

УДК 533.15

Б. И. Таренко, В. Н. Шекуров

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЗАИМНОЙ ДИФфуЗИИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ключевые слова: взаимная диффузия, хроматографический метод, детектор, эксперимент.

Описывается оборудование и методика проведения эксперимента. Приводятся полученные результаты измеренных коэффициентов взаимной диффузии и сравнения их с теоретическими значениями, рассчитанными по методу Энско-Торна.

Keywords: mutual diffusion, the chromatographic method, a detector experiment.

Describes the equipment and methods of the experiment. We present the results of the measured mutual diffusion coefficients and comparing them with the theoretical values calculated by the method of Anscombe-Thorn.

Диффузионный перенос массы часто является основным содержанием процесса (испарения жидкости, смешения и разделения газов). В случае химических процессов, протекающих в промежуточных или диффузионных областях, кинетика диффузионного переноса массы частично или полностью определяет скорость процесса. Изучение диффузии в газовой или парогазовой фазах является одним из путей исследования сил взаимодействия между молекулами.

Совершенствование существующих и создание новых процессов химической технологии предусматривает знание характеристик молекулярного переноса массы в газовой фазе, в том числе и знание коэффициентов взаимной диффузии, так как КВД входят в уравнения для расчета многочисленных процессов и аппаратов современной химической технологии, нанотехнологии [1,2].

Справочная литература содержит ограниченные сведения по значениям КВД, особенно в условиях повышенных давлений и температур. Описано много различных методов для замеров коэффициентов взаимной диффузии газов и паров различных органических соединений. Однако, при проведении экспериментов большинство из этих методов требует больших затрат времени.

На основании последних достижений в теории хроматографии для быстрого и достаточно точного определения КВД нами выбран хроматографический метод.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментального определения коэффициентов взаимной диффузии и теоретически рассчитанных по методу Энско-Торна. Теоретические значения коэффициентов взаимной диффузии сравнены с экспериментальными данными. Сравнение показывает, что расчет этим методом в исследуемом диапазоне давлений и температур для изучаемых веществ получается приемлемым.

Коэффициенты взаимной диффузии (КВД) паров жидкостей в гелий определяли хроматографическим методом 2 на газовом хроматографе Цвет-129 с ионизационно-пламенным детектором. Колонка

прибора выполнена из нержавеющей стали с внутренним диаметром 3 мм и длиной 289 см. Скорость газо-носителя устанавливалась в пределах 0,2-0,5 см/сек. Жидкость объемом порядка 8^{-2} - 10^{-2} мкл вводилась непосредственно в колонку микрошприцем.

При замерах под давлением на выходе из колонки устанавливали постоянный дроссель-трубку.

Дифференциальное уравнение, описывающее изменение концентрации вещества, при времени порядка, в потоке имеет вид 2-4.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = U \frac{\partial c}{\partial x} + D_e \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

Эффективный коэффициент диффузии связан с коэффициентом взаимной диффузии уравнением [2], [4].

$$D_e = D + \frac{d^2 U^2}{192 D} \quad (2)$$

В уравнениях 1 и 2 c – концентрация; t – время; U – средняя скорость по поперечному сечению трубки; d – внутренний диаметр трубки.

В работе [7] приведено решение уравнения (1), которое с учетом линейного диапазона чувствительности детектора имеет вид:

$$h = \frac{AL}{\sqrt{D_e t}} \exp \left[-\frac{(L - ut)^2}{4D_e t} \right] \quad (3)$$

где h – высота хроматографического пика; A – постоянная; L – длина хроматографической колонки.

Эффективный коэффициент диффузии определяли по уравнению (3), используя метод наименьших квадратов. Значения h и L снимали в 5-12 точках переднего профиля хроматографического пика.

Современные теоретические методы позволяют с хорошей точностью рассчитать коэффициенты взаимной диффузии бинарных смесей, что значительно легче и проще чем экспериментальное их измерение. Расчет КВД производился по выражению, предлагаемому теорией Энско для плотных

газов, которую Торн [3] распространил на случай бинарных газовых смесей.

