

УДК 532.6

ТОЧНОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ДИФФУЗИИ ЧЕРЕЗ КАПИЛЛЯР ДЛЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ

О. Е. Александров

Уральский государственный технический университет, 620002 Екатеринбург

Приведено точное решение стационарной системы уравнений устойчивой трехкомпонентной диффузии во всем диапазоне концентраций для длинного капилляра в условиях регулируемого перепада давления на капилляре. Решение позволяет рассчитать распределение концентраций компонентов и плотности смеси вдоль капилляра. Показано, что при сильно различающихся коэффициентах диффузии возможно возникновение экстремума плотности смеси внутри капилляра. В частности, если в верхней колбе смесь имеет плотность, меньшую, чем в нижней колбе, и в целом стратификация системы устойчива, то внутри капилляра может возникнуть область с обратным градиентом плотности, неустойчивая к гравитационной конвекции. Сравнение с результатами эксперимента показало, что все случаи нарушения устойчивости к гравитационной конвекции соответствуют возникновению экстремума плотности смеси в канале при стационарной диффузии.

Явление свободной конвекции в неоднородной трехкомпонентной газовой смеси в поле силы тяжести в условиях, когда плотность смеси в верхней колбе меньше, чем в нижней, открыто в 1966 г. Работы [1–3] и последующие подробные экспериментальные исследования [4, 5] показали, что конвекция имеет ряд интересных особенностей.

С целью установления причин аномальной конвекции в [4] предпринята попытка решить систему уравнений стационарной 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 системы уравнений стационарной трехкомпонентной диффузии во всем диапазоне концентраций для длинного капилляра в условиях регулируемого перепада давления в капилляре, т. е. при наличии гидродинамического потока смеси через капилляр.

Рассмотрим задачу стационарной диффузии трехкомпонентной смеси идеальных газов через длинный ($L \gg R$) капилляр (L, R — длина и радиус капилляра). Схема диффузии через капилляр приведена на рис. 1.

Ниже предполагается, что индекс $i = 1, 2, 3$ соответствует номеру компонента смеси (компоненты смеси упорядочены так, что $m_1 < m_2 < m_3$, где m_i — масса молекулы i -го компонента).

Пусть в колбах (см. рис. 1) поддерживаются постоянные концентрация и давление. Устойчивая стационарная трехкомпонентная диффузия через капилляр описывается системой уравнений

$$P_1 = \text{const}, \quad P_2 = \text{const}, \quad T = \text{const},$$

$$\sum_i c_i = 1, \quad \text{div}(nc_i \mathbf{u}_i) = 0, \quad i = 1, 2, \quad \sum_{j=1}^3 \frac{c_i c_j}{D_{ij}} (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j) = -\text{grad}(c_i), \quad i = 1, 2, \quad (1)$$

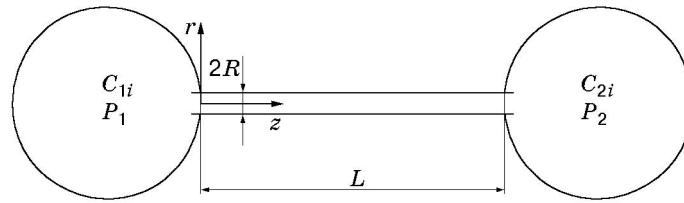


Рис. 1. Схема диффузии газовой смеси через капилляр

где P — давление газа; T — температура газа; n — числовая плотность газа, причем n изменяется вдоль капилляра из-за разности давлений и гравитации; c_i — молярная концентрация i -го компонента; u_i — вектор среднечисловой скорости i -го компонента; D_{ij} — коэффициент взаимодиффузии i -го и j -го компонентов. Последнее уравнение системы (1) — уравнение Стефана — Максвелла.

Наличие перепада давления приводит к возникновению ненулевого среднечислового потока молекул через капилляр. Для замкнутой системы колб среднечисловой поток молекул равен нулю, хотя перепад давления при этом не равен нулю из-за бародиффузионного эффекта. Точнее говоря, среднечисловой поток молекул возникает, когда перепад давления в канале отличен от бародиффузионного. Рассмотрим случай малого перепада давления, т. е. медленного течения газа. При больших перепадах давления возникают трудности в постановке граничных условий для диффузии, поскольку необходимо решение для поля концентраций в окрестности концов капилляра, но вид решения остается тем же и для ламинарных течений.

