

К вопросу о разделении газовых смесей

В.Г.Кригер, Л.В.Сериков

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

В первоначально однородных смесях газов различного молекулярного веса под действием сил тяжести и градиентов температуры может нарушиться однородность состава. Причиной этого будет взаимная диффузия компонент смеси, и в установившемся состоянии компоненты смеси будут частично разделены.

В настоящей статье обсуждается вопрос о разделении бинарной газовой смеси типа водород-азот под действием внешних сил и термодиффузии.

Показано, что разделение, вызываемое силой тяжести и инерциальными силами, незначительно и основной вклад в разделение дает термодиффузия. Подсчитаны величины термодиффузионного разделения для различных концентраций водорода в интервале температур $300^{\circ}\text{--}500^{\circ}\text{K}$. Полученные данные хорошо согласуются с экспериментом.

1. Разделение под действием внешних сил.

Рассмотрим смесь газов H_2 - N_2 , находящуюся в цилиндре высотой h и радиуса R . Направление продольной оси цилиндра совпадает с направлением силы тяжести, вращение цилиндра производится вокруг продольной оси.

Во внешнем поле с потенциалом $\Phi(x, y, z)$ условия термодинамического равновесия смеси будут иметь вид [1, 2]:

$$\mu_i + m_i \Phi_i(x, y, z) = \text{const} \quad (1)$$

где μ_i - химический потенциал i -й- компоненты смеси.

m_i - масса i -й- молекулы.

$i = 1, 2$ (индекс 2 здесь и далее относится к водороду).

Воспользуемся выражением μ для идеальных газов [1, 2]

$$\mu_i = kT \ln P + kT \ln n_i + f_i(T) \quad (2)$$

P - давление. T - абсолютная температура.

$n_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$ - молярная концентрация i -й компоненты.

$f_i(T)$ - функция только температуры.

Подставив (2) в (1), получим для n_i выражение:

$$n_i(x, y, z) = \frac{n_i(0) \exp \left[- \frac{m_i (\Phi(x, y, z) - \Phi(0))}{kT} \right]}{\sum_i n_i(0) \exp \left[- \frac{m_i (\Phi(x, y, z) - \Phi(0))}{kT} \right]} \quad (3)$$

где $n_i(0)$ - концентрация при $\Phi(x, y, z) = \Phi(0)$.

1. Разделение в поле сил тяжести:

Если гравитационное поле направлено по оси Z , то:

$$\Phi(x, y, z) - \Phi(0) = a h$$

где a - ускорение в поле силы тяжести.

$h = z - z_0$; z_0 - высота, принятая за начальную.

Тогда (3) переписывается в виде:

$$n_i(h) = \frac{n_i(0) \exp \left(- \frac{m_i a h}{kT} \right)}{\sum_i n_i(0) \exp \left(- \frac{m_i a h}{kT} \right)} \quad (4)$$

Подсчёт показывает, что при небольшой разнице высот ($h \sim$ десятков метров) разделение будет весьма невелико, даже при больших ускорениях. Например: при $h = 10$ м. $a = 10 \cdot g$, $n_2(0) = 10\%$ получим: $n_2 = 10,02\%$

2. Разделение во вращающемся цилиндре.

Вращение цилиндра с газом эквивалентно введению поля с потенциалом $\Phi = \frac{(\omega z)^2}{2}$, где z — расстояние от оси цилиндра

ω — угловая скорость.

Для этого случая (3) запишется в виде:

$$n_i(z) = \frac{n_i(0) \exp\left(\frac{m_i(\omega z)^2}{kT}\right)}{\sum_i n_i(0) \exp\left(\frac{m_i(\omega z)^2}{kT}\right)} \quad (5)$$

Разделение будет тоже весьма незначительно. Например, при $\omega = 20 \frac{1}{\text{сек}}$, $z \sim 2$ м разделение будет такого же порядка,

как и в первом случае.

Таким образом, разделение смеси, как в случае действия сил тяжести, так и во вращающемся цилиндре будет весьма незначительно.

П. Разделение смеси в результате термодиффузии.

Несколько большее разделение достигается при термодиффузии, т.е. диффузии, вызванной наличием в смеси градиента температуры. Рассмотрим смесь газов, заключенную в цилиндре (стоящем вертикально), между торцами которого поддерживается постоянная разность температур. Чтобы исключить влияние конвекции, верхний торец имеет большую температуру: $T' > T$.

