

К. З. АЛЬЖАНОВ

# КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ В СИСТЕМАХ СРЕДНЕЧИСЛОВОЙ СКОРОСТИ И ЦЕНТРА МАСС

*(Представлена академиком А. Т. Лукьяновым)*

Стационарно-проточным методом измерены коэффициенты диффузии бинарных смесей в системах среднечисловой скорости и центра масс в широком интервале температур. Описана методика реализации систем отчета в диффузионной ячейке. Измеренные значения коэффициентов диффузии сопоставлены со строгой кинетической теорией. Экспериментально установлено, что зависимость коэффициентов диффузии от температуры описывается степенным законом. Методом наименьших квадратов определены значения константы. Коэффициенты диффузии в системе центра масс обратно пропорциональны молярной массе компонентов.

Стационарно-проточный метод, позволяющий совместить с прибором практически любую систему отчета, основан на интерпретации коэффициента взаимной диффузии газов как характеристики суммарного массопереноса – молекулярного и гидродинамического. На диффузионные потоки теплового переноса накладывается гидродинамический поток смеси определенной интенсивности. В результате должны выравниваться суммарные потоки диффундирующих газов [1, 2]:

$$\overset{\circ}{I}_1^V + \overset{\circ}{I}_2^V = 0, \quad (1)$$

но при этом будут различными потоки масс. Поэтому в данной системе отсчета на собственно диффузионный поток накладывается гидродинамический поток смеси. Общий перенос каждого компо-

нента запишется в виде I закона Фика с конвективным членом [3, 4]:

$$\begin{aligned} \overset{\circ}{I}_1^V &= D_1 S C_1 + C_1 S \overset{\circ}{V}, \\ \overset{\circ}{I}_2^V &= D_2 S C_2 + C_2 S \overset{\circ}{V}, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $D_1$ ,  $D_2$  – истинные коэффициенты диффузии (ИКД);  $C_1$ ,  $C_2$  – концентрация легкого компонента;  $S$  – сечение капилляра;  $\overset{\circ}{V}$  – скорость гидродинамического потока смеси.

Из формул (2) при условии (1) получим суммарные потоки компонентов

$$\overset{\circ}{I}_1^V = -D_{12} S \nabla C_1, \quad \overset{\circ}{I}_2^V = -D_{12} S \nabla C_2, \quad (3)$$

где  $D_{12}$  – коэффициент взаимной диффузии;  $\nabla C_1$ ,  $\nabla C_2$  – градиенты концентрации диффундирующих газов.

Считая, что в достаточно длинном узком капилляре имеет место линейное распределение концентрации, диффузионные потоки можно записать в виде

$$\dot{P}_1 = -D_{12}S \frac{\Delta C_1}{L}, \quad \dot{P}_2 = -D_{12}S \frac{\Delta C_2}{L}, \quad (4)$$

где  $L$  – длина капилляра;  $\Delta C_1, \Delta C_2$  – разность относительной концентрации первого и второго газа на концах капилляра.

В диффузионной ячейке стационарного метода [5,6] условие (1) выполняется в том случае, когда становятся одинаковыми концентрации продиффундировавших газов  $C_1^o = C_2^l$ . При выполнении эксперимента исследуемые газы подаются в щелевые трубопроводы с одинаковыми скоростями  $V_1 = V_2 = V$ .

В эксперименте коэффициент взаимной диффузии (КВД) определяется согласно [7, 8]:

$$D_{12} = \frac{LCV}{S(1-C)}, \quad (5)$$

а в строгой кинетической теории согласно [3]:

$$[D_{12}]_1 = 26,28 \times 10^4 \frac{\sqrt{T^3(M_1 + M_2)/2M_1M_2}}{P\sigma_{12}^2\Omega_{12}^{(1,1)*}(T_{12}^*)}, \quad (6)$$

где  $P$  – давление, атм;  $T$  – температура опыта;  $T_{12}^* = \frac{kT}{\varepsilon_{12}}$  – приведенная температура;  $M_1, M_2$  – молярные массы компонентов 1 и 2;  $\Omega_{12}^{(1,1)*}$  – интеграл столкновений, который учитывает динамику взаимодействия молекул;  $\sigma_{12}, \varepsilon_{12}/k$  – параметры потенциальной энергии молекул, характеризующие взаимодействие молекул сорта 1 и 2,  $\text{A}^\circ$  и К соответственно.

