номер компонента;  $k = 1, 2$  — номер колбы).

С учетом обозначений, введенных в (2), уравнения Стефана–Максвелла можно преобразовать к виду

$$\sum_{j=1}^3 \frac{1}{n D_{ij}} (c_j j_i - c_i j_j) = -\frac{dc_i}{dz}; \quad i = 1, 2. \quad (4)$$

Поскольку  $j_i = \text{const}$ , то для 2 независимых концентраций получаем с учетом  $j_3 = -(j_1 + j_2)$  систему неоднородных линейных уравнений с постоянными коэффициентами

$$\begin{aligned} \frac{dc_1}{dz} - c_1 j_2 \left( \frac{1}{D_{12}} - \frac{1}{D_{13}} \right) + c_2 j_1 \left( \frac{1}{D_{12}} - \frac{1}{D_{13}} \right) &= \frac{-j_1}{D_{13}}, \\ c_1 j_2 \left( \frac{1}{D_{12}} - \frac{1}{D_{23}} \right) + \frac{dc_2}{dz} - c_2 j_1 \left( \frac{1}{D_{12}} - \frac{1}{D_{23}} \right) &= \frac{-j_2}{D_{23}}, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $j_i$  — произвольные константы интегрирования, они должны быть определены из граничных условий.

Решение системы неоднородных линейных уравнений есть сумма частного решения неоднородной системы уравнений  $c_{Fi}$  и общего решения однородной системы уравнений  $c_{0i}$

$$c_i = c_{Fi} + c_{0i}.$$

Общее решение однородной системы может быть получено в виде

$$c_{0i} = \sum_{l=1}^2 A_{li} e^{S_l z}, \quad (6)$$

обозначив

$$\begin{aligned} \lambda &= - \left( \frac{j_1}{D_{23}} + \frac{j_2}{D_{13}} + \frac{j_3}{D_{12}} \right), \\ B &= \frac{j_1}{D_{12} D_{13}} + \frac{j_2}{D_{12} D_{23}} + \frac{j_3}{D_{13} D_{23}}, \end{aligned}$$

получим для  $S_l$

$$S_1 = 0, \quad S_2 = \lambda. \quad (7)$$

Подставив (6) и (7) в исходную систему, можно получить выражения для коэффициентов  $A_{li}$  и записать общее решение однородной системы уравнений в виде

$$\begin{aligned} c_{01}(z) &= j_1 K_1 + \left( \frac{1}{D_{12}} - \frac{1}{D_{13}} \right) K_2 e^{\lambda z}, \\ c_{02}(z) &= j_2 K_1 + \left( \frac{1}{D_{12}} - \frac{1}{D_{23}} \right) K_2 e^{\lambda z}, \end{aligned} \quad (8)$$

где  $K_i$  — константы интегрирования.

Частное решение неоднородной системы уравнений можно найти в виде линейной функции координаты  $z$

$$\begin{aligned} c_{F1}(z) &= -j_1 \frac{B}{\lambda} z, \\ c_{F2}(z) &= -j_2 \frac{B}{\lambda} z - \frac{D_{12}(1-B)}{\lambda(D_{13}-D_{12})}. \end{aligned} \quad (9)$$

Сумма частного решения неоднородной системы  $c_{Fi}$  и общего решения однородной системы  $c_{0i}$  есть общее решение неоднородной системы уравнений (5). Константы  $K_i$  и  $j_i$  — константы интегрирования и должны быть определены из граничных условий (3). Величины потоков  $j_i$  выразить через концентрации на концах каналов не удастся, значения  $K_i$  можно получить из первых двух уравнений ГУ (3)

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{1}{\lambda} \left( C_{11} \left( \frac{1}{D_{12}} - \frac{1}{D_{23}} \right) + C_{12} \left( \frac{1}{D_{12}} - \frac{1}{D_{13}} \right) \right), \\ K_1 &= \frac{1}{\lambda} (C_{11} j_2 + C_{12} j_1). \end{aligned} \quad (10)$$

Значения плотностей потоков  $j_i$  можно получить численным решением системы из двух последних уравнений ГУ (3). Полученное решение можно использовать для расчета распределения плотности смеси внутри канала

$$\rho(z) = \sum_i n \cdot m_i c_i(z), \quad (11)$$

диффузионным бароэффектом здесь пренебрегаем, как малой величиной для режима сплошной среды. Подставив в (11) явные выражения для концентраций (8), (9) и продифференцировав полученное выражение, можно

получить координату  $z_{ex}$  экстремума плотности в капилляре

$$z_{ex}\lambda = \ln\left(\frac{\rho VB}{K_2\lambda^2\left[\left(\frac{1}{D_{12}} - \frac{1}{D_{13}}\right)\Delta m_{13} - \left(\frac{1}{D_{12}} - \frac{1}{D_{23}}\right)\Delta m_{23}\right]}\right), \quad (12)$$

где  $\rho V = \sum_i m_i j_i$  — плотность потока массы из колбы с более плотной смесью в колбу с меньшей плотностью.

