

## **БАРИЧЕСКАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

*А.Ф. Богатырёв, М.А. Незовитина  
(Филиал ГОУ ВПО «МЭИ (ТУ)» в г. Смоленске)*

Одним из лимитирующих процессов в различных тепло- и массообменных аппаратах и устройствах является массообмен в диффузионном пограничном слое [1]. Количество вещества, прошедшего через диффузионный пограничный слой, определяется на основе закона Фика, следовательно, для расчета массопереноса необходимо знание коэффициентов диффузии веществ, участвующих в процессе.

В бинарной смеси газов диффузионный перенос можно описать с помощью одного общего коэффициента взаимной диффузии  $D_{12}$ .

Экспериментальных данных о зависимости коэффициентов взаимной диффузии газов от давления не очень много, большинство исследований проводилось при комнатной температуре. Значительное количество измерений выполнено в области таких термодинамических параметров, когда реальные свойства не играют существенной роли (исключая системы, содержащие в качестве одного из компонентов двуокись углерода).

В настоящее время данные о коэффициентах взаимной диффузии углеводородных газов имеются в основном для разреженных газов в узком температурном интервале. Систематические исследования в широком диапазоне температур и давлений практически отсутствуют, нет и надежных методик расчета коэффициента взаимной диффузии [2, 3].

Авторами настоящей статьи [4–8] было проведено экспериментальное исследование двенадцати бинарных углеводородных систем. Измерения проводились с помощью двухколбового и проточного методов [3, 4]. Общие сведения о проведенных исследованиях приведены в табл. 1.

Результаты конкретных измерений коэффициентов взаимной диффузии для некоторых пар газов приведены на рисунке. Здесь же приведены расчеты коэффициентов взаимной диффузии по строгой кинетической теории Энскога – Торна [9]. Как видно из рисунка, расхождения между теорией и экспериментом составляют десятки процентов.

Таблица 1

Результаты экспериментальных измерений  
коэффициента взаимной диффузии

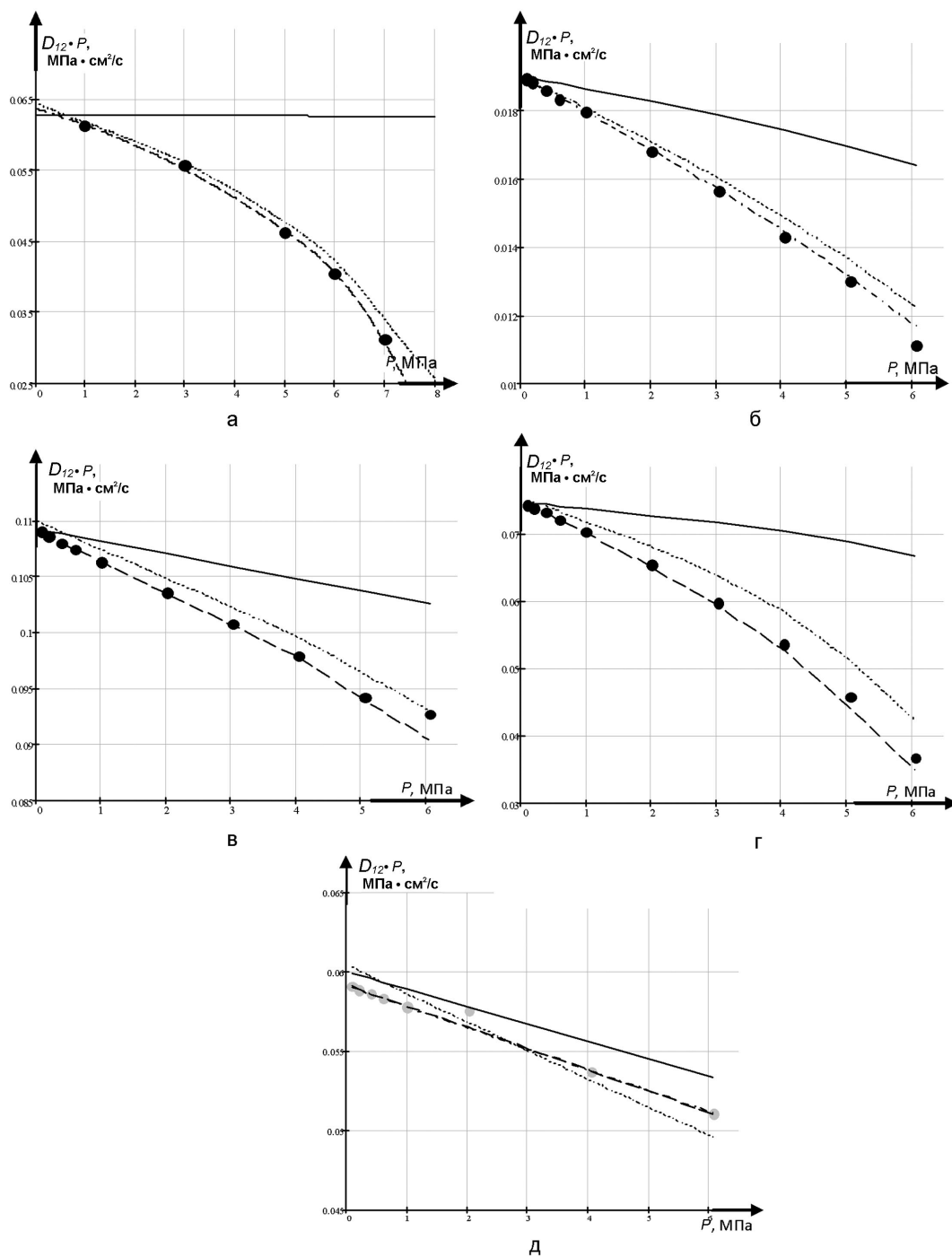
Углеводородная система	Диапазон давления, МПа	Диапазон температуры, К
H <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> , водород – метан	0,1÷6,0	260÷500
H <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , водород – бензол	0,1÷3,0	400÷500
H <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , водород – пропан	0,1÷6,0	297÷500
H <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , водород – этан	0,1÷6,0	260÷500
CH <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , метан – этан	0,1÷6,0	260÷500
CH <sub>4</sub> - <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , метан – <i>n</i> -бутан	0,01÷0,5	273÷498
H <sub>2</sub> - <i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> , водород – <i>n</i> -гептан	0,1	273÷498
H <sub>2</sub> - <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> , водород – <i>n</i> -гексан	0,1	273÷498
H <sub>2</sub> - <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , водород – <i>n</i> -бутан	0,1	273÷498
N <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , азот – этан	0,1÷6,0	260÷500
H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> , водород – азот	0,1÷6,0	260÷500
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> -CO <sub>2</sub> , пропан – двуокись углерода	0,1÷6,0	253÷600

