

Ю.И. Жаврин^{1*}, В.Н. Косов², О.В. Федоренко¹, М.К. Асембаева¹, В. Мукамеденкызы¹

¹НИИЭТФ, Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

²Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: zhavrin@physics.kz

Методика работы по измерению коэффициентов диффузии в газах двухколбовым методом

Аннотация. Рассмотрен двухколбовый метод по измерению коэффициентов диффузии в газах в изотермических условиях при атмосферном давлении. Данный метод является классическим квазистационарным методом, который применяется при измерении коэффициентов взаимной диффузии, самодиффузии, термодиффузии, изучении диффузионного бароэффекта в широкой области параметров (давление, температура, концентрация), а также при исследовании многокомпонентной диффузии и неустойчивости механического равновесия в многокомпонентных газовых смесях. Приведена схема установки и представлена конструкция двухколбового аппарата, а также аппарата со смотровыми окнами в колбах и в центральной части диффузионного канала, что позволяло, используя теневой прибор, визуализировать конвективные потоки, возникающие при неустойчивой диффузии. Приведена последовательность проведения эксперимента. Рассмотрено количественное определение состава газовых смесей после диффузии. Показан расчет коэффициентов диффузии и приведен анализ погрешностей при измерении концентраций интерферометром и хроматографом. Обсуждены погрешности в определении геометрических характеристик диффузионного канала и объемов верхней и нижней колб и связанная с ними так называемая “постоянная прибора”. Показано определение постоянной прибора с применением либо “абсолютного”, либо “относительного” методов. Приведен анализ суммарной погрешности коэффициентов диффузии. Показана принадлежность результатов наблюдений нормальному закону распределения при измерении коэффициентов диффузии системы водород-азот.

Ключевые слова: газы, смеси, диффузия, двухколбовый аппарат, коэффициенты диффузии, концентрация, время, эксперимент, интерферометр, хроматограф, погрешность.

Введение

Для экспериментального определения коэффициентов диффузии и изучения явлений, сопутствующих различным режимам смешения в газовых смесях широко используются: метод двухколбового прибора, метод Лошмидта и стационарный проточный метод. Анализ обычных газовых смесей после диффузии производится, как правило, с использованием интерферометров или хроматографов соответственно.

В данной статье из перечисленных выше методов измерений коэффициентов диффузии основное внимание будет отдано методу двухколбового диффузионного прибора [1,2].

Этот метод является классическим квазистационарным методом, который применяется при измерении коэффициентов взаимной диффузии (КВД), самодиффузии, термодиффузии, изучении диффузионного бароэффекта в широкой области параметров (давление, температура, концентрация), а также при исследовании многокомпонентной диффузии и термодиффузии (см., например, [3]). Однако двухколбовый метод при этом имеет и ряд недостатков. Во-первых, значительная продолжительность экспериментов (при больших давлениях может достигать нескольких суток), во-вторых, усредненностью (по сечению и по длине диффузионного пути) получаемых коэффициентов диффузии, в-третьих, необходимостью выдерживать те допущения, которые заложены при выводе расчетной формулы метода (об этих допущениях будет сказано ниже).

В этом методе рассматривается процесс диффузии газов в противоположных направлениях вдоль капилляра (диффузионного канала) площадью поперечного сечения S и длины L из одного сосуда объемом V_1 в другой объемом V_2 .

Тогда для потока компонента можно записать [1]

$$\frac{dg}{dt} = \frac{DS}{L} \cdot \Delta x_t, \quad (1)$$

а изменение разности концентраций во времени определится выражением

$$-\frac{d(\Delta x_t)}{dt} = \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) \frac{dg}{dt} \quad (2)$$

Подставив в (2) выражение dg/dt из (1) получим

$$-\frac{d(\Delta x_t)}{dt} = \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) \frac{DS}{L} \cdot \Delta x_t \quad (3)$$

Интегрируя (3), найдем выражение для коэффициента взаимной диффузии

$$D = \frac{L}{S\tau} \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right)} \cdot \ln \frac{\Delta x_0}{\Delta x_\tau}, \quad (4)$$

где Δx_0 , Δx_τ - разности концентраций (в мольных долях) между колбами аппарата в начальный и конечный моменты времени; τ - время диффузии.

При выводе формулы (4) принимают ряд допущений: о быстром наступлении квазистационарного состояния в капилляре, о мгновенном выравнивании концентраций газов в колбах прибора, объем капилляра должен быть значительно меньше объема колб, КВД не зависит от концентрации. Однако при постановке эксперимента не всегда удается соблюсти некоторые ограничения и, поэтому в расчетную формулу (4) приходится вводить поправки. Например, это относится к капилляру, геометрическая длина которого вследствие влияния диффузионного сопротивления заменяется на ее эффективное значение [4]

$$L_{\text{эф}} = L + kd, \quad (5)$$

где d - диаметр капилляра; $k = (0,745 \pm 0,012)$ - поправочный коэффициент.