Теория этого процесса была развита в работах Чепмена и Энскога [3]. Из этой теории следует, что однородность

состава наблюдается только при однородности температуры, наличие же температурного градиента вызывает градиент концентраций, а именно:

$$\frac{dn_2}{dz} = k_T \frac{1}{T} \frac{dT}{dz}$$

откуда, считая k_T постоянным, получим:

$$n_2' - n_2 = k_T \ln \frac{T'}{T}, \quad (6)$$

где $n_2 = \frac{n_2}{\sum n_i}$ - объемная концентрация "легкой" компоненты в области с температурой T .

n_2' - в области с температурой T' .

Величина $\Delta n_2 = n_2' - n_2$ называется разделением и из (6) видно, что при $k_T > 0$, $\Delta n_2 > 0$ т.е. концентрация "легкой" компоненты будет выше в области .

Коэффициент k_T называется "термодиффузионным отношением" и будет обсуждаться ниже. Здесь отметим, что

k_T , а следовательно, Δn_2 зависит от:

- 1) отношения масс и диаметров 2-х видов молекул (k_T возрастает с увеличением этого отношения),
- 2) природы межмолекулярных сил: k_T максимально, когда молекулы взаимодействуют как упругие шары,
- 3) относительного содержания двух компонент:

$$k_T = \alpha_T n_1 n_2, \quad (7)$$

где термодиффузионная постоянная α_T слабо зависит от n_1 и n_2 . Из (7) видно, что k_T максимально при $n_1 = n_2$ и сильно уменьшается при уменьшении концентрации любой компоненты.

Анализ экспериментальных данных показывает, что в довольно широком диапазоне температур, для данного состава смеси, Δn_2 возрастает линейно с увеличением $\ln \frac{T'}{T}$ т.е. , что в этой области температур k_T зависит только от состава смеси.

Например, по данным Грю [4], k_T не зависит от температуры в пределах 160–600°K. Мы в своем рассмотрении ограничиваемся следующей областью температур: $T=300^\circ\text{K}$, $T'=300\text{--}500^\circ\text{K}$. Таким образом, для подсчета разделения необходимо задаться составом смеси и вычислить термодиффузионное отношение k_T .

Величина k_T может быть вычислена лишь в первом приближении и только для простейших видов взаимодействия молекул, к которым относятся, в частности, следующие:

- 1). молекулы взаимодействуют как твердые шары,
- 2). молекулы отталкиваются с силой $F = \frac{K}{r^n}$.

где K — постоянная силы взаимодействия.

r — расстояние между молекулами.

В первом приближении выражение для k_T имеет вид

$$k_T = 5(c-1) \frac{S_1 n_1 - S_2 n_2}{Q_1 n_1^2 + Q_2 n_2^2 + Q_{12} n_1 n_2} n_1 n_2 = \alpha_T \cdot n_1 n_2. \quad (8)$$

$Q_1; Q_2; Q_{12}; S_1; S_2$ являются довольно сложными функциями интегралов столкновений. Вычисление этих интегралов представляет большие математические трудности и может быть проведено только для простых видов взаимодействия молекул, например, для модели твердых шаров.

Множитель $5(c-1)$ при использовании этой модели достигает своего максимального значения равного 1.

Величины $Q_1; Q_2; Q_{12}; S_1; S_2$ в (8) зависят от отношения масс и закона взаимодействия как одинаковых, так и неодинаковых молекул. Для оценки степени приближения закона взаимодействия молекул к модели твердых шаров вводят отношение термодиффузионных постоянных

$$R_T = \frac{k_T}{k_T^{(\infty)}} = \frac{\alpha_T}{\alpha_T^{(\infty)}}, \quad (9)$$

где $k_T^{(\infty)}$ и $\alpha_T^{(\infty)}$ — рассчитаны по модели твердых шаров.