В настоящее время для описания диффузии в разреженных газах используют две кинетические теории – строгую (Чепмена [9, 10], Энского – Торна [13]) и элементарную (Максвелла – Больцмана – Джинса [11, 12]), которые хорошо описывают диффузию в разреженных газах. Однако в рамках строгой кинетической теории не удастся описать барическую зависимость коэффициентов взаимной диффузии.

Рассмотрим возможность получения в рамках этих теорий соответствующих формул, описывающих барическую зависимость коэффициентов взаимной диффузии газов, проявляющих реальные свойства. Соответствующие уравнения переноса для умеренно плотных газов в рамках теории Максвелла – Больцмана – Джинса, по мнению авторов настоящей статьи, можно получить [14–16], если числовую плотность реального газа  $n_i$  заменить фиктивной плотностью  $n_i^p$ , которая определяется соотношением

$$n_i^p = n_i z_i, \quad (1)$$

где  $z_i = PV_i / RT$  – коэффициент сжимаемости;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $P$  – давление;  $V_i$  – объем;  $T$  – температура.



- экспериментальные данные
- - расчет по формуле (7)
- расчет по теории Эйнсгога – Торна
- ..... расчет по формуле (8)

Зависимость значений произведения коэффициента взаимной диффузии системы на давление от давления ( $D_{12} \cdot P$ ) при заданной температуре:  
 а – система He–CO<sub>2</sub> при  $T = 303$  К; б – система CH<sub>4</sub>–C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> при  $T = 340$  К;  
 в – система H<sub>2</sub>–C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> при  $T = 500$  К; г – система H<sub>2</sub>–C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> при  $T = 400$  К;  
 д – система H<sub>2</sub>–CH<sub>4</sub> при  $T = 260$  К

В реальный газ также можно ввести некоторую фиктивную массу молекул:

$$m_i^p = m_i / z_i, \quad (2)$$

где  $m_i$  – масса молекулы в разреженном газе.

