

Жаврин Ю.И.,
Искакова Я.В.,
Федоренко О.В.,
Асембаева М.К.

**О влиянии некоторых
балластных газов
на диффузию двух
компонентов водорода и азота**

Zhavrin Yu.I.,
Iskakova Ya.V.,
Fedorenko O.V.,
Asembaeva M.K.

**Research of nature of ballast gas
concentration on diffusion of
two main components hydrogen
and nitrogen**

Жаврин Ю.И.,
Искакова Я.В.,
Федоренко О.В.,
Асембаева М.К.

**Азот пен сутегі
компоненттерінің
диффузиясына кейбір
балласты газдың әсері**

Для трехкомпонентных газовых смесей (в нашем случае $H_2 + X_i - N_2 + X_i$, где X_i – балластные газы (газы – разбавители): He, Ar, CH_4 , Ne, CO_2 , Kr, D_2 , Xe) проведен расчет диффузионного процесса применительно к двухколбовому аппарату. Вычисления проводились в широком диапазоне изменения концентраций балластных газов, при $T = 298,0$ К и давлении 0,101 МПа. Рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии для начального распределения компонентов, показана их зависимость от молекулярного веса балластного газа. Также приведены данные зависимости эффективных коэффициентов диффузии от эффективного диаметра молекул газов-разбавителей. Результаты расчетов показали влияние природы газа-разбавителя и его концентрации на значения эффективных коэффициентов диффузии основных компонентов. Кроме этого, показан ход изменения концентраций некоторых газов-разбавителей с течением времени и выяснен волновой характер этой зависимости.

Ключевые слова: газы, смеси, газ-разбавитель, балластный газ, диффузия, эффективный коэффициент диффузии, концентрация, эффективный диаметр, молярная масса.

The calculation of diffusion process in the ternary system $He + X_i - Ar + X_i$ where X_i are solvent gases He, Ar, CH_4 , Ne, CO_2 , Kr, D_2 , Xe for a two-flask apparatus is performed. Calculations were carried out in the wide range of concentration change of ballast gases, at $T = 298,0$ K and pressure of 0.101 MPa. Effective diffusion coefficients for the initial distribution of components is calculated. Dependence of the effective diffusion coefficients on the molecular weight of ballast gas is shown. Dependences of the effective diffusion coefficients on the effective diameter of the diluent gases molecules are also given. The results of the calculation showed the influence of the diluent gas nature and its concentration on the values of effective diffusion coefficients of the main components. In addition, the concentration change of some diluent gases in the course of time is shown, and the wave nature of this dependence is found out.

Key words: gases, mixtures, diluent gas, ballast gas, diffusion, effective diffusion coefficient, concentration, effective diameter, molar weight.

Екіколбалық аппарат негізінде үшкомпонентті газ қоспалары диффузиясына (біздің жағдайда $H_2 + X_i - N_2 + X_i$, мұндағы X_i балласты газдар (газ-сұйылтқыштар): He, Ar, CH_4 , Ne, CO_2 , Kr, D_2 , Xe) есептеулер жүргізілді. Есептеулер қысымы 0,101 МПа және $T = 298,0$ К кезінде балласты газ концентрациясының өзгерісінің кең ауқымында жүргізілді. Бастапқы компоненттердің таралуына эффективті диффузия коэффициенттері есептелді және олардың балласты газдың молекулалық салмағынан тәуелділігі көрсетілді. Сонымен қатар газ-сұйылтқыштың молекуласының эффективтік диаметрінің эффективті диффузия коэффициенттерінен тәуелділігінің мәндері келтірілді. Есептеу нәтижелері негізгі компоненттердің эффективті диффузия коэффициенттеріне газ-сұйылтқыштардың табиғаты мен оның концентрациясына әсерін көрсетті. Сонымен қатар кейбір газ-сұйылтқыштардың концентрациясының уақыт бойынша өзгерісі және осы тәуелділіктің толқындық сипаты көрсетілді.

Түйін сөздер: газдар, қоспа, газ-сұйылтқыш (балласты газ), диффузия, эффективті диффузия коэффициенттері, концентрация, эффективтік диаметр, молярлық масса.

