

КОНВЕКТИВНАЯ ДИФфуЗИЯ В ДВОЙНОЙ ЖИДКОЙ СИСТЕМЕ
В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

Ю. Б. Иванов и В. Г. Левич

Еще Гиббсом [1] было установлено, что движущей силой диффузионного процесса, т. е. величиной, определяющей значение потока вещества j , является градиент парциального (химического) потенциала.

Выяснение правильности этого утверждения было тем более существенным, что согласно обычно принятой трактовке диффузионных явлений движущей силой является градиент концентрации, а не градиент парциального потенциала. Первый из них не претерпевает каких-либо изменений в критической точке, так что никаких особенностей диффузии в критической области концентраций обнаруживаться не должно.

Обращение коэффициента диффузии в нуль в критической точке в жидкой двухкомпонентной системе было впервые обнаружено И. Р. Кричевским и его сотрудниками [2] и подробно исследовано в той же лаборатории Ю. В. Цеханской [3]. В последней работе изучалась диффузия в растворах воды — триэтиламина. Наблюдения в критической области должны подтвердить предсказания теории. Прекращение диффузии в критической области должно существенно влиять на скорость гетерогенных реакций, в которых участвует диффундирующее вещество.

В цитированной работе Ю. В. Цеханской экспериментально изучалось растворение диска из прессованной терефталевой (паратолуиловой) кислоты, происходящее в результате ее взаимодействия с триэтиламином с образованием растворенной в воде соли (сама терефталевая кислота в воде нерастворима).

Скорость растворения в этих условиях определялась потоком триэтиламина к поверхности вращающегося диска. Скорость вращения диска составляла 10,6 и 8,4 об/сек. Диаметр диска из терефталевой кислоты составлял 0,81 см, так что числа Рейнольдса были $2 \cdot 10^4$ и 10^4 соответственно.

Результаты измерений скорости растворения вращающегося диска терефталевой кислоты для $Re = 2 \cdot 10^4$ при температуре 290°K приведены на рис. 1, на котором кривая 1 представляет измеренные, прямая 2 — рассчитанные по формуле значения скоростей для диффузионного потока на вращающийся диск в условиях конвективной диффузии, введенной одним из нас [4]. На этом рисунке приведены значения плотности потока триэтиламина (равные измеренным значениям скорости растворения терефталевой кислоты) в зависимости от концентрации триэтиламина.

Концентрация 246 мг/см³ триэтиламина отвечает критической в растворе вода — триэтиламин.

Мы видим, что в докритической области скорость растворения весьма точно совпадает с рассчитанной. По достижении критической области пропорциональность между потоком триэтиламина и его концентрацией нарушается. Поток оказывается весьма слабо зависящим от объемной концентрации триэтиламина. Совершенно очевидно, что в критической области упоминаемая выше теория [4] конвективной диффузии и, в частности, соответствующая формула, как видно из рис. 1, не применима.

Для вывода формулы для потока вещества, справедливой в критической и закритической области концентраций, необходимо учесть следующие факторы: 1) зависимость коэффициента диффузии от концентрации диффундирующего вещества и, следовательно, от координаты y , отсчитываемой от поверхности диска; 2) зависимость вязкости раствора

от концентрации диффундирующего вещества, которая также может играть существенную роль.

Рассмотрим качественно картину изменения концентрации и других величин в зависимости от расстояния до поверхности вращающегося диска. Предположим, что концентрация триэтиламина в растворе $c_0 > c_k$, где c_k — критическая концентрация, и на поверхности диска $s=0$ (реакция триэтиламин + терефталевая кислота $\rightarrow$ растворимая соль и удаление растворенной соли являются быстрыми процессами). В области концентраций $s > c_k$ коэффициент диффузии весьма мал и конвективный перенос вещества преобладает над диффузионным. Однако конвективный перенос не может преобладать над диффузионным всюду, так как это отвечало бы

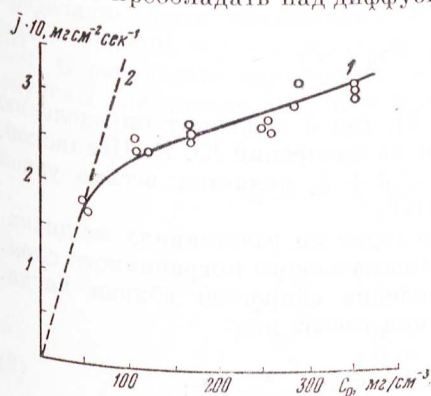


Рис. 1

Рис. 1. Скорость растворения терефталевой кислоты в растворах вода — триэтиламин при 17°C : 1 — экспериментальные данные; 2 — рассчитано по формуле В. Г. Левича $j = 0,62 D_0^{1/2} \nu^{-1/2} c_0^{1/2}$