Поскольку капилляр длинный и тонкий, а течение медленное, поперечным распределением концентрации и скорости в нем пренебрегаем, т. е. считаем систему одномерной. После осреднения системы (1) по сечению канала получим следующую систему уравнений (уравнение для температуры опущено как тривиальное):

$$\sum_i c_i = 1, \quad n \sum_i c_i u_i = j = \frac{J}{S}, \quad n c_i u_i = j_i = \frac{J_i}{S} = \gamma_i, \quad i = 1, 2, \quad (2)$$

$$\sum_{j=1}^3 \frac{c_i c_j}{D_{ij}} (u_i - u_j) = -\frac{dc_i}{dz}, \quad i = 1, 2,$$

где J — полный числовой поток через капилляр; J_i — полный числовой поток i -го компонента через капилляр; S — площадь поперечного сечения капилляра; j , j_i — плотности числового потока и i -го компонента соответственно; γ_i — постоянная.

Следует отметить, что задачу о связи потока J и перепада давлений ΔP мы не решаем, ограничиваясь утверждением о постоянстве J вдоль канала. Значение J должно быть найдено из решения гидродинамической задачи.

Граничные условия для системы (2) имеют вид

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

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

С учетом обозначений, использованных в (2), уравнения Стефана — Максвелла можно преобразовать к виду

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

Поскольку $j_i = \text{const}$ и $c_3 = 1 - c_1 - c_2$, для двух независимых концентраций (решение достаточно просто распространяется на случай N -компонентной смеси) получаем замкнутую систему двух неоднородных линейных уравнений с постоянными коэффициентами.

Введем следующие обозначения: $\varphi_i = j_i/j$ — безразмерный поток, $\zeta = jz/(nD_{12})$ — безразмерная координата, $\delta_{i3} = D_{i3}/D_{12}$ ($i = 1, 2$) — безразмерные коэффициенты диффузии ($\delta_{12} = 1$). Тогда

$$\sum_{j=1}^3 \frac{1}{\delta_{ij}} (c_j \varphi_i - c_i \varphi_j) = -\frac{dc_i}{d\zeta}, \quad i = 1, 2, \quad \sum_{i=1}^3 \varphi_i = 1. \quad (4)$$

Выразив в (4) c_3 и φ_3 через c_i и φ_i ($i = 1, 2$), получим уравнения

$$\begin{aligned} c_2 j_1 \left(\frac{1}{\delta_{12}} - \frac{1}{\delta_{13}} \right) - c_1 \left(\frac{\varphi_2}{\delta_{12}} - \frac{1 - \varphi_2}{\delta_{13}} \right) + \frac{dc_1}{d\zeta} &= -\frac{\varphi_1}{\delta_{13}}, \\ c_1 j_2 \left(\frac{1}{\delta_{12}} - \frac{1}{\delta_{23}} \right) - c_2 \left(\frac{\varphi_1}{\delta_{12}} - \frac{1 - \varphi_1}{\delta_{23}} \right) + \frac{dc_2}{d\zeta} &= -\frac{\varphi_2}{\delta_{23}}, \end{aligned} \quad (5)$$

где φ_i — произвольные константы интегрирования, определяемые из граничных условий. Именно неизменность потока компонента через сечение канала делает данную задачу разрешимой точно без дополнительных предположений о малости концентрации одного из компонентов [4].

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

Обозначив

$$A = \frac{1 - \varphi_1}{\delta_{23}} + \frac{1 - \varphi_2}{\delta_{13}} + \frac{1 - \varphi_3}{\delta_{12}}, \quad B = \frac{\varphi_1}{\delta_{12}\delta_{13}} + \frac{\varphi_2}{\delta_{12}\delta_{23}} + \frac{\varphi_3}{\delta_{13}\delta_{23}},$$

можно выразить c_2 через c_1 из первого уравнения системы (7) и получить для c_1 уравнение

$$\frac{d^2 c_1}{d\zeta^2} - A \frac{dc_1}{d\zeta} + B c_1 = B \varphi_1.$$

Общее решение однородной системы (5) имеет вид

$$c_{0i} = \sum_{k=1}^2 X_{ki} \exp(\lambda_k \zeta), \quad (6)$$

частное решение неоднородной системы (5) — $c_{Fi} = \varphi_i$. Константы λ_k в показателе экспоненты (6) вычисляются по формуле

$$\lambda_k = (A + (-1)^k \sqrt{A^2 - 4B})/2, \quad k = 1, 2.$$

Введя дополнительные обозначения

$$K_i = \frac{1 - \delta_{13}\lambda_i}{\delta_{13} - 1} + \varphi_2, \quad x_1 = \frac{K_2 C_{11} - C_{12} + \varphi_2 - K_2 \varphi_1}{K_2 - K_1}, \quad x_2 = \frac{K_1 C_{11} - C_{12} + \varphi_2 - K_1 \varphi_1}{K_1 - K_2},$$