**О ВЛИЯНИИ
НЕКОТОРЫХ
БАЛЛАСТНЫХ ГАЗОВ
НА ДИФФУЗИЮ ДВУХ
КОМПОНЕНТОВ
ВОДОРОДА И АЗОТА****Введение**

Диффузия двух газов через газ-разбавитель может существенным образом зависеть от его природы и концентрации. В работах [1-5] на большом экспериментальном материале и результатах расчета было показано, что различные балластные газы способны либо интенсифицировать, либо замедлять или оставлять без изменения диффузию основных компонентов.

Из этого следовало, что эффективные коэффициенты диффузии (ЭКД) основных компонентов зависели не только от своих переносных свойств, но также и от свойств газа-разбавителя и подбор соответствующего балластного газа позволял управлять характером массообменного процесса, например, при химических реакциях в газовой фазе.

Процесс диффузии в газовых смесях, в которых присутствуют балластные газы, имеет ряд особенностей, отмеченных Туром [6]. Эти особенности, согласно его терминологии, получили названия: «противодиффузии» или «обратной диффузии», «диффузионного барьера» и «осмотической диффузии». «Противодиффузия» – перенос компонента в направлении его градиента, «диффузионный барьер» – отсутствие переноса компонента при отличном от нуля его градиента концентрации и «осмотическая диффузия» – перенос компонента при равном нулю его градиенте. Проявления этих явлений, легко объяснить, если представить, что наблюдаемый перенос компонентов есть результат сложения (векторного) собственно молекулярного переноса и переноса компонентов гидродинамическим потоком, возникающим в замкнутых диффузионных аппаратах из-за диффузионного бароэффекта [7]. Роль гидродинамического переноса велика [7,8], поэтому несомненный интерес представляет изучение влияния балластного газа на диффузию двух основных.

В данной статье приведены результаты вычислений [9] и проанализировано влияние различных газов-разбавителей (He, CH₄, Ne, Ar, CO₂, Kr, D₂, Xe) на диффузию двух основных водорода и азота при изменении концентрации балластных газов в широких пределах. Расчеты диффузионного процесса проводились применительно к двухколбовому аппарату для

нормального атмосферного давления и температуры 298,0 К с использованием коэффициентов взаимной диффузии (КВД) пар газов, численные значения которых брались из литературных источников [5,10]. Геометрические параметры диффузионного канала были следующими: диаметр $d = 3,3$ мм и длина $L = 70,0$ мм соответственно, а объемы верхней – $V_в$ и нижней – $V_н$ колб составляли примерно по 70 см³. Комплекс данных геометрических размеров (постоянная прибора $\beta = \frac{L}{S} \left(\frac{V_в V_н}{V_в + V_н} \right)$) был равен 2500 см². В дальнейшем эти данные использовались в расчетах, так как в среднем соответствовали размерам аппаратов в экспериментах.

Влияние природы балластного газа на диффузионный процесс

Результаты расчетов $D_{H_2}^{эф}$ и $D_{N_2}^{эф}$ для начального распределения концентраций компонен-

тов приведены в таблице 1. ЭКД балластных газов не вычислялись по следующим соображениям. По начальному распределению концентраций газа – разбавителя производить расчет нельзя, так как его градиент равен нулю, но и вычислять ЭКД балластного газа, когда он приходит в движение под действием диффузионного бароэффекта и нарушается однородность его распределения, не имеет смысла из-за малой величины возникшего градиента концентрации (по сравнению с градиентами основных компонентов). Также необходимо учитывать, что ЭКД газа-разбавителя может принимать как положительные, так и отрицательные значения.

Результаты расчетов были сопоставлены с имеющимися в литературе экспериментальными данными для некоторых систем с балластными газами: He [3], Ar [11], CO₂ [12], которые удовлетворительно согласуются между собой.