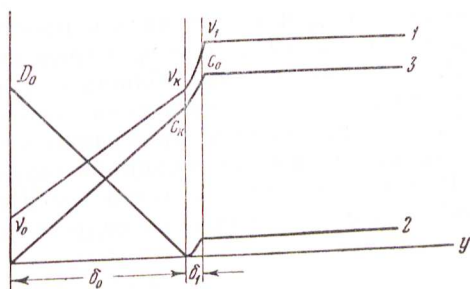


Рис. 2

Рис. 2. Схематический вид функции: 1 — $\nu(y)$; 2 — $D(y)$ и 3 — $c(y)$

постоянству концентрации. Это означает, что в некотором интервале расстояний концентрация падает от значения c_0 до c_k (рис. 2). Ширина этого интервала δ_1 будет оценена ниже. В интервале δ_1 коэффициент диффузии D падает от значения D_1 почти до нуля, вязкость — от ν_1 до ν_k . Конвективный перенос обеспечивает прохождение вещества через поверхность $s = c_k$.

Дальнейшее изменение концентрации от значения c_k до $s = 0$ происходит в области δ_0 в результате конвективной диффузии: оно совершается так близко к поверхности диска, что значение скорости ν_y движения жидкости здесь существенно ниже, чем вдали от диска. В области δ_0 коэффициент диффузии возрастает до значения D_0 , отвечающего весьма малой концентрации триэтиламина в воде, вязкость падает до величины ν_0 . Области δ_1 и δ_0 , в которых происходит изменение концентрации, представляют области диффузионного сопротивления. Мы в дальнейшем будем пренебрегать диффузионным сопротивлением в области δ_1 и считать, что все диффузионное сопротивление сосредоточено в области δ_0 . Действительно, толщина области δ_1 может быть оценена по формуле $j = D(c_0 - c_k)/\delta_1$; поскольку в этой области коэффициент диффузии изменяется сравнительно слабо. Значение δ_0 существенно больше, чем δ_1 . Это означает, что главное диффузионное сопротивление сосредоточено именно в слое δ_0 (движущие силы в обеих областях имеют один порядок величины).

Точное решение гидродинамической задачи с учетом зависимости вязкости от концентрации и уравнения конвективной диффузии с переменным коэффициентом диффузии связано с непреодолимыми математическими трудностями. Ввиду этого была произведена следующая схематизация проблемы.

1. Считается, что в области δ_0 изменение концентрации от $c = c_k$ до $c = 0$ происходит по некоторому закону, который в грубом приближении можно аппроксимировать линейным. Эта аппроксимация недостаточна для нахождения потока. Однако она считается достаточно хорошей для упрощения вида $D(c)$ и $v(c)$. Именно, если c изменяется по линейному закону, а зависимости $D(c)$ и $v(c)$ по данным Ю. В. Цеханской также близки к линейным, то мы будем считать, что в пределах $0 \leq \delta \leq \delta_0$ имеют место приближенные равенства

$$D = D_0 \left(1 - \frac{y}{\delta}\right), \quad (1)$$

$$v = v_0 + \frac{v_k - v_0}{\delta} y = v_0 + \alpha y \quad (2)$$

(вместо δ_0 будем всюду писать просто δ), где δ подлежит определению в дальнейшем, а D_0 , v_0 и v_k определены из измерений Ю. В. Цеханской.

2. Принимается, что область $\delta < y < \delta + \delta_1$ является весьма узкой и не влияет на распределение скоростей.

3. Все изменение концентрации происходит на расстояниях от диска, малых по сравнению с толщиной гидродинамического пограничного слоя.

Рассмотрим прежде всего распределение скоростей вблизи диска. В области $y < \delta$ уравнения гидродинамики имеют вид:

$$F^2 - G^2 + HF' = F'' + \frac{\alpha}{V\omega v_0} F' + \frac{\alpha}{V\omega v_0} F''\xi; \quad (3)$$

$$2FG + G'H = G'' + \frac{\alpha}{V\omega v_0} G' + \frac{\alpha}{V\omega v_0} G''\xi; \quad (4)$$

$$H' + 2F = 0. \quad (5)$$

Здесь использованы обозначения Кармана:

$$v_\varphi = r\omega G(\xi); \quad v_z = \sqrt{\omega v_0} H(\xi); \quad v_r = r\omega F(\xi); \quad \xi = \sqrt{\omega/v_0} y.$$

Поскольку нас интересует распределение скоростей вблизи диска, решение уравнений (3) — (5), удовлетворяющее граничным условиям на поверхности диска

$$\begin{aligned} F = H = 0, \quad G = 1 \quad \text{при} \quad \xi = 0, \\ F = G = 0 \quad \xi \rightarrow \infty, \end{aligned}$$

