

Разделение бинарных и тройных смесей посредством термодиффузии в условиях невесомости

Любимова Т.П., Шевцова В.М., Рыжков И.И.

Современные технологии производства и обработки материалов, добычи полезных ископаемых, прогнозирования природных явлений требуют адекватного описания процессов переноса тепла и массы в жидкостях и газах. Последние зачастую представляют собой смеси различных веществ с большим числом компонент. Если концентрация компонент в разных частях смеси различна, то в ней возникает процесс диффузии, направленный на устранение неоднородностей путем перемешивания за счет теплового движения молекул. При этом происходит перенос вещества из области больших концентраций в область меньших. Скорость перемешивания определяется значением *коэффициента диффузии*. При наличии неоднородностей температуры в смеси возникает явление термодиффузии (или эффекта Соре) – переноса вещества на молекулярном уровне под действием разности температур (рис. 1). Различные компоненты смеси могут перемещаться как в направлении понижения, так и повышения температуры. Интенсивность и направление перемещения компоненты определяются величиной и знаком *коэффициента Соре*.

Эффект термодиффузии играет важную роль во многих природных явлениях и технологических процессах. Он может оказывать влияние на распределение углеводородов в природных месторождениях благодаря наличию геотермального градиента температуры [1]. Эффект термодиффузии также используется для разделения изотопов в жидких и газовых смесях [2], для идентификации и разделения компонент нефти, оценке эффективности лекарственных средств, нанесения покрытий на металлические изделия. Для описания и прогнозирования процессов тепломассообмена в смесях необходимо знание коэффициентов диффузии и Соре, которые измеряют экспериментально. Измерение указанных коэффициентов в жидких смесях из двух и трех компонент является основной целью космического эксперимента ДСМИКС, проводимого в условиях микрогравитации на Международной Космической Станции (МКС).

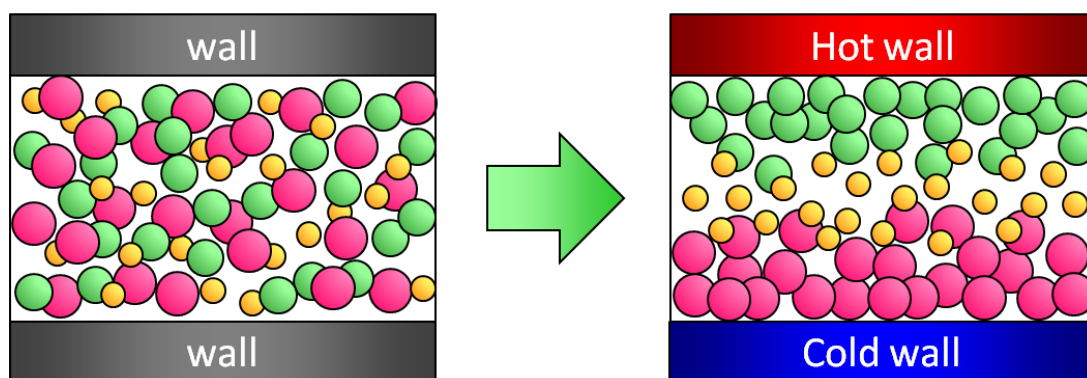


Рис. 1. Перераспределение молекул тройной смеси под действием термодиффузии (схематическое изображение). Красным и синим цветами показаны горячая и холодная границы соответственно [1]

Идея и описание эксперимента

Для измерения коэффициентов диффузии и Соре в эксперименте ДСМИКС используют прямоугольную полость (ячейку), горизонтальные границы которой поддерживаются при различных постоянных температурах. Неоднородность температуры в смеси приводит к возникновению неоднородности концентрации под действием термодиффузии. Это, в свою очередь, вызывает обычную диффузию. После установления равновесия между процессами диффузии (перемешивания) и термодиффузии (разделения) в смеси между границами полости устанавливается постоянная разность концентраций компонентов ΔC_i , которая пропорциональна приложенной разности температур ΔT [3]:

$$\Delta C_i = -S_{Ti} \Delta T.$$

Здесь S_{Ti} – коэффициент Соре компонента i . Коэффициент диффузии может быть определен путем наблюдения того, как разность концентраций изменяется со временем, в то время как коэффициент Соре определяется по данным стационарного разделения согласно формуле