Таблица 1 – Эффективные коэффициенты диффузии водорода и азота для начального распределения компонентов в системах $H_2 + X_1 - N_2 + X_1$ (X_1 – газы-разбавители: He, D₂, CH₄, Ne, Ar, CO₂, Kr, Xe) в зависимости от концентрации балластных газов. P = 0,101 МПа, T = 298,0 К. (Молярная масса, [г/моль⁻¹] и диаметр молекулы, [10⁻⁸ см] для: H₂ – 2,016; 2,948 и N₂ – 28,02; 3,681 соответственно)

Концентрация балласт. газ, моль. доли	Эффективные коэффициенты диффузии $D_{H_2}^{эф}/D_{N_2}^{эф}$, см ² /с							
	Газы-разбавители/ их молярная масса, [г/моль ⁻¹]/диаметр молекулы, [10 ⁻⁸ см]							
	He 4,003 2,576	D ₂ 4,03 2,948	CH ₄ 16,04 3,822	Ne 20,18 2,789	Ar 39,94 3,418	CO ₂ 44,01 3,996	Kr 83,8 3,498	Xe 131,3 4,055
0	$D_{H_2-N_2} = 0,80$							
0,1	0,783 0,792	0,839 0,789	0,789 0,709	0,829 0,783	0,807 0,715	0,770 0,671	0,785 0,704	0,763 0,670
0,3	0,750 0,777	0,923 0,766	0,771 0,557	0,890 0,749	0,819 0,569	0,724 0,477	0,762 0,548	0,709 0,478
0,5	0,719 0,762	1,012 0,741	0,756 0,436	0,953 0,714	0,830 0,446	0,692 0,339	0,743 0,425	0,670 0,342
0,7	0,690 0,749	1,109 0,714	0,744 0,338	1,018 0,677	0,839 0,341	0,667 0,235	0,728 0,327	0,641 0,241
0,9	0,663 0,736	1,214 0,685	0,734 0,256	1,086 0,639	0,847 0,251	0,648 0,154	0,715 0,245	0,619 0,163

Диаметры молекул рассчитаны по результатам вязкостных измерений [10].

Из данных таблицы 1 видно, что природа балластного газа оказывает существенное влияние на диффузию двух основных – водорода и азота. Из таблицы видно, что величина ЭКД зависит от молярной массы газа-разбавителя. Казалось бы, чем больше молярная масса газа-разбавителя, тем меньше должны быть ЭКД. Действительно, ЭКД водорода и азота в смеси с углекислым

газом ниже, чем у гелия. Но из таблицы также видно, что ЭКД водорода и азота в смеси с метаном не значительно превышает ЭКД основных компонентов в смеси с аргоном, несмотря на то, что молярная масса его намного меньше. Это говорит о том, что зависимость коэффициентов диффузии только от молярной массы газа-разбавителя справедлива для первого приближения. В

общем случае она выглядит несколько сложнее, в частности, кроме масс молекул должна включать также их диаметры.

В [13] предлагается учитывать влияние природы газа-разбавителя через параметр α_{ij} , который используется при вычислении ИКД

$$\alpha_{ij} = \left(\frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2\sigma_{ii}} \right)^2 \times \left(\frac{1 - \omega_j}{1 - \omega_i} \right) \times \sqrt{\frac{m_i + m_j}{2m_j}}, \quad i, j = 1, 2, 3, \quad (1)$$

где ω_{ij} – персистенция скоростей [12]; $\omega_{ii} = 0,406$; σ_{ii} , σ_{jj} , m_i , m_j – диаметры и массы молекул сорта i и j соответственно.

Однако такой подход довольно сложный,

поэтому удобнее воспользоваться коэффициентом самодиффузии балластного газа. Данный коэффициент в случае идеального газа, обратно пропорционален квадрату диаметра и корню квадратному из массы молекул

$$D_{ii} \sim 1/\sigma_{ii}^2 \sqrt{m_i}. \quad (2)$$

В нашем случае такой подход вполне оправдан, так как изменяются только газы-разбавители, а основные компоненты – водород и азот неизменны. В таблице 2 приведены результаты вычислений, согласно которым можно проследить влияние балластных газов на интенсивность диффузии основных компонентов.