будем искать в виде

$$F = a\xi + b\xi^2 + c\xi^3; \quad G = 1 + d\xi + e\xi^2 + f\xi^3; \quad H = g\xi^2 + h\xi^3.$$

Подставляя эти разложения в систему уравнений (3) — (5), находим

$$F = a\xi - \frac{1}{2} (1 + \gamma a) \xi^2 - \frac{1}{3} [d - \gamma(1 + \gamma a)] \xi^3; \quad (6)$$

$$G = 1 + d\xi - \frac{1}{2} \gamma d \xi^2 + \frac{1}{3} [a + \gamma^2 d] \xi^3; \quad (7)$$

$$H = -a\xi^2 + \frac{1}{3} (1 + \gamma a) \xi^3, \quad (8)$$

где обозначено

$$\gamma = \frac{\alpha}{V\omega v_0} = \frac{v_k - v_0}{\delta V\omega v_0}. \quad (9)$$

Разложения (6) — (8) следует сомкнуть на некотором (безразмерном) расстоянии

$$\xi_s = \delta \sqrt{\frac{\omega}{\nu_0}} \quad (10)$$

от поверхности диска с аналогичными разложениями для жидкости с постоянной вязкостью ν_1 . При этом мы допускаем погрешность, связанную с тем, что пренебрегаем толщиной δ_1 .

Предполагая, что распределение скоростей при $\xi > \xi_s$ имеет обычный вид (см. [4], § 11), получаем из условий смыкания три условия для определения трех неизвестных величин, a , d и δ . Эти величины могут быть выражены через ν_0 , ν_k , ν_1 , ω , известные из измерений Ю. В. Цеханской. В результате трудоемких вычислений для триэтиламина при 290° K получены следующие значения величин (таблица)

c_0 , мг/см ³	100	200	300	400
$\sqrt{\frac{\nu_0}{\nu_1}}$	0,68	0,57	0,49	0,47
ξ_s	0,17	0,28	0,34	0,35
a	0,39	0,34	0,31	0,30

Таким образом $\delta \sim \sqrt{\nu_0/\omega}$ и имеют место неравенства: $\delta < \delta^*$ (δ^* — толщина гидродинамического пограничного слоя) $\delta < \delta^{**} \sim \left(\frac{D_0}{\nu_0}\right)^{1/3} = \sqrt[3]{\frac{\nu_0}{\omega}}$ (δ^{**} — толщина диффузионного пограничного слоя).

Переходя теперь к решению уравнения конвективной диффузии, имеем в силу (1)

$$\nu_y \frac{dc}{dy} = \frac{d}{dy} \left[D_0 \left(1 - \frac{y}{\delta} \right) \frac{dc}{dy} \right], \quad (11)$$

где

$$\nu_y = -a\omega^{3/2}\nu_0^{-1/2}y^2 = -Ky^2.$$

Уравнение (11) интегрируется непосредственно. Повторное интегрирование дает

$$c(y) = a_1 \int_0^y \left(1 - \frac{y}{\delta} \right)^{\left[\frac{K\delta^3}{D_0} - 1 \right]} \exp \left\{ \frac{K\delta^3}{D_0} \left[\frac{y}{\delta} + \frac{1}{2} \left(\frac{y}{\delta} \right)^2 \right] \right\} dy + a_2.$$

Граничные условия:

$$c = 0 \quad \text{при } y = 0; \quad (12)$$

$$c = c_k \quad \text{при } y = \delta; \quad (13)$$

дают возможность определить постоянные a_1 и a_2 .

Продолжать интегрирование за пределы плоскости $y = \delta$ не имеет физического смысла, так как в плоскости $y = \delta$ коэффициент диффузии обращается в нуль.

Приведенные выше оценки показывают, что конвекция обеспечивает поддержание постоянства концентрации в плоскости $y = \delta$ (иными словами, медленной стадией процесса является перенос вещества из плоскости $y = \delta$ к $y = 0$; перенос вещества из бесконечности к $y = \delta$ является быстрой стадией процесса).

С учетом граничных условий имеем окончательно

$$c(y) = \frac{c_K \int_0^y \left(1 - \frac{y}{\delta}\right)^{\left(\frac{K\delta^3}{D_0} - 1\right)} \exp \left\{ \frac{K\delta^3}{D_0} \left[\frac{y}{\delta} + \frac{1}{2} \left(\frac{y}{\delta} \right)^2 \right] \right\} dy}{\int_0^{\delta} \left(1 - \frac{y}{\delta}\right)^{\left(\frac{K\delta^3}{D_0} - 1\right)} \exp \left\{ \frac{K\delta^3}{D_0} \left[\frac{y}{\delta} + \frac{1}{2} \left(\frac{y}{\delta} \right)^2 \right] \right\} dy} \quad (14)$$

Кривая $c(y)$ представлена на рис. 3. Она действительно может быть в первом приближении аппроксимирована прямой.