Необходимо отметить, что формула (4) получена в предположении идеальности диффундирующих газов, когда естественным образом в среднем по сечению капилляра реализуется среднечисловая (среднеобъемная) система отсчета. Однако в ряде работ метод двухколбового диффузионного прибора применялся для изучения диффузии в реальных газах и смесях. В этом случае расчетную формулу (4) приходилось несколько видоизменять, вводя в нее соответствующим образом сжимаемость компонентов.

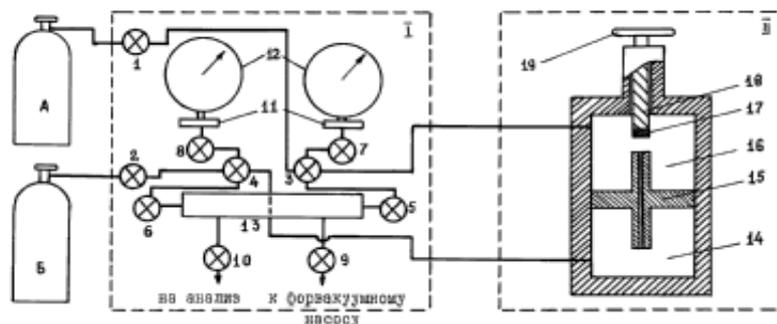
При проведении измерений в многокомпонентных газовых смесях эффективных коэффициентов диффузии (ЭКД), которые введены по аналогии с КВД первым законом Фика, и расчетная формула для ЭКД i -го компонента в n компонентной смеси будет иметь такую же запись, как (4)

$$D_i^{\text{эф}} = \frac{L}{S\tau} \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right)} \cdot \ln \frac{\Delta x_{i0}}{\Delta x_{i\tau}}, \quad (6)$$

где Δx_{i0} , $\Delta x_{i\tau}$ - разности концентраций i -го компонента на концах диффузионного капилляра в начальный момент времени и ко времени τ .

В дальнейшем все рассуждения, в основном, будут ограничены диффузионными процессами в бинарных газовых смесях.

В зависимости от параметров, при которых происходит исследование диффузии двухколбовым методом, к используемой аппаратуре предъявляют различные требования, в частности, к экспериментам при повышенных давлениях они более жесткие. Схема установки приведена на рисунке 1.



I - блок подготовки газов; II - термостат с двухколбовым аппаратом. 1 - 10 - краны; 11 - мембранные разделители; 12 - образцовые манометры; 13 - выравнивающая емкость; 14 - нижняя колба; 15 - диффузионный капилляр или блок капилляров; 16 - верхняя колба; 17 - фторопластовая таблетка; 18 - шток; 19 - вороток.

Рис. 1. Схема экспериментальной установки двухколбового метода. А, Б - баллоны с газами;

Из рисунка 1 видно, что установка состоит из двух основных частей. Первая - это блок подготовки газов, который включает в себя набор вентиля для заполнения из баллонов исходными газами колб аппарата и по окончании опыта взятия проб газов на анализ; емкости (объем ее больше или соизмерим с объемом колбы), с помощью которой выравнивают давление в колбах прибора и контролирующими давление манометрами (использовались образцовые манометры с соответствующими пределами измерений класса точности 0,4) со специально изготовленными мембранными разделителями. Мембранные разделители отсекали достаточно большой объем полости манометра от соответствующей колбы, исключая, значительную паразитную емкость.

Вторая часть установки - термостат с размещенным непосредственно в его баке диффузионным аппаратом.

Все газовые трубопроводы были выполнены капиллярными трубками из нержавеющей стали с внутренним диаметром 1 мм, что также позволяло сводить к минимуму паразитные объемы.

Диффузионный аппарат, представленный на рисунке 2, был изготовлен из нержавеющей стали марки Х18Н10Т и состоял из двух цилиндрических камер, которые соединялись либо капилляром, либо набором капилляров, либо макропористой перегородкой. Капилляр перекрывался в верхней колбе фторопластовой таблеткой расположенной в штоке, который мог перемещаться только поступательно в вертикальном направлении. Конструкция перекрывающего устройства в моменты открытия или закрытия капилляра не изменяла объемов колб аппарата. Необходимые сварочные работы были выполнены аргон-дуговой сваркой.