где учтены явно граничные условия (3) при $z = 0$, окончательно получим

$$c_1(\zeta) = \varphi_1 + x_1 \exp(\lambda_1 \zeta) + x_2 \exp(\lambda_2 \zeta), \quad c_2(\zeta) = \varphi_2 + K_1 x_1 \exp(\lambda_1 \zeta) + K_2 x_2 \exp(\lambda_2 \zeta). \quad (7)$$

Выразить явно константы φ_i из граничных условий (3) при $z = L$ нельзя, но можно определить φ_i численным расчетом для заданных концентраций C_{2i} .

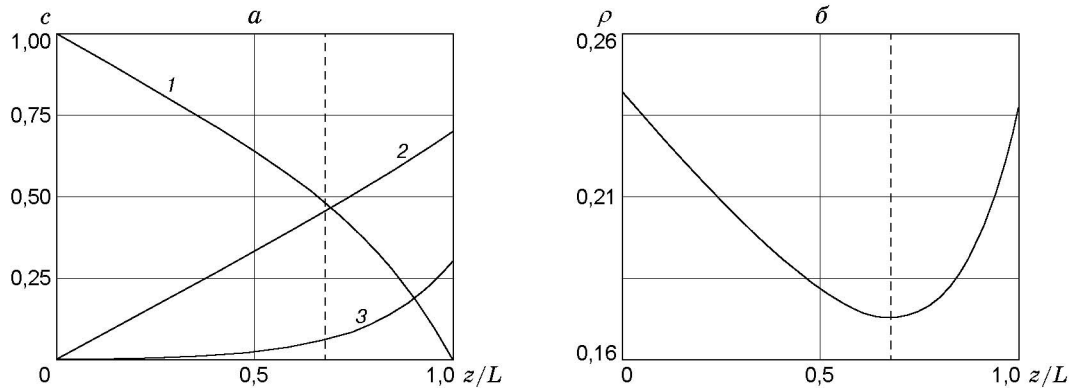


Рис. 2. Распределения концентрации (а) и плотности (б) для смеси 30 % R12 + 70 % He — Ar при $j = 0$ ($C_{Ar,1} = 1$; $C_{He,2} = 0,7$; $C_{R12,2} = 0,3$; $m_{Ar} = 0,0399$ кг/моль; $m_{He} = 0,004026$ кг/моль; $m_{R12} = 0,121$ кг/моль; $D_{He-Ar} = 6,39 \cdot 10^5$ м²/с; $D_{He-R12} = 3,3 \cdot 10^5$ м²/с; $D_{Ar-R12} = 0,69 \cdot 10^5$ м²/с; $j_{He} = -4,238 \cdot 10^5$ м/с; $j_{Ar} = 4,247 \cdot 10^5$ м/с):
1 — Ar; 2 — He; 3 — R12

