

На правах рукописи



Козлова Софья Владимировна

**КОНВЕКТИВНОЕ ДВИЖЕНИЕ И
ТЕРМОДИФфуЗИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ В
ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ КОЛОННЕ**

01.02.05 – "Механика жидкости, газа и плазмы"

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск — 2021

Работа выполнена в Институте вычислительного моделирования Сибирского отделения Российской академии наук — обособленном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения "Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук".

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук **Рыжков Илья Игоревич**.

Официальные оппоненты:

Марчук Игорь Владимирович, д. ф.-м. н., доцент, декан Механико-математического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Новосибирский национальный исследовательский государственный университет".

Гончарова Ольга Николаевна, д. ф.-м. н., доцент, профессор кафедры дифференциальных уравнений Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Алтайский государственный университет".

Ведущая организация:

Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук — филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук.

Защита состоится "21" декабря 2021 года в 16 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 003.054.04 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте гидродинамики им. М. А. Лаврентьева Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 15.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института гидродинамики им. М. А. Лаврентьева Сибирского отделения Российской академии наук и на сайте <http://www.hydro.nsc.ru>.

Автореферат разослан " ____ " _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 003.054.04,
канд. физ.-мат. наук

Прокудин Дмитрий Алексеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы и степень разработанности проблемы.

Перенос тепла и массы играет важную роль во многих природных явлениях и промышленных процессах. При исследовании природных явлений и разработке новых технологий требуется адекватное описание процессов переноса в жидких и газообразных средах. Жидкости и газы зачастую являются многокомпонентными средами, в которых наблюдается сложное взаимодействие между конвекцией, теплопроводностью, диффузией и перекрестными эффектами. К последним относятся эффект Дюфора - возникновение потока тепла под действием градиента концентрации и эффект Соре (термодиффузия) - возникновение потока массы под действием градиента температуры. Известные теоретические и экспериментальные исследования показали, что эффект Соре может играть важную роль в распределении компонентов в месторождениях углеводородов, в ядерных реакторах, в транспорте веществ через клеточные мембраны, разделении изотопов в смесях жидкостей и газов, при разделении полимеров и т. д.

Для описания тепломассообменных процессов в многокомпонентных смесях необходимо знать коэффициенты переноса, в том числе диффузии и термодиффузии. Они могут быть измерены экспериментально или оценены с помощью теоретических моделей. За последние десятилетия накоплена большая база экспериментальных данных для бинарных смесей, а также разработаны теоретические модели для описания диффузии и термодиффузии в бинарных системах. Для систем с тремя и большим числом компонентов коэффициенты переноса к настоящему времени измерены лишь для ограниченного числа смесей. В свою очередь, разработка и развитие аналитических методов для анализа многокомпонентных систем осложняется нехваткой экспериментальных данных.

В настоящее время экспериментальные методы измерения коэффициентов переноса активно развиваются. Одним из основных направлений является обобщение этих методов с бинарных на многокомпонентные системы. Явление термодиффузии имеет ряд особенностей, осложняющих проведение измерений. Например, явление аномальной термодиффузии, при которой более тяжелые компоненты концентрируются в более холодной области, по сей день не имеет четкого объяснения. Для отдельных смесей она может проявляться в определенном диапазоне концентраций компонентов, и для малоизученных смесей ее сложно предсказать заранее. Аномальная термодиффузия может привести к конвективной неустойчивости в поле силы тяжести, поскольку в этом случае в верхних слоях смеси происходит увеличение концентрации тяжелых компонентов.

Измерения коэффициентов диффузии для систем с тремя и большим числом компонентов являются более трудоемкими, чем для бинарных смесей, поскольку, согласно закону Фика, для смеси из n компонентов должно быть получено $(n-1) \times (n-1)$ коэффициентов. Особую сложность представляет собой измерение коэффициентов перекрестной диффузии, характеризующих изменение концентрации одного компонента смеси под действием потока массы другого компонента. Кроме того, значения коэффициентов диффузии могут зависеть от порядка представления компонентов в составе смеси, а также от системы отсчета, в которой были проведены измерения (среднемассовая, среднеобъемная, среднемолярная). На измерения в земных условиях может оказывать влияние сила тяжести, нарушающая чисто диффузионный перенос массы. В связи с этим возникает необходимость проведения экспериментов в условиях невесомости.