Если соотношения (1) и (2) подставить в уравнения молекулярного массопереноса, полученные Ларанжейрой [11], то после преобразования для потока молекул сорта  $i$  в направлении  $x$  при давлении  $P$  получим:

$$\Gamma_{ix}^p = n_i^p w_x - 1 / 3 \bar{v}_i^p \frac{\partial n_i^p}{\partial x} \bar{\lambda}_i^p + \\ + 1 / 3 n_i^p \bar{\mu}_i^p \left( \bar{\lambda}_i^p - \bar{\lambda}_i^p / 2 \right) \frac{\partial \ln(Tz_i)}{\partial x} + 1 / 3 n_i^p \bar{v}_i^p \frac{\partial \ln P}{\partial x} \bar{\lambda}_i^p, \quad (3)$$

где  $w_x$  – скорость потока газа в направлении  $x$ ;  $n_i^p$  – числовая плотность;  $\bar{\lambda}_i^p$  – средняя длина свободного пробега;  $\bar{v}_i^p$  – средняя тепловая скорость молекул;  $z_i$  – сжимаемость газа сорта  $i$ ;  $P$  – давление;  $T$  – температура.

Уравнение для потока частиц в направлении  $x$ , представленное в виде (3), может быть использовано при описании явлений переноса в газе при различных давлениях.

Проведя последовательные преобразования, можно получить следующую формулу для вычисления коэффициента взаимной диффузии в плотных газах:

$$D_{12}^p = \frac{D_{12}^0 P^0 z_1 z_2}{P} \cdot \frac{c_1^p \sqrt{m_1 z_2} + c_2^p \sqrt{m_2 z_1}}{c_1^p z_2 + c_2^p z_1 \alpha_{12}} \bigg/ \frac{c_1 \sqrt{m_1} + c_2 \sqrt{m_2}}{c_1 + \alpha_{12} c_2}, \quad (4)$$

где  $c_i^p$ ,  $m_i$ ,  $z_i$  – соответственно концентрация, масса молекул и сжимаемость компонента  $i$  газовой смеси;  $D_{12}^p$  и  $D_{12}^0$  – соответственно коэффициенты взаимной диффузии при давлениях  $P$  и  $P^0$ ;

$$\alpha_{12} = \left( \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2\sigma_{11}} \right) \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{2m_2} \frac{1 - \omega_{12}}{1 - \omega_{11}}}, \\ \omega_{12} = \frac{1}{2} M_1 + \frac{M_1^2}{2\sqrt{M_2}} \ln \frac{\sqrt{M_2} + 1}{\sqrt{M_1}}, \quad \omega_{11} = 0,406; \\ M_1 = m_1 / (m_1 + m_2), \quad M_2 = m_2 / (m_1 + m_2),$$

где  $\sigma_{11}$  и  $\sigma_{22}$  – эффективные диаметры молекул при температуре  $T$ .

Полученное нами уравнение (4) для вычисления зависимости коэффициента диффузии от давления может быть использовано только в случае стационарной диффузии при фиксированных значениях концентраций  $c_1$  и  $c_2$ .

Обычно считают, что коэффициент взаимной диффузии идеальных газовых систем слабо зависит от концентрации, в реальных системах эта зависимость достигает 20÷40 % [7]. Поэтому, если значения концентраций  $c_1$  и  $c_2$  в процессе диффузии изменяются значительно (обычно это происходит в замкнутых установках), для расчета коэффициентов взаимной диффузии уравнение (5) необходимо проинтегрировать по концентрации. Среднее значение коэффициента диффузии для этого интервала концентрации можно найти по известным правилам усреднения:

$$\bar{D}_{12} = \frac{1}{c_1^L - c_1^0} \int_{c_1^0}^{c_1^L} D_{12}^p dc_1. \quad (5)$$

Коэффициент взаимной диффузии  $D_{12}^0$  слабо зависит от концентрации, поэтому, проинтегрировав (5), получим:

$$\bar{D}_{12}^p = \frac{D_{12}^0 P^0}{P} z_1 z_2 A, \quad (6)$$

где

$$A = \frac{c_2^L - c_2^0}{c_1^L - c_1^0} \cdot \frac{c_1^p \sqrt{m_1 z_2} + c_2^p \sqrt{m_2 z_1}}{c_1^p z_2 + c_2^p z_1 \alpha_{12}} \bigg/ \frac{c_1 \sqrt{m_1} + c_2 \sqrt{m_2}}{c_1 + \alpha_{12} c_2}.$$

Формула (6) для вычисления коэффициентов диффузии при различных давлениях взята из предложенной авторами настоящей статьи модели реального газа. Насколько вычисленные по этим формулам значения  $D_{12}^0$  совпадают с измеренными становится ясно при сравнении с экспериментальными данными.