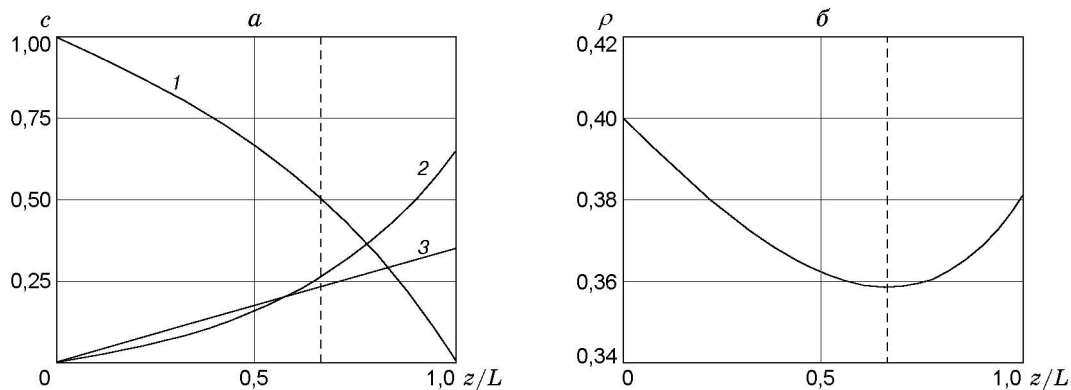


Рис. 3. Распределения концентрации (а) и плотности (б) для смеси N₂ — 35 % H₂ + 65 % Ar при $j = 0$ ($C_{N_2,1} = 1$; $C_{H_2,2} = 0,35$; $C_{Ar,2} = 0,65$; $m_{N_2} = 0,028$ кг/моль; $m_{H_2} = 0,0020158$ кг/моль; $m_{Ar} = 0,0399$ кг/моль; $D_{H_2-N_2} = 6,89 \cdot 10^5$ м²/с; $D_{H_2-Ar} = 7,25 \cdot 10^5$ м²/с; $D_{N_2-Ar} = 0,9 \cdot 10^5$ м²/с; $j_{H_2} = -2,436 \cdot 10^5$ м/с; $j_{N_2} = 2,594 \cdot 10^5$ м/с):
1 — N₂; 2 — Ar; 3 — H₂

Решение (7) можно использовать для расчета распределения плотности смеси внутри канала:

$$\rho(z) = \sum_i n m_i c_i(z).$$

Как следует из приведенных на рис. 2–5 зависимостей $\rho = \sum_i n m_i c_i(z) / \sum_i n m_i$ от z/L ,

при некоторых сочетаниях газов внутри канала наблюдается экстремум плотности смеси (C_i , m_i — концентрация и молекулярная масса компонентов; D_i — коэффициент диффузии компонентов при нормальных условиях; j_i — плотности потоков компонентов). На рис. 2–4 вертикальной штриховой линией показано сечение, в котором наблюдается экстремум. В условиях внешнего гравитационного поля (диффузия через вертикальный капилляр)

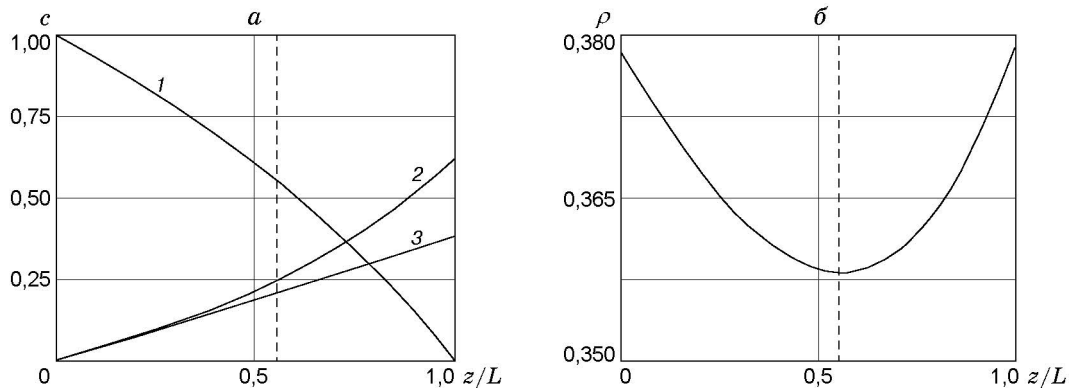


Рис. 4. Распределения концентрации (а) и плотности (б) для смеси 38 % H₂ + 62 % CO₂ — N₂ при $j = 0$ ($C_{H_2,1} = 0,38$; $C_{CO_2,1} = 0,62$; $C_{N_2,2} = 1$; $m_{H_2} = 0,0020158$ кг/моль; $m_{CO_2} = 0,044$ кг/моль; $m_{N_2} = 0,028$ кг/моль; $D_{H_2-N_2} = 6,89 \cdot 10^5$ м²/с; $D_{H_2-CO_2} = 5,75 \cdot 10^5$ м²/с; $D_{N_2-CO_2} = 1,29 \cdot 10^5$ м²/с; $j_{H_2} = -2,512 \cdot 10^5$ м/с; $j_{N_2} = 2,896 \cdot 10^5$ м/с):
1 — N₂; 2 — CO₂; 3 — H₂

существование экстремума плотности смеси внутри канала может приводить к конвективной неустойчивости диффузии даже в условиях, когда в верхней колбе располагается менее плотная смесь.

