

УДК 533.15

¹В.Н. Косов, ¹М.С. Молдабекова*, ²О.В. Федоренко¹Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Казахстан, г. Алматы²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: mairamold@mail.ru

Влияние кластерного состава на границы действия диффузионных и конвективных механизмов в газовых смесях

Проведено исследование влияния кластерного состава в бинарных газовых смесях Ar–He и Ar–N₂ на границу перехода «устойчивая диффузия – концентрационная гравитационная конвекция». Бинарные смеси аргон-гелий и аргон-азот рассматриваются как трехкомпонентные системы Ar-(Ar)₂-He и Ar-(Ar)₂-N₂. Кластерный состав тяжелого компонента Ar рассчитывался на основе анализа вириального уравнения состояния при различных температурах и давлениях. Система Ar–He исследовалась в диапазоне температур (301 – 353) К в цилиндрическом канале кругового сечения. Исследования по давлению в диапазоне (0.298 – 1.074) МПа проводились для системы Ar–N₂ в плоском вертикальном канале. Полученные данные свидетельствуют о том, что при увеличении концентрации димеров Ar наблюдается рост критического числа Рэлея, определяющего переход из устойчивого состояния в неустойчивое.

Ключевые слова: устойчивая диффузия, концентрационная гравитационная конвекция, кластерный состав, давление, температура.

В.Н. Косов, М.С. Молдабекова, О.В. Федоренко

Газ қоспаларындағы диффузиялық және конвективтік механизмдер шектеріне кластерлер құрамының әсері

«Орнықты диффузия – концентрациялық гравитациялық конвекция» өту шегінде бинарлық газ қоспаларындағы Ar–He және Ar–N₂ кластерлер құрамының әсеріне зерттеу жүргізілді. Бинарлық қоспалар аргон-гелий мен аргон-азот мынадай Ar-(Ar)₂-He және Ar-(Ar)₂-N₂ үшкомпоненттік жүйе түрінде қарастырылды. Кластерлік құрам ауыр компонент Ar үшін әртүрлі қысым мен температурада вириалды күй теңдеуін талдауға негізделі есептелді. Цилиндрлік каналдың дөңгелек қимасында (301 – 353) К температура аралығында Ar–He жүйесі зерттелді. Жазық тік каналда (0.298 – 1.074) МПа қысым аралығында Ar–N₂ жүйесіне зерттеу жүргізілді. Алынған мәліметтерден Ar димерінің концентрациясы ұлғайғанда орнықты күйден орнықсыздыққа өтетін Рэлейдің критикалық саны да өсетіні байқалады.

Түйін сөздер: диффузиялық орнықсыздық, концентрациялық гравитациялық конвекция, кластерлік құрам, қысым, температура.

V.N. Kossov, M.S. Moldabekova, O.V. Fedorenko

Influence of cluster composition on the diffusion and convective mechanisms limit in gaseous mixtures

Study of the influence of cluster composition in binary gas mixtures Ar–He and Ar–N₂ on the transition boundary between the stable diffusion and the concentration gravitation convection is carried out. Binary mixtures argon-helium and argon-nitrogen are considered as three-component systems Ar-(Ar)₂-He and Ar-(Ar)₂-N₂. Cluster composition of the heavy component Ar is calculated on the basis of virial state equation analysis at the different temperatures and pressures. System Ar–He is investigated in the temperature range (301.0 – 353.0) K in the circular cross-section cylindrical channel. Pressure researches in the range (0.298 – 1.074) MPa are conducted for the system Ar–N₂ in the flat vertical channel. Finding indicates that the increase of critical Rayleigh numbers determining the transition from the stable state to the unstable one is observed with increasing dimer concentration of Ar.

Keywords: stable diffusion, concentration gravitational convection, cluster composition, pressure, temperature.

Введение

Исследование диффузии в газовых смесях показало, что при одних и тех же термодинамических условиях в одних системах процесс массопереноса в замкнутых сосудах протекает устойчиво, т.е. в хорошем приближении состояние механического равновесия быстро осуществляется. В других системах могут возникнуть значительные (во много раз интенсивнее диффузионных) конвективные потоки, налагаемые на молекулярный диффузионный процесс, приводящие к нарушению механического равновесия в системе. При этом условия диффузионной устойчивости становятся сложнее: наряду с простой неперiodической неустойчивостью становится возможной также и колебательная неустойчивость, т.е. самовозбуждение колебаний.