Существование экстремума обусловлено наличием в решении для концентрации (8) экспоненциального члена, этот член становится константой при

$$\frac{j_1}{D_{23}} + \frac{j_2}{D_{13}} + \frac{j_3}{D_{12}} = 0,$$

и в таком случае экстремум плотности отсутствует.

Для уточнения типа экстремумов можно вычислить вторую производную плотности по координате  $z$

$$\left.\frac{d^2}{dz^2}\left(\frac{\rho}{n}\right)\right|_{z=z_{ex}} = \rho V \left(\frac{j_1}{D_{12}D_{13}} + \frac{j_2}{D_{12}D_{23}} + \frac{j_3}{D_{13}D_{23}}\right). \quad (13)$$

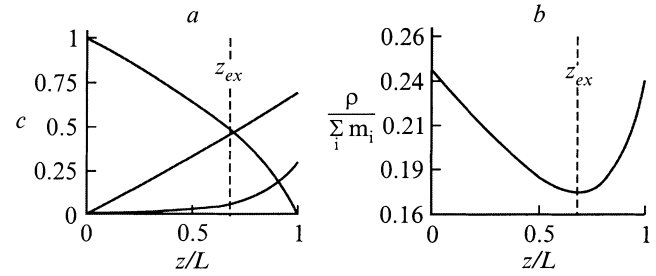
Значение второй производной в точке экстремума явно не равно нулю, т.е. это экстремум, а не перегиб. Что касается знака второй производной, то сказать о нем определенно не представляется возможным, т.е. возможен как минимум, так и максимум плотности смеси внутри канала.

Подчеркнем, что иметь экстремум может только плотность смеси, зависимость концентрации компонента от  $z$  всегда остается монотонной — убывает от колбы с большей концентрацией к колбе с меньшей концентрацией. Таким образом, графики распределения концентраций, приведенные в [5], являются неправильными.

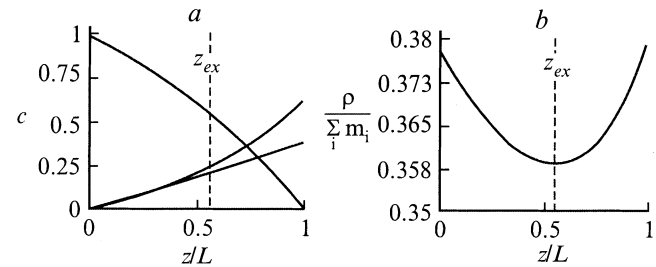
В условиях внешнего гравитационного поля (диффузия через вертикальный капилляр) возможность существования экстремума плотности смеси внутри канала может приводить к конвективной неустойчивости диффузионного процесса даже в условиях, когда сверху располагается менее плотная смесь. В [5] описаны экспериментальные исследования по конвективной неустойчивости диффузии трехкомпонентных смесей через вертикальный канал для различных газов. В работе фиксировалось нарушение устойчивости диффузии по значительному увеличению потока компонентов через канал, по сравнению с молекулярной диффузией. Приведены компоненты смеси и значения концентраций, для которых наблюдается неустойчивость.

На рис. 2–5 приведены расчеты распределения плотности внутри канала по формулам (8), (9) для некоторых смесей, использованных в эксперименте [5]. В данных смесях экспериментально зафиксировано возникновение конвекции.

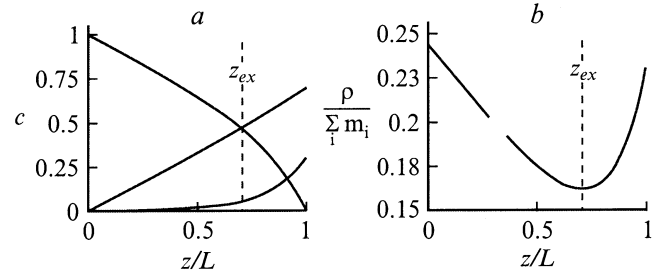
Поскольку форма распределения концентраций и плотности вдоль капилляра не зависит от длины канала  $L$ , то все расчеты приведены для единичной длины. По этой же причине может быть реализовано в опыте распределение