Для случая $j = 0$ на рис. 2–4 приведены результаты расчетов для нескольких исследованных в работе [4] смесей. Все наблюдавшиеся в работе [4] случаи нарушения устойчивости диффузии характеризуются возникновением экстремума плотности в канале. Следует отметить, что решение (7) для случая $j = 0$ дает искомое распределение концентраций только как предел при $j \rightarrow 0$. Приведенное выше решение можно модифицировать и получить явное выражение для случая $j = 0$ в более простой форме [6].

Проведены расчеты распределения концентраций и плотностей для нескольких значений плотности числового потока, результаты которых представлены на рис. 5. Из рис. 5 следует, что положением и величиной (вплоть до изменения знака) инверсии плотности в канале можно управлять, изменяя поток j .

Поскольку распределение концентраций и плотности вдоль капилляра не зависит от длины канала L , все расчеты проведены для единичной длины. По той же причине в опыте может быть реализовано распределение концентраций и плотности для любого отрезка оси Oz , если поддерживать в колбах соответствующие концентрации.

Можно утверждать, что гравитационная конвекция при диффузии трехкомпонентной смеси (неустойчивость) вызвана возникновением минимума плотности смеси внутри капилляра.

ЗАМЕЧАНИЕ 1. Возникновение экстремума плотности внутри канала вызывает конвекцию. После начала конвекции приведенные выше формулы становятся неприменимыми. Распределение плотности с экстремумом возникнет вновь, если конвекция прекратится.

ЗАМЕЧАНИЕ 2. Как следует из приведенных зависимостей, плотности ρ_{\min}/ρ_{\max} для газовых смесей изменяются в диапазоне $0,72 \div 0,94$. Для вертикального канала длиной 1 м соответствующее относительное изменение плотности, обусловленное гравитацией, определяется множителем Больцмана: $\rho_{\min}/\rho_{\max} = \exp(-mg/(kT))$ (в числителе экспоненты опущена размерная величина, равная 1 м). Для самого тяжелого газа (фреон R12) значение этого отношения равно 0,9995. Такое различие значений относительного изменения плотности позволяет утверждать, что изменение плотности, обусловленное трех-