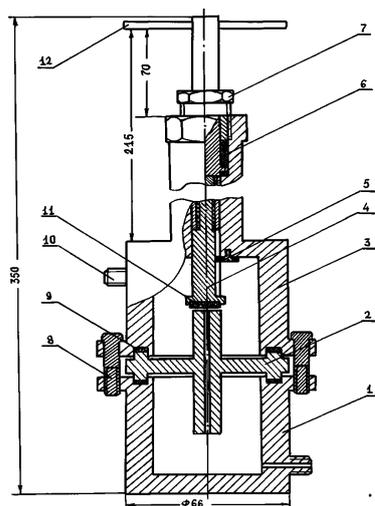


Рис. 2. Двухколбовый диффузионный аппарат. 1 - корпус нижней колбы; 2 - блок капилляров; 3 - корпус верхней колбы; 4 - шток; 5 - фиксатор; 6 - фторопластовые уплотнения; 7 - гайка; 8 - болт; 9 - фторопластовая прокладка; 10 - штуцер для подключения к газовой магистрали; 11 - фторопластовая таблетка; 12 - вороток.

В экспериментах использовались приборы с различными геометрическими характеристиками диффузионных каналов и объемов колб. Для одного из аппаратов они были следующие: объемы нижней и верхней колб - $(60,0 \pm 0,6)$ и $(62,1 \pm 0,6)$ см³ соответственно; диаметр капилляра - $(3,34 \pm 0,03)$ мм и длина - $(70,05 \pm 0,05)$ мм.

Для исследования ряда задач с использованием двухколбового прибора изготавливались специальные установки. Ниже, в качестве примера, на рисунке 3 представлен чертеж двухколбового аппарата со смотровыми окнами в колбах и в центральной части диффузионного канала, что позволяло, используя теневой прибор, визуализировать конвективные потоки, возникающие при неустойчивом диффузионном процессе при многокомпонентной диффузии [5].

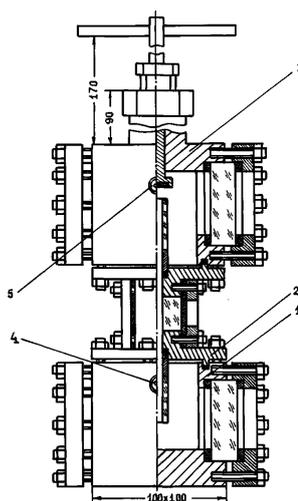


Рис. 3. Двухколбовый диффузионный аппарат со смотровыми окнами. 1,3 - нижняя и верхняя колбы; 2 - блок с диффузионным каналом; 4,5 - штуцеры.

Количественное определение состава газовых смесей

Точность диффузионных измерений в большей степени зависит от того, насколько тщательно измерены концентрации газов в исходных смесях и в смесях по окончании опыта.

Анализ бинарных смесей газов, если их показатели преломления достаточно отличались друг от друга, производился на интерферометре ИТР-1, а смесей газов, состоящих из трех компонентов и более и также некоторых бинарных смесей на хроматографе.

Измерение концентрации интерферометром

Интерферометрический метод определения концентрации в бинарных смесях удобен, точен и достаточно прост. Для этого применялся интерферометр ИТР-1 (типа Рэлея) наладка и градуировка, которого не требует каких-то специальных приспособлений, определенных навыков от обслуживающего персонала, громоздких расчетов. Для градуировки интерферометра по методу, предложенному в работе [6] необходимо иметь точный манометр (в нашем случае использовался манометр-барометр МБП с ценой деления 0,05 Па) и газ желательно без существенной доли посторонних примесей (нами применялся аргон чистый марки А).

Считая газ идеальным, а его преломляющее усилие пропорциональным плотности можно показать, что

$$\beta = \beta_0 \frac{\rho_0}{T} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (7)$$

где $\beta_0 = (n - 1) \cdot 10^{-6}$ - преломляющее усилие газа при $T_0 = 273$ К и $P_0 = 0,101$ МПа; T , P - температура и давление при анализе.

Градуировались пятидесяти и стосантиметровые газовые кюветы интерферометра, так как в основном они применялись при анализе смесей газов. Методика градуировки несложна. Форвакуумным насосом откачивались обе половины газовой кюветы и отмечался нуль интерферометра. Затем правая половина кюветы (по ходу луча) оставалась под вакуумом, а в левую порциями (через примерно 5 кПа) подавался аргон и при этом каждый раз отмечалось показание шкалы компенсатора N , которое линейно связано с разностью преломляющих усилий $\Delta\beta = \beta_1 - \beta_2$ в камерах кюветы, т.е. $\Delta\beta = a(N - N_0) + b$, где N_0 - нулевой отсчет; a и b - константы градуировки.