Таблица 2 – Результаты вычислений по (2) и сопоставление их со значениями ЭКД водорода и азота (см. табл. 1). Цифры в скобках (2-я строка в таблице) характеризуют рост интенсивности диффузионного процесса при использовании данных газов – разбавителей, который находит свое отражение в 3-ей строке ЭКД водорода и азота.

	He 4,003 2,576	D ₂ 4,03 2,948	CH ₄ 16,04 3,822	Ne 20,18 2,789	Ar 39,94 3,418	CO ₂ 44,01 3,996	Kr 83,8 3,498	Xe 131,3 4,055
$\frac{1}{\sigma_i^2 m_i}$	0,075 (1)	0,057 (2)	0,017 (4)	0,029 (3)	0,014 (5)	0,0094 (6)	0,0089 (7)	0,0053 (8)
$\frac{D_{H_2}^{эф}}{D_{N_2}^{эф}}$	0,783 0,792	0,839 0,789	0,789 0,709	0,829 0,783	0,807 0,715	0,770 0,671	0,785 0,704	0,763 0,670

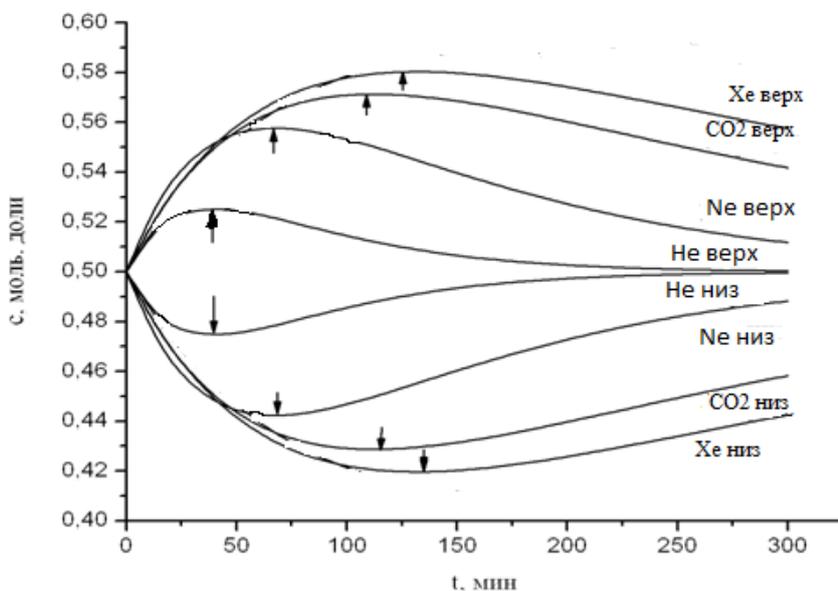


Рисунок 1 – Изменение концентраций газов-разбавителей в колбах диффузионного аппарата в процессе диффузии для систем $0,5 H_2 + 0,5 X_i - 0,5 N_2 + 0,5 X_i$, где X_i газы- разбавители: He, Ne, CO₂, Xe. Расчеты проводились при $P = 0,101$ МПа, $T = 298,0$ К. Стрелками показаны моменты наступления «диффузионного барьера» для газов- разбавителей в соответствующих системах

Из таблицы 2 видно, что, когда газами-разбавителями выступают легкие компоненты и самые тяжелые, то данные строк 2 и 3 неплохо согласуются. Для CO_2 , Кг, Хе, рассчитанные величины близки по величине друг к другу и здесь всегда есть возможность получить желаемый результат, варьируя коэффициентами взаимной диффузии и диаметрами молекул из справочной литературы.

Зависимость концентрации балластного газа от времени

Мы сочли целесообразным привести на рисунке 1 ход изменения концентраций некоторых газов-разбавителей: He, Ne, CO_2 , Хе с течением времени. Во всех исследуемых смесях для балластных газов четко фиксируются «эффекты» Тура: точка «осмотической диффузии» (на оси ординат), области «противодиффузии» (от начального момента времени до точки помеченной стрелками для каждого газа-разбавителя) и точки «диффузионного барьера» (отмечены стрелками).