$$S_{Ti} = -\frac{\Delta C_i}{\Delta T}. \quad (1)$$

В земных условиях нагрев осуществляется сверху для того, чтобы избежать возникновения конвекции (всплытия нагретой, более легкой жидкости и опускания холодной, более тяжелой жидкости под действием силы тяжести). Конвекция нарушает молекулярный перенос компонент и приводит к невозможности точного измерения коэффициентов диффузии и Соре. Она может возникнуть и при нагреве сверху, если более тяжелая компонента под действием термодиффузии накапливается вблизи верхней границы. Паразитное влияние конвекции может быть устранено путем проведения экспериментов в условиях невесомости, где обеспечивается чисто молекулярный перенос тепла и массы. Влияние конвекции особенно существенно для смесей с большим числом компонент, часть которых под действием термодиффузии концентрируется в более холодной области, а другая часть – в более горячей области.

Каждый сеанс эксперимента ДСМКС состоит из четырех основных этапов.

Этап 1. На верхней и нижней границах ячейки устанавливается постоянная температура и поддерживается до установления теплового равновесия.

Этап 2. На верхней и нижней границах ячейки устанавливаются различные температуры. Через некоторое время в ячейке формируется линейное распределение температуры. Поскольку характерное время диффузии значительно больше характерного времени теплопроводности, концентрация смеси на этом этапе остается однородной (практически не изменяется).

Этап 3. После установления градиента температуры начинается процесс термодиффузионного разделения смеси, который продолжается до достижения системой стационарного состояния (рис. 2).

Этап 4. После достижения стационарного состояния разность температур снимается.

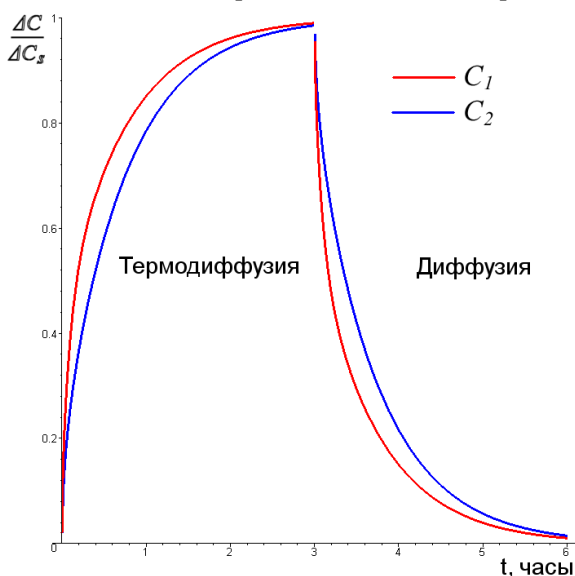


Рис. 2. Схема этапов 3 и 4 (зависимость разности концентраций между верхней и нижней границей ячейки от времени)

На обеих медных пластинах устанавливается средняя температура. Вследствие диффузионного перемешивания распределение концентраций со временем становится однородным (рис. 2).

Эксперимент ДСМИКС проводится с помощью аппаратуры SODI (инструмент оптической диагностики), размещенной в Герметичном контейнере с перчатками. Последний установлен в европейском модуле Коламбус на Международной космической станции. Все ячейки заполняются жидкими смесями на Земле и доставляются на МКС. Астронавт осуществляет монтаж аппаратуры (рис. 3), после чего эксперимент проводится в автоматическом режиме.

Для получения полей температур и концентраций используется оптическая интерферометрия (рис. 4а). Пучок лазерных лучей проходит через полость со смесью перпендикулярно градиенту температуры. Неоднородности температуры и концентрации в полости приводят к изменению показателя преломления лучей. Цифровая оптическая интерферометрия обеспечивает регистрацию изменения показателя преломления в пространстве и во времени. Регистрация интерференционных картин, получающихся при взаимодействии возмущенного пучка, проходящего через полость, с невозмущенным пучком, проходящим мимо полости (рис. 4б) в разные моменты времени, и последующая их обработка позволяют восстановить изменение полей температуры и концентрации во времени. Сопоставление этих данных с точным решением уравнений переноса тепла и массы позволяет определить коэффициенты диффузии и термодиффузии. Заметим, что поле температуры в полости устанавливается значительно быстрее, чем поле концентрации, так перенос тепла происходит гораздо быстрее, чем диффузия компонентов. Это позволяет разделить процессы переноса тепла и массы во времени.