Для выяснения поведения газовой смеси при существенных отклонениях от состояния механического равновесия были проведены экспериментальные исследования смешения в бинарных и трехкомпонентных системах в поле силы тяжести. Теоретический анализ опытных данных позволил выявить в бинарных и трехкомпонентных газовых системах области концентрационной гравитационной конвекции и диффузии, которые реализуются при диффузионном смешении. Изучение вопросов, связанных с определением границы кинетического перехода «диффузия – гравитационная конвекция» для газовых смесей, показало влияние термодинамических параметров на её расположение [1; 2].

Таковыми параметрами, влияющими на интенсивность диффузионного неустойчивого процесса, являются температура и давление газовой системы. Существующие экспериментальные данные показали, что с ростом температуры интенсивность неустойчивого процесса уменьшается [3; 4]. Однако возможность срыва диффузионного режима смешения зависит и от реальных свойств смешивающихся компонентов. Таким свойством может являться образование групп из двух и более молекул при повышенных давлениях, что приводит к рассмотрению бинарных смесей как тройных и т.д. Этот метод был использован как приближение в теории конденсации, вязкости, теплопроводности, в теории образования молекул и т.д.

Неустойчивость механического равновесия в многокомпонентных газовых смесях определяется критическим числом Рэлея, значение которого зависит от геометрии диффузионного канала и термодинамических свойств смешивающихся газов. Следует отметить, что исследования о кинетических переходах для колебательных процессов, обусловленные неустойчивостью механического равновесия системы, когда в газовой смеси за счет различия реальных свойств компонентов могут образовываться комплексы (кластеры) молекул, не проводились. Изучение этого вопроса имеет важное значение, так как, кроме определения граничных параметров, формирующих смену режимов, появляется возможность управления интенсивностью конвективного смешения.

Экспериментальное исследование неустойчивости механического равновесия многокомпонентных газовых смесей позволяет осуществить регистрацию границы перехода системы из одного состояния в другое. Это можно сделать путем сравнения экспериментальных данных (например, концентрации продиффундировавших компонентов, парциальных потоков и т.п.) с вычисленными в предположении устойчивого диффузионного переноса. Учитывая, что диффузионные эксперименты весьма продолжительны, то для определения границы перехода из одного режима в другой теоретически исследуют линейный колебательный процесс. В этом случае рассматриваются линейные колебания, т.е. малые отклонения от состояния равновесия, для которых уравнения можно линеаризовать. Тогда граница перехода от устойчивого состояния в неустойчивое определяется критическим числом Рэлея, которое зависит от теплофизических характеристик газовой смеси и геометрических параметров диффузионного канала.

Методика исследования

Цель работы состояла в том, чтобы оценить влияние кластерного состава в газе на границу кинетического перехода «диффузия – гравитационная конвекция». Настоящая работа посвящена изучению неустойчивости механического равновесия бинарных газовых смесей Ar–He и Ar–N₂ в цилиндрическом

канале кругового сечения при различных температурах и в плоском вертикальном канале при различных температурах, давлениях и концентрациях димеров аргона. Предполагается, что молекулы аргона ассоциируются в бинарные группы – димеры, и тогда бинарные смеси аргон-гелий и аргон-азот рассматриваются как трехкомпонентные системы Ar-(Ar)₂-He и Ar-(Ar)₂-N₂, соответственно. Такое предположение позволяет определить области диффузии и неустойчивости механического равновесия бинарных газовых смесей в кластерном приближении при различных давлениях и температурах, используя подходы, описанные в работах [1; 2]. Кластерный состав тяжелого компонента Ar рассчитывался на основе анализа вириального уравнения состояния по методике, описанной в работах [5; 6].

Исследование положения границы перехода «диффузия – концентрационная конвекция» в системе Ar-He было проведено для случая, когда диффузионный канал имеет форму цилиндра кругового сечения. Расчёты проводились при постоянном давлении равном 4.99 МПа и различных температурах. При изучении влияния кластерного состава

тяжелого компонента Ar задача на устойчивость решалась при граничных условиях, предполагающих отсутствие возмущений скорости и потока вещества на стенках канала. Решение этой задачи позволило определить спектр критических чисел Рэлея, зависящий от азимутальных *n* и радиальных составляющих *l* структуры движения [2]. Движение с *l* = 1 и *n* = 1 (диаметрально-антисимметричное движение) с точки зрения устойчивости является «опасным», т.е. диффузионный процесс становится неустойчивым и возникают конвективные движения. Этому критическому движению число Рэлея равно $R = 67.95$ при $\gamma = 2.8712$, где $\gamma = R^{1/4}$ [2].