В теоретических исследованиях применяется система отчета, связанная с центром масс. Однако коэффициенты диффузии бинарных смесей в данной системе отчета не исследовались. Как показано в работах [7–9], концентрации первого  $C_1^o$  и второго  $C_2^l$  газа на выходе из щелевого трубопровода определяются в виде

$$C_1^o = \frac{I_1}{V + \left(\frac{r}{I_1} - \frac{r}{I_2}\right)}; \quad C_2^l = \frac{I_2}{V - \left(\frac{r}{I_1} - \frac{r}{I_2}\right)}. \quad (7)$$

При реализации системы центра масс в диффузионной ячейке потоки масс компонентов будут равны. Из равенства потоков найдем условия осу-

ществления системы центра масс в диффузионной ячейке [10]:

$$\frac{C_1^o(1-2C_2^l)}{C_2^l(1-2C_1^o)} = \frac{\rho_2}{\rho_1} = K. \quad (8)$$

Расчетные формулы для коэффициентов диффузии в системе центра масс определяются исходя из [5]:

$$\bar{D}_1^m = \frac{2I_1^m L}{S[2-(C_1^o + C_2^l)]\rho_1},$$

$$\bar{D}_2^m = \frac{2I_2^m L}{S[2-(C_1^o + C_2^l)]\rho_2}. \quad (9)$$

Коэффициенты диффузии в системе центра масс связаны с коэффициентами взаимной диффузии локальными выражениями [10]:

$$D_1^m = \frac{m_2 D_{12}}{m_1 c_1 + m_2 c_2}, \quad D_2^m = \frac{m_1 D_{12}}{m_1 c_1 + m_2 c_2}. \quad (10)$$

На опыте измеряется усредненное по концентрации значение коэффициента диффузии. Поэтому для сравнения измеренных коэффициентов в системе центра масс с вычисленными необходимо получить соответствующую интегральную формулу [5, 10]:

$$\bar{D}_1^m = \frac{1}{C_1^L - C_1^o} \int_{C_1^o}^{C_1^L} D_1(C_1) dC_1 =$$

$$= \frac{m_2 D_{12}}{(C_1^L - C_1^o)(m_1 - m_2)} \ln \frac{(m_1 - m_2)C_1^L + m_2}{(m_1 - m_2)C_1^o + m_2}. \quad (11)$$

Для второго компонента получается аналогично:

$$\bar{D}_2^m = \frac{1}{C_2^L - C_2^o} \int_{C_2^o}^{C_2^L} D_2(C_2) dC_2 =$$

$$= \frac{m_1 D_{12}}{(C_2^L - C_2^o)(m_2 - m_1)} \ln \frac{(m_2 - m_1)C_2^L + m_1}{(m_2 - m_1)C_2^o + m_1}. \quad (12)$$

Для установления связи, определяемой формулой (10) измерены коэффициенты диффузии бинарных смесей  $\text{He}-\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2-\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2-\text{Ar}$  в системе среднечисловой скорости и  $\text{H}_2-\text{CO}_2$ ,  $\text{He}-\text{Ar}$ ,  $\text{He}-\text{CO}_2$  в системе центра масс в широком интервале температур. В табл. 1 приведены сравнения измеренных значений коэффициентов взаимной диффузии (КВД) с эмпирическими потенциалами взаимодействия молекул [см. формулу (6)]. В первой колонке таблицы дана температура опыта, во второй – значения относительных концентраций, в третьей – измеренные значения коэффициентов взаимной диффузии, приведенные к атмосферному давлению, в четвертой, пятой, шестой, седьмой – значения КВД в различных эмпирических потенциалах взаимодействия молекул.