Величина R_T зависит от относительного содержания компонент ещё меньше, чем α_T и поэтому может служить характеристикой смеси. Теоретический расчет R_T , к сожалению, возможен только для смеси изотопов и для случая с

очень большим отношением масс молекул $\frac{m_1}{m_2} \rightarrow \infty$ [4]. Тем не менее, R_T неоднократно оценивалось, как экспериментально, так и теоретически и для смеси H_2-N_2 $R_T = 0,57$ (9)

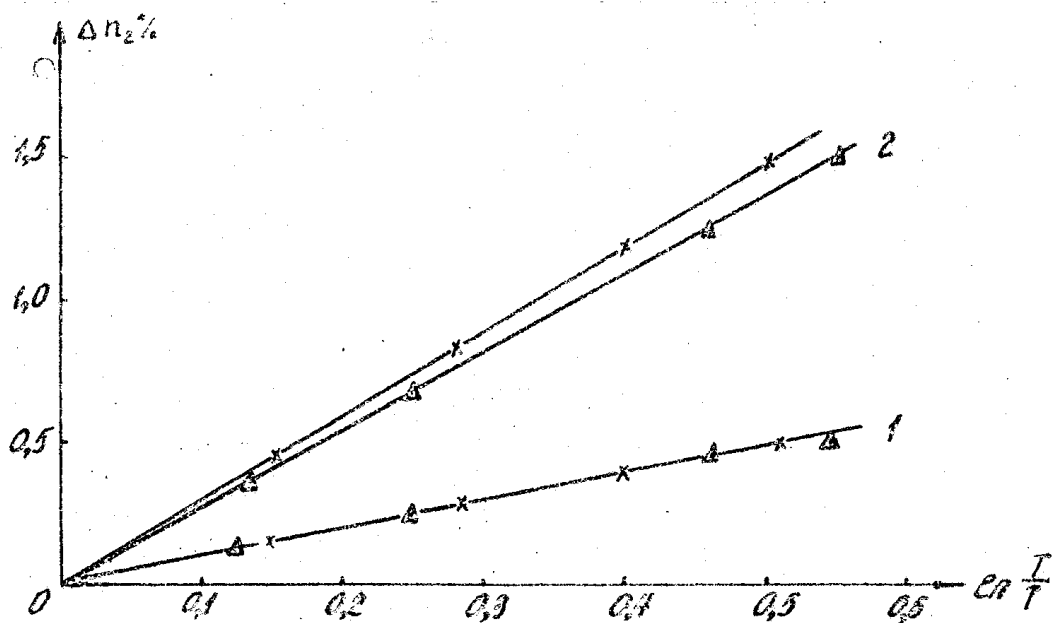


Рис. I. Зависимость $\Delta n_2\%$ от $\ln \frac{T'}{T}$

I - 4% 2 - 14%

x - расчетные данные

Δ - экспериментальные данные

Таким образом, зная отношение масс, объемные концентрации компонент смеси и подсчитав S_1 ; S_2 ; Q_1 ; Q_2 ; Q_{12} можно подсчитать $\alpha_T^{(\infty)}$ и $k_T^{(\infty)}$ и воспользовавшись (9 и 9'), определить α_T и k_T для данного состава смеси.

Изложенным выше методом были подсчитаны α_T и k_T для смеси H_2-N_2 с концентрацией водорода 4% и 14%. Значения Q_1 ; Q_2 ; Q_{12} ; S_1 ; S_2 ; были взяты из таблицы [4] Прил.7). Полученные данные приведены в таблице I.

Таблица I.

n_2	4%	14%
α_T	0,23	0,24
k_T	0,009	0,029

Из таблицы видно, что α_T слабо зависит от состава смеси. Эти значения α_T совпадают со значениями, приводимыми различными авторами ([4] прил.5). По значениям k_T , приведенным в табл. I, были рассчитаны разделения смеси H_2-N_2 для 4% и 14% H_2 . Температура при расчетах: $T = 300^\circ K$, $T' = 300-500^\circ K$. По данным расчета были построены графики зависимости Δn_2 от $\ln \frac{T'}{T}$ (приведенные на рис.1). Для сравнения с экспериментом были использованы данные Иббса [4] для концентраций водорода 4.7% и 10.7%. Экспериментальные данные для 10.7% были пересчитаны для 14% H_2 . Из графиков видно, что совпадение расчетных данных с экспериментом достаточно хорошее.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Статистическая физик., М., 1964.
2. Д.Тер Хаар, Г.Вергеланд, Элементарная термодинамика, М., 1968.
3. С.Чепмен, Т.Каулинг, Математическая теория неоднородных газов, И.Л., 1960.
4. К.Э.Грю, Т.Л.Иббс, Термическая диффузия в газах, М., 1956.