Для определения условий устойчивости рассматриваемой трехкомпонентной системы Ar-(Ar)₂-He мы воспользовались подходом, который был применен при исследовании конвективной устойчивости жидкости в цилиндрическом канале кругового сечения [2]. Как и для случая жидкости, возможны два вида неустойчивости – относительно монотонных и колебательных возмущений. Граница монотонной неустойчивости определяется формулой:

$$\tau_{11} \left(1 - \frac{A_2}{A_1} \tau_{12} \right) R_1 + \left(\tau_{11} - \frac{A_1}{A_2} \tau_{21} \right) R_2 = \gamma^4 (\tau_{11} - \tau_{12} \tau_{21}), \quad (1)$$

где $R_i = g \beta_i A_i d^4 / \nu D_{ii}^*$ – парциальное число Рэлея; $\tau_{ij} = D_{ij}^* / D_{22}^*$ – параметры, определяющие соотношение между практическими коэффициентами диффузии; $\beta_i = -\frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho}{\partial c_i} \right)_{p,T}$; $A_{e_0} = -\nabla c_{e_0}$ (индекс 0 относится к средним значениям).

В таблице 1 приведены значения критических чисел Рэлея R_1 и R_2 , которые на плоскости (R_1, R_2) определяют положение границы перехода из одного режима смешения в другой при различных температурах. Граничные числа Рэлея получены для случая линейного распределения концентраций компонентов в диффузионном канале.

Таблица 1 – Значения граничных чисел Рэлея в зависимости от кластерного состава Ar при различных температурах

T, K	c _{dimAr} , мольн. доли	Вычисленные значения		Теоретические значения	
		R ₁	R ₂	R ₁	R ₂
301	0.093215	68.5109	41.5245	67,95	67,95
313	0.084146	68.457	41.5611	67,95	67,95
333	0.071401	68.3816	41.6222	67,95	67,95
353	0.061184	68.3211	41.683	67,95	67,95

Как видно из таблицы 1 значение граничного числа Рэлея по оси ординат

отличается от теоретического примерно на 1%, а по оси абсцисс – на 40%. Такой результат,

видимо, связан с влиянием третьего компонента (кластерного газа аргона) на границу перехода от одного режима смешения к другому. Дальнейший анализ влияния кластерного состава тяжелого компонента на границу перехода «диффузия – концент-

рационная конвекция» при различных температурах был проведен с учетом нелинейной зависимости концентраций компонентов в диффузионном канале. Результаты расчетов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Значения граничных чисел Рэлея при нелинейном распределении концентрации компонентов

T, K	dc_{He}/dz	dc_{dimAr}/dz	R_1	R_2
301	-15.62582	1.4256	67.9639	337.8431
313	-15.625758	1.2865	67.9639	335.8113
333	-15.625667	1.0911	67.9639	332.5601
353	-15.62559	0.9345	67.9639	329.4656

Результаты вычислений граничных чисел Рэлея при нелинейном распределении концентрации компонентов показывают существенное отличие от критического числа Рэлея, полученного при решении задачи на устойчивость в цилиндрическом канале кругового сечения.

Следует отметить, что на такое поведение граничных чисел Рэлея, возможно, оказывает влияние заметное отличие диффузионных способностей рассматриваемых газов. Коэффициенты взаимной диффузии и вязкости при $T = 298.0$ К и $p = 0.101$ МПа имеют следующие значения: $\eta_{He} = 1.969 \cdot 10^{-5}$ Па·с; $\eta_{Ar} = 2.25 \cdot 10^{-5}$ Па·с; $\eta_{dimAr} = 2.738 \cdot 10^{-5}$ Па·с; $D_{He-Ar} = 0.745 \cdot 10^{-4}$ м²/с; $D_{He-dimAr} = 0.6741 \cdot 10^{-4}$ м²/с; $D_{Ar-dimAr} = 0.1468 \cdot 10^{-4}$ м²/с. Коэффициенты вязкости и диффузии бинарной смеси Ar-dimAr и He-dimAr вычислены по строгой кинетической теории газов.

Решение задачи о возникновении неустойчивости механического равновесия бинарной газовой смеси в плоском вертикальном канале при граничных условиях, предполагающих обращение в нуль скорости и потока вещества на границах диффузионного потока, имеет следующий спектр критических чисел Рэлея: $R_1 = 31.29$; $R_3 = 931.8$; $R_5 = 5570$; ... при

$\gamma_1 = 2.365$; $\gamma_3 = 5.498$; $\gamma_5 = 8.639$; ... соответственно, который определяет неустойчивость механического равновесия смеси при различных модах возмущений. Нами рассмотрен случай влияния кластерного образования в аргоне для первой моды возмущений $n = 1$, что соответствует переходу от устойчивого диффузионного процесса к концентрационной гравитационной конвекции при смешении аргона и азота в плоском диффузионном канале. Граница монотонной неустойчивости для данной геометрии канала определяется по формуле аналогичной (1). Результаты расчета с учетом кластерного состава для линейного распределения концентраций в диффузионном канале приведены в таблице 3.