Таблица 1

T, K	C	$D_{12} \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{с}$				
		Эксперимент	Теория			
			твердой сферы	[6-12] Леннарда-Джонс	модели Сюзерленда	прямоуг. ямы
ГЕЛИЙ – АЗОТ						
300,2	0,0604	0,74	0,72	0,83	0,72	0,72
350,6	0,0684	0,97	0,92	1,08	0,92	0,92
402,4	0,0736	1,22	1,20	1,37	1,20	1,20
450,9	0,0782	1,49	1,50	1,64	1,50	1,50
501,1	0,0820	1,79	1,82	1,97	1,82	1,82
552,8	0,0864	2,10	2,20	2,29	2,20	2,20
601,1	0,0902	2,45	2,32	2,64	2,32	2,32
660,4	0,0946	2,85	2,90	3,09	2,90	2,90
702,1	0,0982	3,20	3,24	3,41	3,24	3,24
759,1	0,1020	3,64	3,60	3,88	3,60	3,60
820,6	0,1064	4,12	4,20	4,41	4,20	4,20
900,4	0,1098	4,90	4,96	5,19	4,96	4,96
940,6	0,1124	5,34	5,40	5,55	5,40	5,40
1001,8	0,1168	5,90	6,02	6,12	6,02	6,02
1050,2	0,1204	6,40	6,62	6,58	6,62	6,62
ВОДОРОД – АЗОТ						
300,9	0,0604	0,85	0,72	1,03	0,72	0,72
350,2	0,0638	1,09	1,06	1,30	1,06	1,06
400,9	0,0670	1,40	1,45	1,63	1,45	1,45
460,2	0,0698	1,70	1,72	2,05	1,72	1,72
510,8	0,0728	2,04	2,07	2,45	2,07	2,07
560,8	0,0752	2,36	2,40	2,93	2,40	2,40
620,8	0,0784	2,80	2,94	3,39	2,94	2,94
701,9	0,0816	3,42	3,50	4,12	3,50	3,50
750,8	0,0842	3,82	3,92	4,99	3,92	3,92
801,2	0,0884	4,25	4,30	5,14	4,30	4,30
859,0	0,0918	4,82	4,96	5,78	4,96	4,96
901,2	0,0948	5,20	5,30	6,26	5,30	5,30
954,3	0,0982	5,70	5,92	6,89	5,92	5,92
1005,2	0,1020	6,20	6,30	7,46	6,30	6,30
1062,9	0,1048	7,01	7,20	8,18	7,20	7,20
ВОДОРОД – АРГОН						
301,0	0,0642	0,84	0,84	1,06	0,83	0,84
350,9	0,0680	1,10	1,12	1,38	1,12	1,12
401,2	0,0712	1,40	1,46	1,72	1,46	1,46
453,4	0,0744	1,72	1,74	2,10	1,74	1,74
500,3	0,0780	2,06	2,04	2,49	2,04	2,04
560,2	0,0816	2,48	2,50	3,03	2,50	2,50
604,3	0,0845	2,82	2,86	3,40	2,86	2,86
659,0	0,0876	3,28	3,30	3,94	3,30	3,30
703,4	0,0912	2,70	3,78	4,38	3,78	3,78
759,9	0,0940	4,25	4,30	4,98	4,30	4,30
810,6	0,0978	4,70	4,78	5,57	4,78	4,78
890,3	0,1012	5,60	5,40	6,47	5,40	5,40
954,0	0,1050	6,25	6,40	7,25	6,40	6,40
1000,5	0,1086	6,68	7,01	7,85	7,01	7,01
1060,9	0,1124	7,54	7,90	8,66	7,90	7,90

проведены в области температур 293,0–366,0 К, а второго – от 295,3 до 1070,0 К.

Анализ эксперимента показал, что для всех исследованных пар газов отношения коэффициентов диффузии в системе центра масс, в пределах ошибки эксперимента, обратно пропорциональны молярным массам диффундирующих газов. Относительное отклонение экспериментальных значений коэффициентов диффузии в системе центра масс от вычисленных интегральных по формулам (11) и (12) не превышает ошибки эксперимента. При определении интегральных значений коэффициентов  $\bar{D}_1^m$  и  $\bar{D}_2^m$  не учитывалась концентрационная зависимость коэффициента взаимной диффузии.