Рис. 3. Астронавт Майк Хопкинс монтирует блок ячеек DCMIX в модуль SODI

Для определения концентраций компонент в бинарных смесях достаточно одного лазерного луча, но в случае тройных смесей необходимо использование двух лазерных лучей с различными длинами волн. Пусть Δn_1 и Δn_2 – изменения показателей преломления лучей с длинами волн λ_1 и λ_2 за счет изменения концентраций компонент ΔC_1 и ΔC_2 . Для определения концентраций компонент тройной смеси нужно решить систему уравнений

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial n_1}{\partial C_1} \right)_{T_0, C_{20}} \Delta C_1 + \left(\frac{\partial n_1}{\partial C_2} \right)_{T_0, C_{10}} \Delta C_2 &= \Delta n_1 \\ \left(\frac{\partial n_2}{\partial C_1} \right)_{T_0, C_{20}} \Delta C_1 + \left(\frac{\partial n_2}{\partial C_2} \right)_{T_0, C_{10}} \Delta C_2 &= \Delta n_2 \end{aligned} \quad (2)$$

Коэффициенты контрастности $\partial n_i / \partial n_j$, $i, j = 1, 2$, измеряются в отдельном эксперименте.

Для нахождения разностей концентраций ΔC_i в стационарном состоянии нужно решить систему уравнений (2), после чего коэффициенты Соре определяются по формулам (1). Однако, матрица, состоящая из коэффициентов контрастности, может быть плохо обусловленной (малые ошибки в измерении правых частей (1) приводят к большим ошибкам в решении). Доступные лазерные диоды внутри SODI (670 нм и 935 нм) подходят не для любых жидкостей и концентраций, поэтому предварительно проводятся измерения показателя преломления во всем пространстве концентраций для

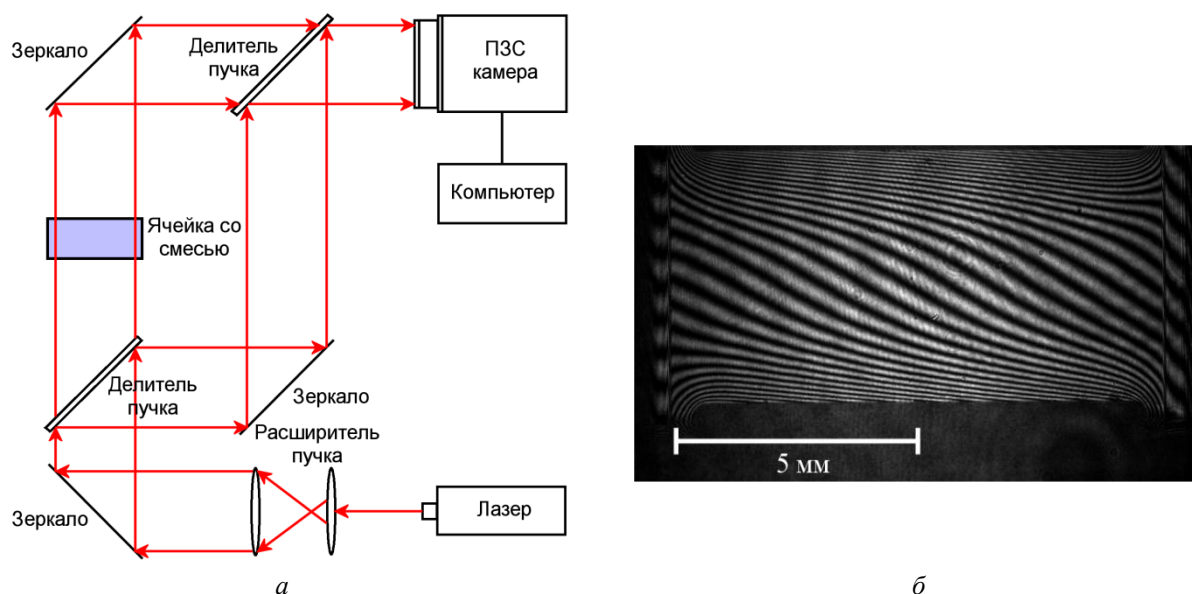


Рис. 4. Схема экспериментальной установки для измерения коэффициентов диффузии и термодиффузии (а) и типичная интерференционная картина (б)

двух указанных длин волн и определяется число обусловленности матрицы для различных составов смесей.