Таким образом, при указанных допущениях формулы (4) и (6) позволяют рассчитать коэффициенты диффузии в широком диапазоне давлений, температур и концентраций. Для их расчета при давлении  $P$  достаточно знать величину коэффициента диффузии при давлении  $P^0$  и соответствующей температуре, а также соответствующие значения сжимаемости чистых газов. В настоящее время для большинства

технически важных газов эти данные имеются. Значения коэффициентов взаимной диффузии  $D_{12}^0$  при давлении  $P^0$  и соответствующей температуре также можно вычислить в рамках кинетических теорий: строгой (Чепмена, Энскога – Торна) и элементарной (Максвелла – Больцмана – Джинса) для любых модельных потенциалов, описывающих кинетические свойства этих газов.

В случае небольшого изменения концентраций продиффундировавших газов (порядка 1–3 %) коэффициент взаимной диффузии можно вычислять по следующей формуле:

$$\bar{D}_{12}^P = D_{12}^0 P^0 z_1 z_2 / P, \quad (7)$$

поскольку остальные члены уравнений (4) и (6) при этих условиях практически равны единице.

Используя формулы для числовой плотности и массы молекул (1) и (2), коэффициент взаимной диффузии при любом давлении можно записать по теории Энскога – Торна в следующем виде [15]:

$$D_{12}^P = D_{12}^0 Y_{12}^0 P^0 \left( \frac{c_1^0}{z_1^0} + \frac{c_2^0}{z_2^0} \right) / \left[ P Y_{12}^P \left( \frac{c_1}{z_1} + \frac{c_2}{z_2} \right) \right], \quad (8)$$

где  $Y_{12}^0$  и  $Y_{12}^P$  – поправка Торна при давлениях  $P$  и  $P^0$ .

По полученным формулам (6), (7) и (8) были вычислены коэффициенты взаимной диффузии для тех систем газов, по которым имеются достоверные данные о зависимости коэффициентов взаимной диффузии от давления.

Сравнение показало, что вычисленные по формулам (6) и (7) данные практически совпадают с экспериментальными в пределах ошибки эксперимента. Вычисленные по формуле (8) коэффициенты взаимной диффузии согласуются с экспериментальными только в областях, далеких от линии фазового перехода.

Результаты расчетов по формулам (7) и (8) для некоторых исследованных систем газов приведены на рисунке. Как видно из рисунка, наилучшее совпадение с экспериментом наблюдается для расчетов по формуле, полученной в рамках теории Максвелла – Больцмана – Джинса. Из графиков также видно, что существенная зависимость коэффициентов взаимной диффузии наблюдается в том случае, когда параметры газов системы приближаются к линии фазового перехода одного из компонентов в жидкость. Как видно из рисунка, кинетическая

теория Энскога – Торна описывает зависимость коэффициентов взаимной диффузии от давления только качественно, модифицированная нами формула Энскога – Торна согласуется с экспериментом только в области тех параметров, при которых реальные свойства этих газов не сильно проявляются.

Авторами настоящей статьи было проведено исследование [7] концентрационной зависимости коэффициентов взаимной диффузии при различных давлениях ряда углеводородных систем. Результаты измерений для системы водород – углекислый газ приведены в табл. 2.

Как видно из таблицы, предложенная формула хорошо описывает и концентрационную зависимость коэффициентов взаимной диффузии газов. Такое сравнение было проведено и для других углеводородных систем, во всех случаях наблюдается хорошее совпадение теоретических и экспериментальных результатов.