Если теперь в левой половине кюветы находится чистый газ 1 с преломляющим усилием β_1 , а в правой - смесь газов (газа 2 с преломляющим усилием β_2 и газа 1 ($\beta_2 > \beta_1$)), то тогда разность преломляющих усилий будет равна

$$\Delta\beta = [(1-x_1)\beta_2 + x_1\beta_1] - \beta_1 = x_2(\beta_2 - \beta_1) \quad (8)$$

Из (8) можно найти концентрации компонентов

$$x_2 = \frac{\Delta\beta}{\beta_2 - \beta_1}, \quad x_1 = 1 - x_2 \quad (9)$$

Учитывая (7), получим окончательное выражение для расчета концентраций газов в бинарной смеси

$$x_2 = \frac{\Delta\beta}{\beta_{02} - \beta_{01}} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{P_0}{P}, \quad x_1 = 1 - x_2 \quad (10)$$

где $\Delta\beta$ - определяется из данных градуировки; β_{01} , β_{02} - преломляющие усилия чистых газов при нормальных условиях $T = 273,15$ К, $P = 0,101$ МПа (эти значения приведены в описании к интерферометру).

Измерение концентрации хроматографом

Анализ многокомпонентных газовых смесей производился на хроматографах, в частности, ХРОМ-4. Для определения состава смесей различных газов применялись колонки, заполненные необходимыми сорбентами. Длина и диаметр колонок, а также оптимальные параметры проведения анализов подбирались экспериментально, так как это было наиболее рационально.

Сущность количественной стороны анализа - это последовательная прогонка через колонку анализируемой смеси и эталонной смеси. Расчет хроматограмм производился по высотам пиков по формуле

$$x_i = \frac{h_i}{h_{0i}} \cdot \frac{P_0}{P} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot x_{0i}, \quad (11)$$

где x_{0i} - концентрация компонента i - в эталоне; h_i , h_{0i} , P , P_0 , T , T_0 - высоты пиков i - го компонента на хроматограммах, давление и температура в пробе и эталоне.

При наших условиях анализа $T = T_0 = 298,0$ К, $P = P_0 = P_{\text{атмосфер}}$. (11) упрощается и принимает вид

$$x_i = \frac{h_i}{h_{0i}} \cdot x_{0i} \quad (12)$$

Анализ погрешности измерений коэффициентов диффузии

Погрешность измерения коэффициентов диффузии включает в себя: ошибки в определении геометрических размеров диффузионных приборов и аппаратов, погрешности в определении параметров, при которых проводится эксперимент, и погрешности анализа состава газовых смесей.

Для оценки погрешностей результатов эксперимента нами использовались методики, предложенные в работе [7], а также рекомендации соответствующих ГОСТ [8-11]. В большинстве наших работ, где имеются экспериментальные данные, обязательно указана погрешность их измерения.

Подробно обоснование погрешности эксперимента рассматривается в диссертационных работах (см., например, [12]), таблицах рекомендуемых справочных данных по коэффициентам диффузии (см., например, [3,13,14]).

Погрешность измерения концентрации интерферометром

Для расчета относительных молярных концентраций бинарной газовой смеси используется формула (10). Тогда погрешность в определении состава будет

$$\left(\frac{\Delta_{\bar{n}}x_2}{x_2}\right)^2 = \left(\frac{\Delta_c(\Delta\beta)}{\Delta\beta}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_c P}{P}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_c T}{T}\right)^2, \quad (13)$$

$$\left(\frac{\Delta_{\bar{n}}(\Delta\beta)}{\Delta\beta}\right)^2 = \left(\frac{\Delta_{\bar{n}}a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_c N}{N}\right)^2$$

Рассмотрим расчет погрешности при измерении концентрации интерферометром в бинарной смеси на конкретном примере.

Анализ производился при температуре 298,0 К, которая была найдена с погрешностью $\pm 0,1$ К. Смесь газов находилась в кюветах интерферометра под давлением 92840 Па. Точность в его определении по манометру МБП составляет ± 5 Па. Для данной смеси по барабану интерферометра был снят отсчет в 1050 делений с погрешностью в $\pm 1,5$ деления (при этом учитывается люфт барабана). Постоянная градуировки интерферометра, когда используется в работе метровая кювета, равна $a = 1,676$, а точность ее определения составляет $\pm 0,002$.

Окончательно систематическая погрешность при анализе на интерферометре составит

$$\left(\frac{\Delta_{\bar{n}}x_2}{x_2}\right)^2 = \left(\frac{0,002}{1,676}\right)^2 + \left(\frac{1,5}{1050,0}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{298,0}\right)^2 + \left(\frac{5}{92840}\right)^2 = 3,6 \cdot 10^{-6}, \quad (14)$$

$$\frac{\Delta_{\bar{n}}x_2}{x_2} = 1,9 \cdot 10^{-3}$$

Таким образом, при определении концентрации компонента, когда она находится в пределах десяти процентов в смеси (такая концентрация наиболее оптимальная по окончании диффузии), погрешность не превышает $\pm 0,02$ абсолютных процента.