Коэффициенты Соре также могут быть определены по данным нестационарных измерений. В этом случае разности показателей преломления между верхней и нижней границами ячейки и соответствующие разности концентраций в (2) зависят от времени. Минимизация разности между экспериментальными кривыми и теоретическими зависимостями, полученными на основе точного решения уравнений переноса массы, позволяет определить коэффициенты диффузии и Соре. Для этого в работе использовалась комбинация метода наименьших квадратов и симплекс-метода Нелдера-Мида [4].

Результаты эксперимента ДСМИКС–1

В рамках проекта ДСМИКС проводится измерение коэффициентов диффузии и Соре в жидких смесях из трех компонент. В серии экспериментов ДСМИКС–1, проведенном в 2011–2012 годах исследовались трехкомпонентные смеси углеводородов тетралин–изобутилбензол–додекан с различными массовыми долями компонент (5 ячеек) и бинарная смесь тетралин–додекан (1 ячейка) [4, 5]. Выбор указанных компонент обусловлен тем, что они являются представителями основных групп химических соединений, входящих в состав нефти (нафтеновые, ароматические, парафиновые). Общее время проведения каждого сеанса эксперимента составляло около 15 часов. Профили концентраций в смеси тетралин (80 %) – изобутилбензол (80 %) – додекан (10 %) в стационарном состоянии (в конце этапа Соре) показаны на рис. 5. Как видно, под действием термодиффузии концентрация тетралина возрастает у холодной границы, в то время как концентрация изобутилбензола и додекана повышается вблизи нагретой границы. Разность температур между стенками в этом сеансе составляла 10 градусов, средняя температура – 25 градусов Цельсия. По результатам измерений были получены следующие значения коэффициентов Соре: $S_T = (1,41 \pm 0,03) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (тетралин), $S_T = (-0,59 \pm 0,07) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (изобутилбензол), $S_T = (-0,82 \pm 0,04) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (додекан) [4, 5].

Результаты эксперимента ДСМИКС–2

В эксперименте ДСМИКС–2, проведенном в 2013–2014 гг., изучались диффузия и термодиффузия в трехкомпонентной смеси циклогексан–метанол–толуэн с различными массовыми долями компонент (5 ячеек) и бинарной смесью цик-

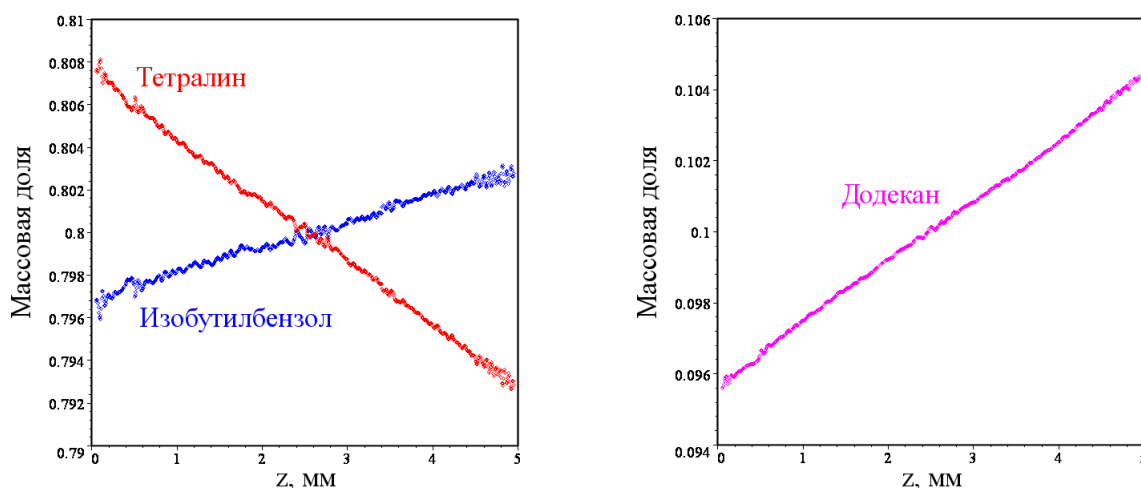


Рис. 5. Профили концентраций в тройной смеси тетралин (80 %) – изобутилбензол (80 %) – додекан (10 %) в стационарном состоянии