КВД для сжатых газовых смесей связан с его величиной при атмосферном давлении выражением:

$$D = \frac{D^0 z}{p x} \quad (4)$$

$$x = 1 + \frac{\pi}{12 n_1 \sigma_1^3 \left(8 - 3 \sigma_1 / \sigma_{12} \right)} + \frac{\pi}{12 n_2 \sigma_2^3 \left(8 - 3 \sigma_2 / \sigma_{12} \right)} + \dots$$

где $\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$; D^0 - коэффициент взаимной диффузии при нормальном давлении; p - давление; z - коэффициент сжимаемости газовой смеси; σ_1 и σ_2 - диаметры молекул (идеализированы в виде твердых сфер) диффундирующих газов; n_1 и n_2 - плотности числа молекул газов.

Исследуемые газы до давления 1,0 МПа ведут себя как идеальные, в чем можно убедиться на основе значений коэффициентов сжимаемости этих газов [3]. Следовательно, плотность числа молекул можно рассчитать по законам идеальных газов.

В таблице 1 представлены экспериментальные значения КВД для системы пентан-гелий, также в этой таблице дано сравнение экспериментальных данных с теоретическими. В исследовании использовались пентан марки «Ч» и гелий марки «ВЧ».

Таблица 1 - Экспериментальные значения коэффициентов взаимной диффузии (см²/сек) для системы пентан – гелий и сравнение их с расчетными, определенными по теории Энскога-Торна

T = 353,5 K				
P, МПа				Δ, %
0,100	0,4000	±0,0144	0,4526	13,2
0,206	0,1901	±0,0034	0,2192	15,3
0,445	0,0900	±0,0040	0,0995	10,5
0,446	0,08875	±0,00222	0,09923	11,8
0,609	0,06727	±0,00242	0,07203	7,1
0,706	0,05874	±0,00164	0,06181	5,2
0,794	0,06240	±0,00293	0,05470	12,3
0,956	0,04439	±0,00199	0,04504	1,46
1,04	0,03847	±0,00242	0,04121	7,12

T = 391,6 K				
0,100	0,4700	±0,0075	0,5333	13,5
0,183	0,2512	±0,0085	0,2888	15,0
0,225	0,2090	±0,0056	0,2339	11,9
0,359	0,1283	±0,0076	0,1445	12,6
0,447	0,1074	±0,0029	0,1140	7,0
0,584	0,08191	±0,00459	0,08661	5,7
0,794	0,06343	±0,00121	0,06214	4,6
0,997	0,05142	±0,00108	0,05147	0,0
T = 391,6 K				
0,100	0,5301	±0,0138	0,6117	15,4
0,168	0,4734	±0,0090	0,5660	19,6
0,296	0,1812	±0,0034	0,2032	12,1
0,402	0,1343	±0,0052	0,1482	10,3
0,578	0,09546	±0,00497	0,1015	6,3
0,706	0,07980	±0,00223	0,08209	2,9
0,995	0,05773	±0,00352	0,05666	1,9

Приведенное сравнение показывает, что расчет коэффициентов взаимной диффузии методом Энскога-Торна в исследуемом диапазоне давлений и температур для изучаемых систем получается приемлемым для инженерных расчетов.

Литература

1. Таренко Б.И., Шекуров В.Н., Бережной А.Н. Экспериментальное определение коэффициентов диффузии в тройных парогазовых системах // Вестник Казан. техн. ун-та. 2010. №11 С. 457-460.
2. Лежнева Н.В., Елизаров В.И., Гетман В.В. Моделирование на CHEMCAD узла ректификации бензола и смолоотделения с целью увеличения выработки бензола и снижения энергозатрат // Вестник Казан. техн. ун-та. 2012. Т.15, №17, С. 162-166.
3. Гиршфельдер Дж., Кертинс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей – М: ИЛ, 9161, 926 с.
4. Giddings J.C., Seager S.L. J.Chem.Phys. 1960, vol. 33, №5, 1979-1980pag.
5. Taylor G. Proc. Roy.Soc. ser.A., 1953, vol. 219, №1137, 186-203pag.
6. Aris R., Proc. Rou. Soc. ser. A., 1956, vol. 235, №1274, 67-78 pag.
7. Levenspiel O., Smith W.K., Chem. Eng. Sci., 1957, vol. 6, 227-233pag.