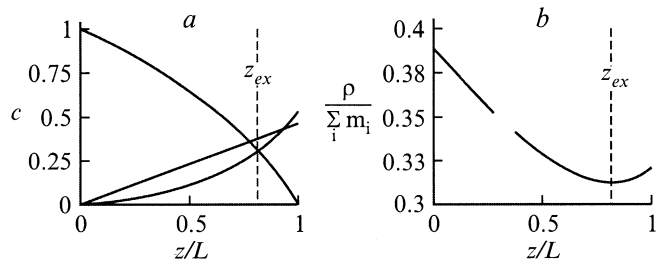
**Рис. 2.**  $\text{Ar} - 0.7\text{He} + 0.3\text{R12}$ .  $a$  — распределение концентраций вдоль канала;  $b$  — распределение плотности смеси при  $n = 1$ ;  $z_{ex}$ , рассчитана по (12)  $j_{\text{He}} = -4.238 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$ ,  $j_{\text{Ar}} = 4.247 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$ .



**Рис. 3.**  $\text{N}_2 - 0.38\text{H}_2 + 0.62\text{CO}_2$ .  $j_{\text{H}_2} = -2.512 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$ ,  $j_{\text{N}_2} = 2.896 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$ .  $a, b$  — то же, что и на рис. 2.



**Рис. 4.**  $\text{Ar} - 0.7\text{He} + 0.3\text{Фреон 12}$ .  $j_{\text{H}_2} = -4.829 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$ ,  $j_{\text{N}_2} = 4.833 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$ .  $a, b$  — то же, что и на рис. 2.



**Рис. 5.**  $\text{Ar} - 0.7\text{N}_2 + 0.3\text{CO}_2$ .  $j_{\text{He}} = -2.944 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$ ,  $j_{\text{N}_2} = 3.041 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$ .  $a, b$  — то же, что и на рис. 2.

концентраций и плотности для любого отрезка оси  $OZ$  графиков на рис. 2–5, если мы будем поддерживать в колбах соответствующие концентрации.

Все случаи нарушения устойчивости к гравитационной конвекции [5] соответствуют возникновению экстремума плотности в канале (рис. 2–5). Таким образом, можно утверждать, что гравитационная конвекция при диффузии трехкомпонентной смеси вызывается образованием минимума плотности смеси внутри капилляра. Здесь следует сделать два замечания: 1) возникновение экстремума плотности внутри канала является первопричиной конвекции, но, после того как конвекция началась, приведенные выше формулы становятся неприменимыми. Распределение плотности с экстремумом возникает вновь, если конвекция прекратится; 2) относительные изменения плотности ( $\rho_{\min}/\rho_{\max}$ ) для газовых смесей (рис. 2–5) лежат в диапазоне 0.72–0.94. Для вертикального канала длиной в 1 м соответствующее относительное изменение плотности, обусловленное гравитацией, определяется множителем Больцмана

$$\frac{\rho_{\min}}{\rho_{\max}} = \exp\left(-\frac{mg \cdot 1 \text{ м}}{kT}\right),$$

который дает величину 0.9995 для самого тяжелого газа (фреон). Такое различие позволяет утверждать, что изменение плотности, обусловленное трехкомпонентной диффузией, доминирует и в вертикальном канале. Причем относительное изменение плотности, связанное с гравитацией, будет уменьшаться с уменьшением длины канала, а обусловленное трехкомпонентной диффузией сохраняет свою величину. Более того, поскольку в решении нигде не использовано явное выражение для распределения плотности (давления) в канале, то решение может быть преобразовано для вертикального канала простым умножением на барометрический множитель Больцмана. В общем случае показатель экспоненты множителя Больцмана будет зависеть от вертикальной координаты, но поскольку относительное изменение плотности мало, то приближенно можно использовать среднюю молекулярную массу для смеси в канале.

Само возникновение минимума плотности связано с присутствием третьего компонента в смеси и для его возникновения необходимо значительное различие в коэффициентах диффузии компонентов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-01-00879).

## Список литературы

- [1] Miller L., Mason E.A. // Phys. Fluids. 1966. Vol. 8. N 4. P. 711–721.
- [2] Miller L., Spurling T.H., Mason E.A. // Phys. Fluids. 1967. Vol. 10. N 8. P. 1809–1811.
- [3] Ивакин Б.А., Суетин П.Е., Харин Г.С. // Труды Уральского политехнического института. 1969. № 172. С. 158–159.
- [4] Жаврин Ю.И. // ЖТФ. 1984. Т. 54. Вып. 5. С. 943–947.
- [5] Косов В.Н., Селезнев В.Д. Аномальная диффузионная неустойчивость многокомпонентных изотермических газовых смесей. Алматы; Екатеринбург: Принт, 1998. 180 с.