Таблица 2

Коэффициенты взаимной диффузии системы водород – углекислый газ при различных давлениях и концентрациях ( $T = 297 \text{ K}$ )

$P$ , МПа	Коэффициент взаимной диффузии $D_{12}$ , $\text{см}^2/\text{с}$					
	100 % в 100 % $\text{CO}_2$		73 % $\text{H}_2 + 27$ % $\text{CO}_2$ в 100 % $\text{H}_2$		13 % $\text{H}_2 + 87$ % $\text{CO}_2$ в 100 % $\text{CO}_2$	
	Эксперимент	Теория (б)	Эксперимент	Теория (б)	Эксперимент	Теория (б)
0,1	0,645	0,644	0,574	0,572	0,706	0,708
1,0	0,0615	0,0615	0,0580	0,0573	0,0672	0,0674
3,0	0,0186	0,0187	0,0185	0,0182	0,0202	0,0201
5,0	0,0093	0,0092	0,0120	0,0119	0,0101	0,0099
Величина среднего отклонения $\epsilon$ , %		0,44		1,00		0,76

### Список литературы

1. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д.А. Франк-Каменецкий. – М.: Наука, 1967. – 490 с.
2. Карпушин А.Г. Коэффициенты взаимной диффузии гелия и двуокиси углерода при различных давлениях и температурах / А.Г. Карпушин, Ш.К. Биболов // Теплофизические свойства веществ и материалов. – М.: Издательство стандартов, 1982. – Вып. 17. – С. 43–52.

3. Филиппов Л.П. Жидкие углеводороды и нефтепродукты / Л.П. Филиппов, М.И. Шахларонов. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 193 с.
4. Незовитина М.А. Коэффициенты взаимной диффузии углеводородных газов / М.А. Незовитина // Радиоэлектроника, электротехника и энергетика: тез. докл. Девятой Междунар. науч.-техн. конф. студентов и аспирантов. – М.: МЭИ, 2003. – С. 17–18.
5. Богатырёв А.Ф. Взаимная диффузия углеводородных газов / А.Ф. Богатырёв, Л.И. Криволапова, М.А. Незовитина // Тез. докл. XI Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ. – СПб., 2005. – Т. 2. – С. 18.
6. Незовитина М.А. Коэффициенты диффузии некоторых пар газов при повышенном давлении / М.А. Незовитина // Радиоэлектроника, электротехника и энергетика: тез. докл. Двенадцатой Междунар. науч.-техн. конф. студентов и аспирантов. – М.: МЭИ, 2006. – Т. 3. – С. 59–60.
7. Незовитина М.А. Коэффициенты взаимной диффузии некоторых пар газов при различных концентрациях и давлениях / М.А. Незовитина // Информационные технологии, энергетика и экономика: сб. тр. V Межрегион. науч.-техн. конф. студентов и аспирантов. – Смоленск, 2008. – Т. 2. – С. 85–88.
8. Богатырёв А.Ф. Коэффициенты взаимной диффузии углеводородных газов / А.Ф. Богатырёв, М.А. Незовитина // Тез. докл. XII Российской конф. по теплофизическим свойствам веществ. – М.: 2008. – С. 172.
9. Чепмен С. Математическая теория неоднородных газов / С. Чепмен, Т. Каулинг. – М.: Иностран. лит., 1960. – 510 с.
10. Гиршфельдер Дж. Молекулярная теория газов и жидкостей / Дж. Гиршфельдер, И. Кертис, Р. Берд. – М.: Иностран. лит., 1961. – 929 с.
11. Laranjeira M.F. An elementary theory of thermal and pressure diffusion in gaseous binary and complex mixtures / M.F. Laranjeira // J. General theory Phys. – 1960. – V. 26. – N 6. – P. 409–416.
12. Jeans J.H. The dynamical theory of gases / J.H. Jeans. – New York: Dover publ. inc., 1920. – 444 p.
13. Bennet D.E. Density effects of the transport coefficients of gaseous mixtures / D.E. Bennet, C.F. Curtiss // J. Chem. Phys. – 1969. – V.51. – N 7. – P. 2811–2825.
14. Незовитина М.А. Методика расчета характеристик молекулярного массопереноса в широком диапазоне давлений / М.А. Незовитина,



А.Ф. Богатырёв // 28 Российская школа по проблемам науки и технологий: краткие сообщения. – Екатеринбург, 2008. – С. 75–77.

15. Богатырёв А.Ф. Методика расчета зависимости коэффициентов взаимной диффузии от давления / А.Ф. Богатырёв, М.А. Незовитина // ЭНЕРГЕТИКА-2008: инновации, решения, перспективы: докл. Междунар. науч.-техн. конф. – Казань, 2008. – Кн. 1: Теплоэнергетика. – С. 93–96.

16. Богатырёв А.Ф., Незовитина М.А. Уравнение молекулярного массопереноса для умеренно-плотных газов / А.Ф. Богатырёв, М.А. Незовитина // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – Казань: КГЭУ, 2009. – № 7–8. – С. 20–26.