Как видно из таблицы 3 увеличение концентрации димеров аргона приводит к слабому изменению граничных чисел Рэлея. Так как с увеличением давления концентрация димеров аргона увеличивается, то это может сказаться на представлении опытных данных на плоскости (R_1 , R_2). Опытные данные выражаются через парциальные числа Рэлея, которые в применении к диффузионному каналу с радиусом r и длиной L записываются следующим образом:

$$R_1 = \frac{gnr^4 \Delta m_1}{\rho v D_{11}^*} \cdot \frac{\Delta c_1}{L}, \quad R_2 = \frac{gnr^4 \Delta m_2}{\rho v D_{22}^*} \cdot \frac{\Delta c_2}{L}, \quad (2)$$

где $\Delta c_1 = c_{1u} - c_{1l}$, $\Delta c_2 = c_{2u} - c_{2l}$, $\Delta m_1 = m_1 - m_2$, $\Delta m_2 = m_2 - m_3$, m_i – масса молекулы i -го сорта. Результаты расчета парциальных чисел Рэлея с

учетом кластерного состава Ar в системе Ar-(Ar)₂-N₂ приведены в таблице 4. Для сравнения в таблице 4 также приведены парциальные числа Рэлея для системы Ar-N₂.

Таблица 3 – Значения граничных чисел Рэлея в зависимости от кластерного состава Ag при различных давлениях

p, МПа	c _{dimAg} , мольн. доли	Вычисленные значения		Теоретические значения	
		R ₁	R ₂	R ₁	R ₂
0.289	0.005491	31.31382	29.707	31.29	31.29
0.331	0.006289	31.3177	30.0943	31.29	31.29
0.584	0.011096	31.34333	30.0953	31.29	31.29
0.682	0.012958	31.35325	30.0956	31.29	31.29
0.780	0.01482	31.36318	30.0959	31.29	31.29
1.074	0.020406	31.39296	30.097	31.29	31.29

Таблица 4 – Парциальные числа Рэлея

P, МПа	Вычисленные с учетом кластерного состава		Восстановленные из экспериментальных данных [4] R
	$R_1 \cong \frac{\Delta c_1}{L}$	$R_2 \cong \frac{\Delta c_2}{L}$	
0.289	22.7893	0.579	20.1923
0.331	29.8868	0.8695	25.0000
0.584	92.8923	4.7647	73.0769
0.682	126.609	7.5815	99.0385
0.780	165.5111	11.3318	144.2308
1.074	313.2391	29.5026	239.4231

Приведенные в таблице 4 данные позволяют сделать вывод, что парциальные числа Рэлея, рассчитанные с учетом кластерного состава смеси, растут с увеличением давления и отличаются от экспериментальных данных до 30%.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования

показывают смещение области диффузии и неустойчивости механического равновесия бинарных газовых смесей в кластерном приближении при различных давлениях и температурах. Особенно отчетливые расхождения R_1 и R_2 при различных температурах свидетельствуют о существенном влиянии кластеров в системе с заметно отличающимися молярными массами компонентов.

References

1. Kossov V.N., Seleznev V.D. Anomalinoe vozniknovenie svobodnoi konveksii v izotermicheskikh troinykh gasovykh smesyakh. – Ekaterinburg: Institut teplofiziki Uro RAN, 2004. – 149 s.
2. Gershuni G.Z., Zukhovitskiy E.M. Convectivnaya ustoychivost neshhimaemoi zidkosti. – M.: Nauka, 1972. – 392.
3. Zhavrin Yu.I., Kossov V.N. Vliyanie temperatury na protses diffusionnoy neustoychivosti // IFZh. – 1988. – Vol. 55, No. 1. – P. 92-97.
4. Kulzhanov D.U. Ustoychivost' mekhanicheskogo ravnovesiya v binarnykh gasovykh smesyakh pri razlichnykh temperaturakh // Vestnik KazGu. Seriya fiz. – 2002. – No. 2. – P. 115-118.
5. Stogryn D.E., Hirschfelder J.O. Contribution of Bound, Metastable, and Free Molecules the Second Virial Coefficient and Some Properties of Double Molecules/ J. Chem. Phys. – 1959. – V.31, №6. – P.1531-1544.
6. Calo J.M., Brown J.H. The calculation of equilibrium mole fractions of polar – polar, nonpolar - polar and ion dimmers // J. Chem. Phys. – 1974. – V.61, №10. – P.3931-3944.