Разность концентраций балластных газов в точке «диффузионного барьера» различна и составляет, например: для гелия – 0,05 мольных долей (точка достигается за 45 мин.), а для Хе – 0,16 мольных долей (достигается за 2 часа). Пройдя эту точку, молекулярный перенос будет преобладать над переносом гидродинами-

ческим потоком. Области «противодиффузии» соответствуют отрицательные значения ЭКД балластных газов. Переход в область обычной диффузии сопровождается изменением знака эффективного коэффициента. Причем при прохождении точки «диффузионного барьера» его значение будет равно нулю.

По изменению концентрации газов-разбавителей можно судить об интенсивности процессов смешения в различных смесях. Для смеси, где балластным газом является самый легкий газ – гелий, равновесные концентрации компонентов достигаются через 5 часов, а для смеси, где Хе – это происходит через 20 часов.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующее заключение. Если в диффузионном процессе используются различные газы-разбавители с отличающимися друг от друга свойствами, то это позволяет управлять характером массообмена, например, при химических реакциях. Так, разбавляя основные компоненты определенным балластным газом, можно либо интенсифицировать, либо оставить без изменения, либо замедлить диффузионный процесс.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № 3482/ГФ и ПЦФ-2015 № гос. рег. 0113РК01030)

Литература

- 1 Косов Н.Д., Жаврин Ю.И., Кулжанов Д.У. Диффузия двух газов в равной степени разбавленных третьим // ЖТФ. – 1981. – Т. 51, № 3. – С. 645-649.
- 2 Кулжанов Д. У., Жаврин Ю.И. Изменение истинных коэффициентов диффузии гелия и аргона в зависимости от концентрации газа-разбавителя // Молекулярный и молярный теплоперенос – Алма-Ата, 1981. – С. 20-22.
- 3 Жаврин Ю.И., Косов Н.Д. Эффективные коэффициенты диффузии тройной системы водород-гелий-аргон // Физика (сб. статей аспирантов и соискателей) – Алма-Ата, 1972. – Вып. 1, часть 1. – С. 112-115.
- 4 Косов Н.Д., Жаврин Ю.И., Новосад З.И. Диффузия в многокомпонентных газовых смесях // Теплофизические свойства веществ и материалов – М.: Изд-во Стандартов, 1982. – Вып. 17. – С. 86-112.
- 5 Жаврин Ю.И., Косов В.Н., Кулжанов Д.У., Поярков И.В., Асембаева М.К. Исследование влияние природы и концентрации газа-разбавителя на диффузию двух основных компонентов // Известия НАН РК, серия физ.-мат. – 2006. – № 6 (250). – С. 25-30.
- 6 Toor H.L. Diffusion in three – component gas mixture // A.I. Chem. E. Journal. – 1957. – Т. 3, No. 2. – S. 198-207.
- 7 Косов Н.Д., Новосад З.И. Определение количества газа, переносимого гидродинамическим потоком при взаимной диффузии // ЖТФ. – 1969. – Т. 39, № 3. – С. 582-586.
- 8 Косов Н.Д., Жаврин Ю.И., Новосад З.И. Описание нестационарной диффузии в многокомпонентных газовых смесях методом эффективных коэффициентов диффузии // ЖТФ. – 1975. – Т. 49, № 3. – С. 706-709.
- 9 Жаврин Ю.И., Жаврин В.Ю., Косов В.Н., Поярков И.В. Расчет многокомпонентного массопереноса в двухколбовом аппарате с применением языка программирования Delphi // Вестник КазНУ, серия физ. – 2006. – № 2 (22). – С. 72-79.
- 10 Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Наука, 1972. – 720 с.
- 11 Жаврин Ю.И., Косов Н.Д., Новосад З.И. Изучение диффузии в трехкомпонентной смеси газов гелий-аргон-азот // Физика (сб. статей аспирантов и соискателей) – Алма-Ата, 1969. – Вып. 4. – С. 50-54.
- 12 Новосад З.И., Косов Н.Д. Эффективные коэффициенты диффузии трехкомпонентных смесей гелия, аргона и углекислого газа // ЖТФ. – 1970. – Т. 40, № 11. – С. 2368-2375.
- 13 Кулажнов Д.У. Экспериментальное исследование диффузии некоторых трехкомпонентных газовых смесей в различных системах отсчета: Дис... канд. физ.-мат. наук. – Алма-Ата, 1982. – 150 с.