Погрешность измерения концентрации хроматографом

Для определения относительной молярной концентрации i -го компонента в смеси газов применялась формула (11). Тогда погрешность анализа компонента можно найти как

$$\left(\frac{\Delta_{\bar{n}}x_i}{x_i}\right)^2 = \left(\frac{\Delta_c h_i}{h_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_c h_{0i}}{h_{0i}}\right)^2 + 2\left(\frac{\Delta_c P}{P}\right)^2 + 2\left(\frac{\Delta_c T}{T}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_c x_{0i}}{x_{0i}}\right)^2 \quad (15)$$

При наших условиях анализа $\Delta_c h_i = \Delta_c h_{0i} = \pm 0,5$ мм; $h_{0i} = 202$ мм; $h_i = 186$ мм; $P = P_0 = 93$ кПа; $T = T_0 = 298,0$ К; $\Delta_c P = \pm 5$ Па; $\Delta_c T = \pm 0,1$ К.

Окончательно погрешность анализа на хроматографе составит

$$\left(\frac{\Delta_{\bar{n}}x_i}{x_i}\right)^2 = \left(\frac{0,5}{186}\right)^2 + \left(\frac{0,5}{202}\right)^2 + 2\left(\frac{5}{93000}\right)^2 + 2\left(\frac{0,1}{298,0}\right)^2 + 3,6 \cdot 10^{-3} = 4,0 \cdot 10^{-6}, \quad (16)$$

$$\frac{\Delta_c x_i}{x_i} = 2,0 \cdot 10^{-3}$$

Таким образом, средняя квадратичная погрешность в измерении концентрации компонентов газовой смеси не зависит от значения самой концентрации. Абсолютное же значение погрешности может изменяться в зависимости от состава.

Погрешность определения геометрических параметров приборов (постоянная прибора)

Погрешность постоянной двухколбового прибора связана с точностью измерения таких величин, как длина и диаметр диффузионного канала, объемов нижней и верхней колб аппарата. Погрешность постоянной прибора в стационарном проточном методе зависит от точности измерения длины и площади поперечного сечения наборов капилляров, объемных скоростей газов на входе в ячейку. Если, указанные выше, геометрические размеры аппаратов измеряются непосредственно, то такой способ определения постоянной прибора является абсолютным. Существует и относительный способ определения постоянной прибора, когда она определяется путем эталонирования по хорошо изученным коэффициентам диффузии ряда бинарных систем, например, системы гелий-аргон.

Абсолютный способ выглядит предпочтительнее по сравнению с относительным, так как при соответствующей измерительной технике погрешность постоянной прибора может быть сведена к минимуму. Кроме того погрешность относительного способа градуировки, при всех прочих равных условиях, будет несколько больше, чем абсолютного из-за небольшой, но все же существующей погрешности эталонного коэффициента.

Однако, отдать приоритет только абсолютному методу не совсем оправдано. Во-первых, не каждый экспериментатор имеет в своем распоряжении первоклассную измерительную технику, во-вторых, хотя относительный способ несколько грубее, но по своей доступности, простоте и скорости исполнения значительно легче, чем привлекает многих исследователей. Необходимо также учитывать, что в некоторых случаях абсолютный способ просто неприменим, как, например, в аппаратах, где диффузионный канал представляет пористое тело, определить в котором диффузионный путь (характеризуется извилистостью) невозможно.

В исследованиях применялись оба способа, которые находились в хорошем согласии друг с другом. В качестве эталонного коэффициента диффузии использовался КВД бинарной системы гелий - аргон с численным значением равным $(0,75 \pm 0,01)$ см²/с при $T = 298$ К и $P = 0,101$ МПа.

Погрешность измерения коэффициентов диффузии двухколбовым методом рассчитывалась обычным способом

$$\left(\frac{\Delta_{\bar{n}}D}{D}\right)^2 = \left(\frac{\Delta_c B}{B}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_c \tau}{\tau}\right)^2 + \frac{1}{\left(\ln \frac{\Delta x_0}{\Delta x_{\tau}}\right)^2} \left[\left(\frac{\Delta_c (\Delta x_0)}{\Delta x_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_c (\Delta x_{\tau})}{\Delta x_{\tau}}\right)^2 \right],$$

$$\left(\frac{\Delta_c B}{B}\right)^2 = \left(\frac{\Delta_c L_{y\delta}}{L_{y\delta}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{\bar{n}} S}{S}\right)^2 + \frac{1}{(V_1 + V_2)^2} \left[V_2^2 \left(\frac{\Delta_c V_1}{V_1}\right)^2 + V_1^2 \left(\frac{\Delta_c V_2}{V_2}\right)^2 \right], \quad (17)$$

$$[\Delta_{\bar{n}}(\Delta x_0)]^2 = (\Delta_c x_0^{\hat{a}})^2 + (\Delta_{\bar{n}} x_0^f)^2; \quad [\Delta_c(\Delta x_{\tau})]^2 = (\Delta_c x_{\tau}^g)^2 + (\Delta_c x_{\tau}^h)^2,$$