логексан – метанол. Предварительные наземные эксперименты показали, что термодиффузионное разделение указанной тройной смеси в широкой области начальных концентраций приводит к возникновению гравитационной неустойчивости в жидкости [6]. Более тяжелые компоненты концентрируются у нагретой (верхней) границы, что вызывает конвективное перемешивание, препятствующее измерению коэффициентов молекулярного переноса (диффузии и Cорe). Это обуславливает необходимость проведения измерений в условиях микрогравитации, где вклад конвекции в тепломассоперенос пренебрежимо мал.

Рис. 6 показывает изменение величины числа обусловленности на плоскости концентраций компонент. Наилучшая область, выбранная для исследования лазерами из установки SODI, показана синим, наихудшая область – темно-красным. Пять экспериментальных точек для тройной смеси и одна для бинарной смеси выбраны как компромисс между хорошим числом обусловленности и лучшей совместимостью уплотняющих колец, используемых в ячейке, с рабочими смесями.

На рис. 7 представлены результаты обработки данных для ячейки с бинарной смесью толуэн-циклогексан. Показана зависимость коэффициентов Cорe от концентрации и от температуры.

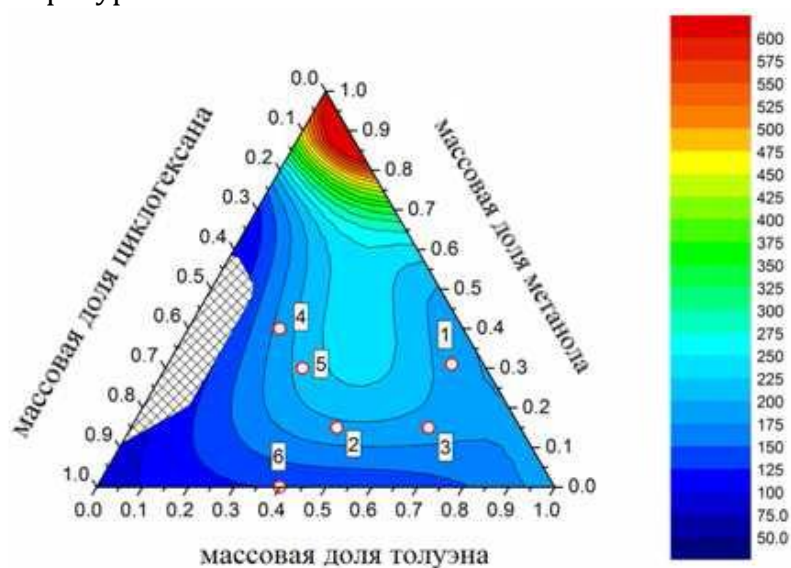


Рис. 6. Изменение числа обусловленности на плоскости концентраций компонент для смеси в эксперименте ДСМИКС-2 и экспериментальные точки. Штриховкой обозначена область несмешивания

Закключение

Результаты измерений коэффициентов диффузии и Соре в космических экспериментах существенно пополняют известные данные о теплофизических свойствах смесей. Они будут использованы в качестве эталонных значений для наземных экспериментов (если соответствующий эксперимент может быть проведен на Земле). С фундаментальной точки зрения, эти результаты также могут использоваться для проверки, усовершенствования и дальнейшей разработки существующих теорий переноса тепла и массы на молекулярном уровне, в том числе теоретических моделей для коэффициентов диффузии и термодиффузии. С практической точки зрения, полученные данные могут использоваться для описания и предсказания процессов теплообмена в таких областях, как добыча нефти, производство топлива, лекарств, средств промышленной и бытовой химии.