References

- 1 Kosov N.D., Zhavrin Yu.I., Kulzhanov D.U. Diffuziya dvukh gasov v ravnoy stepeni razbavlenykh tretim // ZhTF. – 1981. – T. 51, No. 3. – S. 645-649.
- 2 Kulzhanov D.U., Zhavrin Yu.I. Izmerenie istinnykh koeffitsientov diffuzii geliya I argona v zavisimosti ot koncentracii gaza-razbavitelya // Molekulyarnyi i molyarnyi teplomassoperenos – Alma-Ata, 1981. – S. 20-22.
- 3 Zhavrin Yu.I., Kosov N. D. Effectivnye koeffitsienty diffuzii troynoy sistemy vodorod – geliy – argon // Fizika (sb. statey aspirantov i soiskateley) – Alma-Ata, 1972. – Vyp. 1, chast 1. – S. 112-115.
- 4 Kosov N.D., Zhavrin Yu.I., Novosad Z.I. Diffuziya v mnogokomponentnykh gasovykh smesyakh // Teplofizicheskie svoystva veschestv i materialov – M.: Izd-vo Standartov, 1982. – Vyp. 17. – S. 86-112.
- 5 Zhavrin Yu.I., Kosov V.N., Kulzhanov D. U., Poyarkov I.V., Asembayeva M.K. Issledovanie vliyaniya prirody i koncentracii gaza-razbavitelya na diffuziyu dvukh osnovnykh componentov // Izvestiya NAN RK, seriya fiz.-mat. – 2006. – No. 6 (250). – S. 25-30.
- 6 Toor H.L. Diffusion in three – component gas mixture // A.I. Chem. E. Journal. – 1957. – T. 3, No. 2. – S. 198-207.
- 7 Kosov N. D., Novosad Z.I. Opredelenie kolichestva gaza, perenosimogo gidrodinamicheskim potokom pri vzaimnoy diffuzii // ZhTF. – 1969. – T. 39, No. 3. – S. 582-586.
- 8 Kosov N. D., Zhavrin Yu.I., Novosad Z.I. Opisanie nestatsionarnoy diffuzii v mnogokomponentnykh gasovykh smesyakh metodom effektivnykh koeffitsientov diffuzii // ZhFKh. – 1975. – T. 49, No. 3. – S. 706-709.
- 9 Zhavrin Yu.I., Zhavrin V.Yu., Kosov V.N., Poyarkov I.V. Raschet mnogokomponentnogo massoperenosa v dvukhkolbovom apparate s primeneniem yazyka programmirovaniya Delphi // Vestnik KazNU, seriya phys. – 2006. – No. 2 (22). – S. 72-79.
- 10 Vargaftik N.B. Spravochnik po teplofizicheskim svoystvam gazov i zhidkostey. – M.: Nauka, 1972. – 720 s.
- 11 Zhavrin Yu.I., Kosov N. D., Novosad Z.I. Izuchenie diffuzii v trekhkomponentnoy gazovoyi smesi geliy – argon – azot // Fizika (sb. statey aspirantov i soiskateley) – Alma-Ata, 1969. – Vyp. 4. – S. 50-54.
- 12 Novosad Z.I., Kosov N.D. Effektivnye koeffitsienty diffuzii trekhkomponentnykh smeseiy geliya, argona i uglekislogo gaza // ZhTF. – 1970. – T. 40, No. 11. – S. 2368-2375.
- 13 Kulzhanov D.U. Experimentalnoe issledovanie diffuzii nekotorykh trekhkomponentnykh gasovykh smeseiy v razlichnykh sistemakh otscheta: Dis ... kand. fiz.-mat. nauk. – Alma-Ata, 1982. – 150 s.