где $\Delta_c x_0^g$, $\Delta_c x_0^h$, $\Delta_c x_{\tau}^g$, $\Delta_c x_{\tau}^h$ - погрешности в определении состава исходных смесей, а также смесей газов после диффузии в верхней и нижней колбе прибора соответственно.

В работе [15] приведены геометрические размеры одного из двухколбовых аппаратов. Рассчитанная по этим данным постоянная прибора равна (2450 ± 26) см². Та же постоянная определенная эталонированием оказалась равной (2480 ± 45) см². Как видно из сопоставления, отличие составляет примерно 1 %. Аналогичные результаты были получены и для других аппаратов.

Погрешность в определении времени диффузии колебалась от 10 до 30 с в зависимости от навыков оператора при открытии и закрытии крана, разобщающего колбы аппарата. Но так как опыты по определению коэффициентов диффузии были очень продолжительны от 3-4 часов и более, то этой ошибкой можно было пренебречь.

Ошибка в установлении давления опыта определяется классом точности манометра. В наших экспериментах избыточное давление измерялось образцовыми манометрами типа МО, а атмосферное давление манометром-барометром МБП. Погрешностью манометра МБП ± 5 Па можно было пренебречь, так как погрешность образцовых манометров с пределами измерений от 10 кгс/см² и выше класса точности 0,4 была значительно больше.

В наших исследованиях состав исходных смесей газов и смесей газов после диффузии колебался в широких пределах, поэтому погрешность в измерениях КВД и ЭКД лежит в интервале от 2 до 9 %. Для отдельных смесей, в которых исходная концентрация компонента составляла порядка 0,1 мольных доли и менее, погрешность могла составлять и несколько большее значение, например, в системе $0,1H_2 + 0,9 N_2 - CH_4$ она для ЭКД H_2 составила 13 %. Это можно объяснить тем, что в расчетной формуле для двухколбового метода (4) при большом времени диффузии будет стоять разность близких величин - концентраций водорода в верхней и нижней колбах, а это при подсчете погрешности приводит к значительному ее увеличению.

Случайная погрешность в определении коэффициентов диффузии оценивалась статистической обработкой полученных данных, согласно формуле [7]

$$\Delta^{\circ} = \frac{S_n}{\sqrt{n}} \cdot t_{\alpha n}, \quad (18)$$

где $\frac{S_n}{\sqrt{n}}$ - среднее квадратичное отклонение; $t_{\alpha n}$ - коэффициент Стьюдента, соответствующий доверительной вероятности 0,95. Относительная случайная погрешность для нашего случая равна 0,02.

Итоговая погрешность экспериментальных значений ЭКД равна сумме систематической и случайной погрешностей взятых с равными доверительными вероятностями. Например, для $\frac{\Delta_{\bar{n}} D_i^{y\delta}}{D_i^{y\delta}} = 0,04$ и $\frac{\Delta^{\circ} D_i^{y\delta}}{D_i^{y\delta}} = 0,02$

$$\frac{\Delta}{D_i^{y\delta}} = \sqrt{\Delta^{\circ 2} + \Delta_c^2} = 0,045 \quad (19)$$

Принадлежность результатов наблюдений нормальному закону распределения проверялась при измерении коэффициентов диффузии системы водород-азот при $T = 298,0$ К. Было проведено 15 опытов [10] и найдены КВД, которые были приведены к нормальному давлению. Полученные данные принадлежности результатов наблюдений нормальному

закону распределения приведены в таблице 1, при этом использовался специальный критерий w для малых объемов выборки.