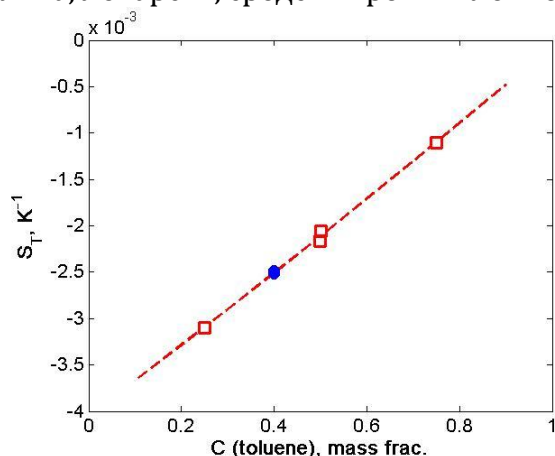


Рис. 7а. Зависимости коэффициента Соре бинарной смеси толуэн-циклогексан от концентрации при 25 °С. Красные символы – данные наземных экспериментов [9], синий – результат обработки экспериментов на МКС [8]

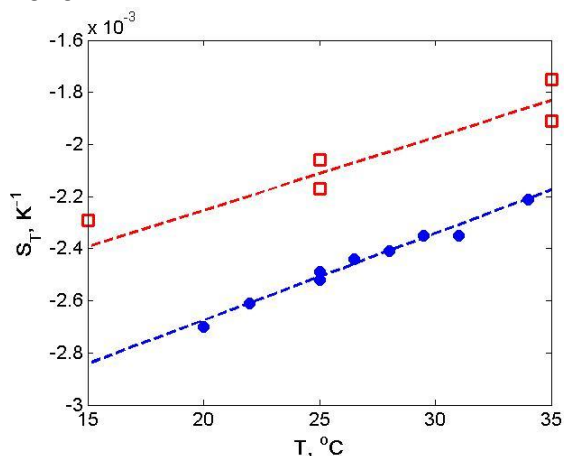


Рис. 7б. Зависимости коэффициента Соре бинарной смеси толуэн-циклогексан от температуры. Синие символы – результаты обработки экспериментов на МКС для $C = 0,40$ [8], красные – данные наземных экспериментов [9] для $C = 0,50$

Библиографический список

1. Firoozabadi A. Thermodynamics of hydrocarbon reservoirs – McGraw–Hill Professional, 1999.
2. Рабинович Г.Д. Разделение изотопов и других смесей термодиффузией. – М.: Атомиздат, 1981.
3. Рыжков И.И. Термодиффузия в смесях: уравнения, симметрии, решения и их устойчивость. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2013.
4. Khlybov O.A., Ryzhkov I.I., Lyubimova T.P. Contribution to the benchmark for ternary mixtures: Measurement of diffusion and Soret coefficients in 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene, isobutylbenzene, and dodecane onboard the ISS // The European Physical Journal E. – 2015. – Vol. 38, Is. 4. – P. 115.
5. Bou-Ali M.M., et. al. Benchmark values for the Soret, thermodiffusion and molecular diffusion coefficients of the ternary mixture tetralin+isobutylbenzene+n-dodecane with 0.8-0.1-0.1 mass fraction // The European Physical Journal E. – 2015. – Vol. 38, Is. 4. – P. 113.
6. Shevtsova V., Santos C., Sechenyh V., Legros J.C., Mialdun A. Diffusion and Soret in Ternary Mixtures. Preparation of the DCMIX2 Experiment on the ISS // Microgravity Sci. Technol. – 2014. – Vol. 25. – P. 275–283.
7. Lyubimova T., Zubova N. Onset and nonlinear regimes of ternary mixture convection in a square cavity // The European Physical Journal E. – 2015. – Vol. 38, Is. 3. – Art. N. 19.
8. Mialdun A., Shevtsova V. Temperature dependence of Soret and diffusion coefficients for toluene–cyclohexane mixture measured in convection-free environment // The Journal of Chemical Physics. – 2015. – Vol. 143. – P. 224902.
9. Wittko G., Kohler W. // The European Physical Journal E. – 2006. – Vol. 21. – P. 283.