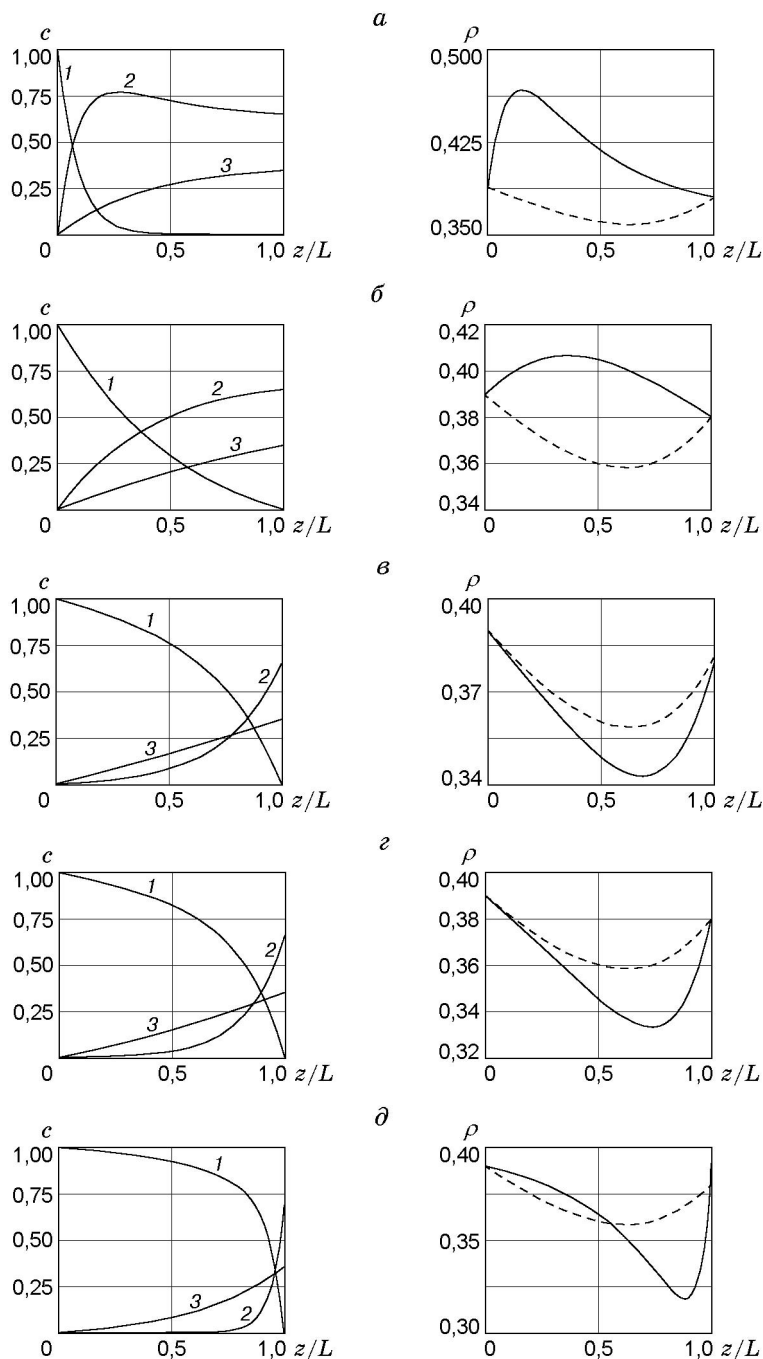


Рис. 5. Влияние плотности гидродинамического потока смеси N_2 — 35 % He + 65 % Ar на распределение концентрации и плотности ($C_{N_2,1} = 1$; $C_{He,2} = 0,35$; $C_{Ar,2} = 0,65$; $m_{He} = 0,004026$ кг/моль; $m_{N_2} = 0,028$ кг/моль; $m_{Ar} = 0,0399$ кг/моль; $D_{He-N_2} = 6,26 \cdot 10^5$ м²/с; $D_{He-Ar} = 6,39 \cdot 10^5$ м²/с; $D_{N_2-Ar} = 0,9 \cdot 10^5$ м²/с; при $j = 0$ $j_{He} = -2,2 \cdot 10^5$ м/с; $j_{N_2} = 2,391 \cdot 10^5$ м/с):
 1 — N_2 ; 2 — Ar; 3 — He; штриховая кривая — $j = 0$; а — $j = -16$ м/с; б — $j = -4$ м/с;
 в — $j = 2$ м/с; г — $j = 4$ м/с; д — $j = 16$ м/с

компонентной диффузией, преобладает в вертикальном канале. Относительное изменение плотности, связанное с гравитацией, уменьшается с уменьшением длины канала, а обусловленное трехкомпонентной диффузией сохраняет свое значение. Более того, поскольку в решении не использовалось явное выражение для распределения плотности (давления) в канале, оно может быть преобразовано в решение для вертикального канала простым добавлением барометрического множителя Больцмана. В общем случае показатель экспоненты множителя Больцмана зависит от вертикальной координаты, но поскольку относительное изменение плотности мало, в качестве его значения с достаточной точностью можно использовать среднюю молекулярную массу для смеси в канале.

Возникновение минимума плотности связано с присутствием третьего компонента в смеси, при этом необходимо значительное различие коэффициентов диффузии компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Miller L., Mason E. A.** Oscillating instabilities in multicomponent diffusion // *Phys. Fluids*. 1966. V. 9, N 4. P. 711–721.
2. **Miller L., Spurling T. H., Mason E. A.** Instabilities in ternary diffusion // *Phys. Fluids*. 1967. V. 10, N 8. P. 1809–1811.
3. **Ивакин Б. А., Суетин П. Е., Харин Г. С.** О неустойчивости трехкомпонентной диффузии // *Тр. Урал. политехн. ин-та*. 1969. № 172. С. 158, 159.
4. **Косов В. Н., Селезнев В. Д.** Аномальная диффузионная неустойчивость многокомпонентных изотермических газовых смесей. Алматы; Екатеринбург: Принт, 1998.
5. **Жаврин Ю. И.** Влияние давления на стабильность диффузии в некоторых трехкомпонентных смесях // *Журн. техн. физики*. 1984. Т. 54, № 5. С. 943–947.
6. **Александров О. Е.** Точное решение уравнения диффузии через капилляр для трехкомпонентной смеси // *Журн. техн. физики*. 2001. Т. 71, № 11. С. 21–24.

Поступила в редакцию 3/IX 2001 г.