Таблица 1 – Проверка принадлежности результатов наблюдений нормальному закону распределения (обозначения согласно принятому в ГОСТ 11. 006-74 (Ст СЭВ 1190-78) [11]

1	2	3	4	5	6	7
i	x	x^2	j	a_{15-j+1}	$-x_j$	$(5) \cdot (6)$
1	0,80	0,640				
2	0,80	0,640				
3	0,80	0,640				
4	0,80	0,640				
5	0,81	0,656				
6	0,82	0,672				
7	0,82	0,672				
8	0,82	0,672				
9	0,82	0,672				
10	0,82	0,672				
11	0,83	0,690	5	0,0695		0,00139
12	0,84	0,706	4	0,1586		0,00634
13	0,84	0,706	3	0,1412		0,00565
14	0,85	0,723	2	0,3818		0,01909
15	0,87	0,755	1	0,5150		0,03605
Σ	12,34	10,156	-	-		0,06852

$$\varphi^2 = \sum_{i=1}^{15} x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^{15} x_i\right)^2}{n} = 10,156 - 10,151 = 0,005 \quad b^2 = 0,004695 \quad w^2 = b^2/\varphi^2 = 0,939, \quad w = 0,969.$$

Уровень значимости $\alpha = 0,95$. Для данного уровня значимости находим соответствующую величину w^* . $w^* = 0,881$. Получим $w > w^*$, следовательно, имеем нормальное распределение.

Таким образом, рассмотрев двухколбовый метод для измерения коэффициентов диффузии в бинарных и многокомпонентных газовых смесях можно рекомендовать его, как один из наиболее простых, надежных и востребованных при экспериментальных исследованиях процессов массопереноса.

References

1. Andrew S.P.S. A simple method of measuring gaseous diffusion coefficient // Chem. Eng. Sci. - 1955.- V.4.- P. 269-272.
2. Zhavrin Y.I., Kenzhebaeva G.M., Nugmanova Z.N. Izmerenie koeffitsientov diffuzii v gasach dvuchkolbovym metodom // Matarialy mezhd. konf., posv. 75-letiyu akademika NAN RK Abdildina M.M. – Almaty, 2013. – S. 99.
3. Aytkozhaev A.Z., Zhavrin Y.I., Kosov N.D., Kurmakaev F.Z. (Vodorod + amiak) – azot. Vodorod – (azot + ammiak). Vodorod – azot – metan – ammiak – argon. Effektivnye koeffitsienty diffuzii v diapazone davleniy 0.2 ... 1.0 MPa pri temperature 298 K // Tablitsy RSD zareg. vo VNIC MV Gosstandarta 28.04.1992 g. pod No. GSSSD R 429-92.

4. Kalinin B.A., Loyko A.E., Suetin P.E. Effectivnaya dlina kapillayra v izmereniyach koefficientov vzaimnoy diffuzii gazov metodom dvuch ob'emov // Diffuziya v gazach b zhidkostaych. – Alma-Ata, 1972. – S. 79-85.
5. Zhavrin Y.I., Tarasov S.B., Aytkozhaev A.Z., Belov S.M., Bolotov I.V. Dvuchkolbovyi apparat so smotrovymi oknami dlya issledovaniya diffuzionnogo processa v gasach pri povyshennykh lavleniyach // PTE. – 1985. - No. 5. – S. 203-204.
6. Kosov N.D., Novosad Z.I. O graduirovke interferometra Releya // Matematika i fizika. – Alma-Ata, 1966. – Vyp. 2. – S. 252-256.
7. Rabinovich S.G. Pogreshnosti izmereniy. – L.: Energiya, 1978. – 268 s.
8. Pryamye izmereniya s mnogokratnymi nablyudenyami. Metody obrabotki rezul'tatov nablyudeniya: GOST 8.207-76. – M.: Izd-vo Standartov, 1976. – 10 s.
9. Prikladnaya statistika. Pravila otsenoki anormal'nosti rezul'tatov nablyudeniya: GOST 11.002-73. – M.: Izd-vo Standartov, 1976. – 24 s.
10. Prikladnaya statistika. Pravila opredeleniya otsenok I doveritel'nykh granits dlya parametrov normal'nogo raspredeleniya: GOST 11.004-74 (st. SEV 876-78). – M.: Izd-vo Standartov, 1981. – 20 s.
11. Prikladnaya statistika. Pravila proverki opytного raspredeleniya s teoreticheskim: GOST 11.006-74 (st. SEV 1190-78). – M.: Izd-vo Standartov, 1981. – 32 s.
12. Zhavrin Y.I. Izotermicheskaya diffuziya v mnogokomponentnykh gasovyykh smesyach: Dis. ... doct. fiz.-mat.-nauk. – Alma-Ata, 1993. – 302 s.
13. Aytkozhaev A.Z., Bolotov I.V., Zhavrin Y.I., Kosov N.D., Kurmakaev F.Z. Sistema vodorod-azot-metan. Effektivnyye koeffitsienty diffuzii komponentov pri temperature 298 K v oblasti davleniy 1.0 do 5.0 MPa i kontsentratsiy gasov v ischodnykh binarnyykh smesyach ot 0.1 do 0.9 mol'nykh doleyi // Tablitsy RSD zareg. vo VNIC MV Gosstandarta 19.09.1989 g. pod No. GSSSD R 340-89.
14. Aytkozhaev A.Z., Bolotov I.V., Zhavrin Y.I., Kosov N.D., Kurmakaev F.Z. Sistema vodorod-azot-argon. Effektivnyye koeffitsienty diffuzii komponentov pri temperature 298 K v oblasti davleniy 1.0 do 5.0 MPa i kontsentratsiy gasov v ischodnykh binarnyykh smesyach ot 0.1 do 0.9 mol'nykh doleyi // Tablitsy RSD zareg. vo VNIC MV Gosstandarta 1990 g. No. GSSSD R 374-90.
15. Zhavrin Y.I., Kosov N.D., Belov S.M., Semidotskaya N.I. O primeneniі metoda effektivnykh koeffitsientov k opisaniyu diffuzii v mnogokomponentnykh gazovyykh smesyach pri povyshennykh davleniyach // Teplomassoperenos v zhidkostyach i gasach. – Alma-Ata, 1982. – S. 3-12.