Поток на поверхность диска

$$j = D_0 \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=0} = \frac{D_0 c_K}{\delta I} = \frac{D_0 c_K}{\xi \delta I} \sqrt{\frac{\omega}{\nu_0}}, \quad (15)$$

где

$$I = \int_0^1 (1-t)^{\beta-1} e^{\beta \left(t + \frac{t^2}{2} \right)} dt$$

и

$$\beta = \frac{K\delta^3}{D_0} = 0,256 \cdot 10^4 a \xi^3$$

в условиях опыта Ю. В. Цеханской. Интеграл вычислялся численно. При приведенном значении β он сходится быстро. В результате расчета получены следующие значения потока:

$$j = A D_0 c_K \sqrt{\frac{\omega}{\nu_0}}, \quad (16)$$

где число A зависит от концентрации раствора c_0 и имеет значения для концентраций мг/см^3 соответственно: 100, $A = 6,06$; 200, $A = 6,61$; 300, $A = 6,74$; 400, $A = 6,96$.

$j \cdot 10^3 \text{ мг.см}^{-2}\text{сек}^{-1}$

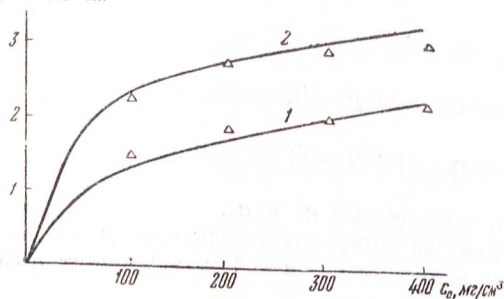


Рис. 4. Зависимость потока j от c_0 . Кривые 1 — для $\omega = 500$ об/мин. и 2 — для $\omega = 1000$ об/мин. получены экспериментально, точки — теоретические

Мы видим, что поток вещества оказывается слабо зависящим от концентрации c_0 и пропорциональным $\sqrt{\omega}$.

Зависимость j от c_K , а не от c_0 , связана таким образом с независимым характером переноса вещества до плоскости, в которой $c = c_K$ и от этой

плоскости на поверхность диска. Перенос вещества в плоскость $s = s_K$ обусловлен в основном конвекцией.

На рис. 4 изображена теоретическая и экспериментальная зависимости потока j от концентрации раствора s .

Мы видим, что теоретические значения потока очень хорошо совпадают с измеренными. Полученное выражение для плотности потока имеет общий характер для всех жидких растворов и критической области концентраций. Однако числовой коэффициент и его зависимость от s_0 связаны с числовым значением постоянных ν_0 , ν_K , ν_L , и ξ_s и у разных растворов могут иметь различное значение.

Выводы

1. Прекращение диффузии в двойной жидкой системе в критической области обуславливает существенное изменение скорости гетерогенных процессов.

Необходим учет зависимости коэффициентов диффузии и вязкости от концентрации растворенного вещества.

2. Основные предпосылки расчета диффузионного потока на вращающийся диск в условиях конвективной диффузии $4/1$ остаются справедливыми и для двойных жидких систем в критической области.

3. Поток вещества в этих условиях на вращающийся диск слабо зависит от s_0 , что связано с независимым характером переноса вещества из бесконечности до плоскости, в которой коэффициент диффузии обращается в нуль, и от этой плоскости — до поверхности диска.

Поступила
3.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. В. Гиббе, Термодинамические работы, Гостехтеоретиздат, М.—Л., 1950.
2. И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Л. Р. Линищ, ДАН, **99**, 113, 1954.
3. Ю. В. Цеханская, Кандидатская диссертация, Москва 1955; Журн. физ. химии, **30**, 2315, 1956.
4. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд-во АН СССР, М., 1952.

CONVECTIVE DIFFUSION IN A BINARY LIQUID SYSTEM IN THE CRITICAL REGION

Yu. V. Ivanov and V. G. Levich (Moscow)

Summary

In the critical region owing to the fall in the diffusion current to zero the concentration dependence of the diffusion and viscosity coefficients must be taken into account in the correlations of the convective diffusion theory.

On accounting for this dependence it becomes possible to derive a relationship between the flow of matter on the surface of a revolving disc and the concentration at infinity, analogous to that in the ordinary theory where the diffusion and viscosity coefficients are considered constant.

The flow of matter is little dependent on the concentration at infinity, being mainly determined by the critical concentration.

The derived relations are in good agreement with experiments.