Температурные зависимости коэффициентов диффузии в системах среднечисловой скорости и центра масс описываются степенным законом, имеющим в логарифмических координатах вид [14–16]:

$$\lg D_{12} = n \lg T - b, \quad \lg D_i^m = n \lg T - b.$$

Методом наименьших квадратов были определены значения константы степенной зависимости коэффициентов взаимной диффузии и центра масс (табл. 2).

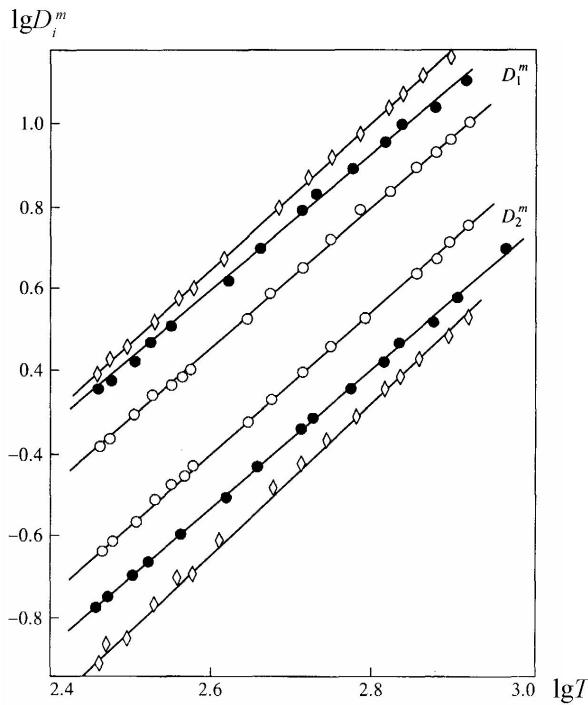
№ п/п	Система	$\lg D_{12} = n \lg T - b$		$\lg D_1^m = n \lg T - b$		$\lg D_2^m = n \lg T - b$		Таблица 2
		n	b	n	b	n	b	
1	He–N <sub>2</sub>	1,72	4,40					
2	H <sub>2</sub> –N <sub>2</sub>	1,64	4,14					
3	H <sub>2</sub> –Ar	1,73	4,37					
4	H <sub>2</sub> –CO <sub>2</sub>			1,80	4,08	1,80	5,40	
5	He–Ar			1,73	3,96	1,73	4,98	
6	He–CO <sub>2</sub>			1,75	4,08	1,79	5,40	

## ЛИТЕРАТУРА

Экспериментальные значения КВД удовлетворительно соответствуют потенциалам: твердой сферы, модели Сюзерленда и прямоугольной ямы, но не соответствуют потенциалу [6–12] Леннарда–Джонса.

Результаты исследования коэффициентов диффузии в системе центра масс приведены на рисунке.

Для исследования диффузии при повышенных температурах диффузационная ячейка была помещена в специально изготовленную электропечь [11–13]. Печь выходит на стационарный режим в течение 2–3 ч. Для того чтобы исследуемые газы принимали температуру опыта, они поступали в диффузционную ячейку через медный змеевик. Отдельные узлы экспериментальной установки соединены резиновыми трубками, внутренняя поверхность которых смазана силиконовым маслом для исключения поглощения исследуемых газов резиной. Приведение объемной скорости исследуемых газов  $V$  к температуре опыта осуществлялось по уравнению состояния идеального газа. Учитывалось также линейное расширение капилляров. Измерения проводились на двух наборах капилляров, отличающихся друг от друга суммарной площадью и методикой их изготовления, с помощью первого измерения были



Температурная зависимость коэффициентов диффузии в системе центра масс.