Ю.И. Жаврин, В.Н. Косов, О.В. Федоренко, М.К. Асембаева, В. Мукамеденкызы

Екіколбалық әдіспен газдың диффузия коэффициенттерін өлшеудің әдістемесі

Атмосфералық қысымда изотермдік күйдегі бинарлық және көпкомпоненттік газ қоспаларының диффузия коэффициенттерін өлшеудің екіколбалық әдісі қарастырылды. Бұл әдіс классикалық квазистационарлық әдіс болып табылады, ол көпкомпоненттік диффузия мен көпкомпоненттік қоспалардағы механикалық тепе-теңдіктің орнықсыздығы және өзара диффузия, өздік диффузия, термодиффузия, сонымен қатар кең параметрлерде (қысым, температура, концентрация) диффузиялық бароэффектіні зерттеу үшін қолданылады. Диффузиялық аппарат құрылымы мен қондырғының схемасы келтірілді, сонымен қатар көлеңкеленген аспапты пайдалана отырып диффузиялық каналдың орталық бөлігі мен колбаларын көру терезелері арқылы диффузиялық орнықсыздықтағы конвективтік ағындарды көруге болатыны көрсетілді. Экспериментті жүргізудің реті көрсетілді. Диффузиядан кейінгі газдың қоспасының құрамын сандық анықтау қарастырылды. Диффузия коэффициенттерін есептеу мен интерферометр мен хроматографта концентрацияны өлшеу кезіндегі қателіктерін талдау көрсетілді. «Құрылғы тұрақтысы» атауымен байланысты және аспаптың геометриялық сипаттамаларын анықтаудың қателіктері талқыланды. «Абсолюттік» және «салыстырмалы» әдістерді қолдану арқылы аспап тұрақтысын анықтау көрсетілді. Диффузия коэффициенттерінің жиынтық қателіктерін талдау келтірілді. Сутегі-азот жүйесінің диффузия коэффициентін өлшеуде қалыпты таралу заңдылығын бақылау нәтижелері көрсетілді.

Түйін сөздер: газ, қоспа, диффузия, екіқолбалық аппарат, диффузия коэффициенті, концентрация, уақыт, эксперимент, интерферометр, хроматограф, қателік.

Y.I. Zhavrin, V.N. Kossov, O.V. Fedorenko, M.K. Asembaeva, V. Mukamedenkyzy

Measurement procedure of the diffusion coefficients in gases by the two-flask method

Two-flask method to measure diffusion coefficients in gases in isothermal conditions at the atmospheric pressure is examined. The given method is a classical quasi-stationary method, which is used in the measurement of mutual diffusion coefficients, self-diffusion, thermal diffusion, the study of the diffusion baroeffect in a wide range of parameters (pressure, temperature, concentration), as well as in the study of multicomponent diffusion and instability of the mechanical equilibrium in multicomponent gas mixtures. Described the scheme and construction of two-flask apparatus, also the machine with the viewing windows in the flasks and in the central part of the diffusion path, which allowed visualize the convective flows arising from an unstable diffusion using the shadow tool. Represented the sequence of experimental procedure. Examined quantitative determination of gas mixtures composition after diffusion. Calculation of the diffusion coefficients is shown and the errors analysis of measurement of the concentrations by interferometer and chromatograph is given. Discussed errors in determining the geometric characteristics and volume of the diffusion path of the upper and lower flasks and associated with them so-called “instrument constant”. Shows the definition of an instrument constant using either “absolute” or “relative” methods. The resultant error analysis of the diffusion coefficients is presented. Were shown results of the observations belonging to the normal law of distribution in the measurement of diffusion coefficients of hydrogen-nitrogen system.

Keywords: gases, mixtures, diffusion, two-flask apparatus, diffusion coefficients, concentration, time, experiment, interferometer, chromatograph, error.