Линия – теория, точки – эксперимент  
 ○ – H<sub>2</sub>–CO<sub>2</sub>, ● – He–Ar, ◇ – He–CO<sub>2</sub>

1. Косов Н.Д. Элементарная кинетическая теория диффузии в газах // ИЖД. 1982. Т. 42, № 2. С. 266–279.

2. Косов Н.Д. К определению коэффициента диффузии газов в различных системах отсчета // Изв. АН КазССР. Сер. физ-мат. 1970. № 6. С. 15–23.

3. Курлапов Л.И. Кинетическая теория необратимых процессов в газах. Алматы, 2000. 300 с.

4. Альжанов К.З. Коэффициенты взаимной диффузии бинарных смесей с близкими молярными массами и эффективными диаметрами молекул // Докл. МН-АН РК. 1997. № 5. С. 40–45.

5. Alshanov K.Z. Diffusion coefficients in various frames of reference // Russian Journal of Engineering Thermo-physics. 1996. V. 6, N 4. P. 383–400.

6. Альжанов К.З. Исследование диффузионного скольжения бинарных смесей методом бароэффекта // Вестн. МОН РК, НАН РК. 2001. № 2. С. 3–8.

7. Alshanov K.Z. The diffusion barometric effect for a binary mixture in a parallel-plane slot // Thermophysics and Aerome-

chanics. 1998. V. 5, N 3. P. 367-371.

8. Альжанов К.З. Температурная зависимость диффузионного бароэффекта бинарных смесей  $H_2$ - $Ar_2$ ,  $H_2$ - $CO_2$ ,  $He$ - $N_2$  // Вестн. МН и ВО РК. 1999. № 5. С. 28-35.

9. Альжанов К.З. Исследование диффузионного бароэффекта бинарных смесей в широком интервале температур // IV Международная теплофизическая школа 24-28 сент. 2001 г. Тамбов, 2001. С. 51-52.

10. Альжанов К.З., Курлапов Л.И. Бароэффект при диффузии газов в характеристической системе средней массовой скорости // Докл. МН-АН РК. 1998. № 1. С. 9-13.

11. Альжанов К.З. Истинные коэффициенты диффузии некоторых пар газов // ИФЖ. 1998. Вып. 4, т. 71. С. 710-717.

12. Альжанов К.З., Мусенов К.К. Температурная зависимость истинных коэффициентов диффузии бинарных смесей с близкими молярными массами и эффективными диаметрами молекул // Международ. конф. "Проблемы промышленной теплофизики" НАН Украины. 2001. Т. 23, № 1-2. С. 122-125.

13. Альжанов К.З., Мусенов К.К. Коэффициенты самодиффузии газов // Докл. НАН РК. 2003. № 1. С. 32-38.

14. Альжанов К.З. Коэффициенты диффузии бинарных смесей в среднемпульсной системе отсчета // Вестн. КазНУ. Сер.

физ. 2003. №1(14). С. 55-61.

15. Альжанов К.З. Исследование диффузионного бароэффекта бинарных смесей // Промышленная теплотехника. 2003. Т. 25, № 4. С. 282-284.

16. Альжанов К.З. Истинные коэффициенты диффузии бинарных смесей  $H_2$ - $Ar_2$ ,  $H_2$ - $CO_2$ ,  $He$ - $N_2$  в широком интервале температур // Докл. МН-АН РК. 2001. № 4. С. 23-32.

### Резюме

Стационарлы ағын әдісімен газ қоспаларының диффузия коэффициенттері орташа сандық және центр масс санақ жүйелерінде жоғарғы температурада зерттелді. Сандақ жүйелерінің диффузиялық ұяшықта алыну әдістемесі көрсетілді. Диффузия коэффициенттерінің эксперименталды мәндері кинетикалық теориямен тексерілді.

### Summary

On the trial type permanently – flowing method the diffusion coefficients of binary mixes in systems of number average speed and center of mass in broad temperature range are gauged. A technique of implementation of systems of the report in a diffusive cell are adduced. The measured values of diffusion coefficients are compared to the stringent kinetic theory.

Карагандинский государственный  
университет им. Е. А. Букетова,  
г. Караганда

Поступила 2.06.05г.