В настоящее время целым рядом европейских лабораторий проводятся исследования диффузионных и термодиффузионных свойств тройных смесей в земных условиях, а также в условиях отсутствия гравитации (серия экспериментов DCMIX, координируемых Свободным Университетом Брюсселя, Бельгия). Экспериментальные данные по коэффициентам диффузии, полученные в рамках этих исследований, относятся к разным системам отсчета и требуют специального теоретического анализа для сопоставления и оценки. Алгоритм преобразований коэффициентов диффузии между системами отсчета описан в книге *Taylor R., Krishna R., Multicomponent mass transfer (John Wiley & Son, 1993)*, однако до настоящего времени соответствующего анализа в литературе проведено не было.

Одним из экспериментальных методов измерения коэффициентов термодиффузии является термодиффузионная колонна, которая представляет собой вертикальный слой между двумя твердыми плоскими стенками (или двумя цилиндрами), поддерживаемыми при различных температурах. Для проведения экспериментов требуется предварительная теоретическая оценка условий их проведения. Такие эксперименты проводятся в Университете Мондрагона (Испания) для бинарных и тройных смесей с целью исследования их физических свойств. В настоящее время разработана теория разделения многокомпонентных смесей в плоской термодиффузионной колонне. В последние десятилетия для измерения коэффициентов термодиффузии с смесями с аномальным эффектом Соре широко используется цилиндрическая колонна. Однако обобщения теории разделения многокомпонентных смесей на случай цилиндрической колонны выполнено не было. Таким образом, актуальной задачей является развитие теоретических представлений и математических моделей процессов диффузии (перемешивания) и термодиффузии (разделения) в

приложении к экспериментальным методам измерения соответствующих коэффициентов переноса в многокомпонентных смесях.

Целью диссертационной работы является построение теории движения и разделения многокомпонентных смесей в цилиндрической термодиффузионной колонне, а также исследование зависимости коэффициентов диффузии многокомпонентных смесей от выбора системы отсчета.

Научная новизна. В диссертационной работе впервые:

- Разработано теоретическое описание разделения многокомпонентных смесей под действием термодиффузии в цилиндрической колонне. Проанализировано влияние отношения радиусов цилиндров на конвективное течение и разделение смеси, разработаны критерии учета вертикальной диффузии и зависимости плотности от концентрации в колонне.
- Разработана теория нестационарного процесса разделения многокомпонентной смеси в цилиндрической термодиффузионной колонне. Исследована зависимость времени установления стационарного состояния от отношения радиусов цилиндров.
- Теоретически проанализировано разделение бинарной смеси с аномальным эффектом Соре в цилиндрической колонне. Результаты сопоставлены с экспериментальными данными.
- Выполнен анализ зависимости коэффициентов диффузии тройных смесей от выбора системы отсчета.

Теоретическая и практическая значимость. Диссертация носит теоретический характер. Полученные результаты вносят вклад в теорию явлений переноса и конвективной устойчивости многокомпонентных смесей, в теоретические основы экспериментальных методов измерений коэффициентов диффузии и термодиффузии. Значительная часть результатов носит универсальный характер и справедлива для смесей с произвольным числом компонентов. Теория движения и разделения многокомпонентных смесей в замкнутой цилиндрической термодиффузионной колонне может быть применена при проектировании экспериментальных установок и проведении измерений коэффициентов термодиффузии. Методика расчета значений коэффициентов диффузии тройных смесей в различных системах отсчета позволяет проводить дополнительную проверку корректности экспериментальных измерений.

Методы исследования. Для исследования разделения многокомпонентных смесей в термодиффузионной колонне применены методы механики сплошных сред и теории дифференциальных уравнений в частных производных, в частности, уравнения Навье-Стокса, дополненные уравнениями баланса тепла и массы. Численное моделирование выполнено

в программе ANSYS Fluent 14.5. Для анализа построенных решений и проведения численного моделирования использованы экспериментальные данные для бинарных и тройных смесей. Для анализа коэффициентов диффузии тройных смесей применен алгебраический алгоритм преобразования, основанный на связи между молярным и массовым диффузионными потоками, а также массовой, молярной, объемной долями и молярной концентрацией компонентов.

Достоверность результатов подтверждается использованием физически обоснованных моделей для описания процессов переноса тепла и массы в жидких смесях. Аналитические решения задач сопоставлены с результатами численного моделирования и с экспериментальными наблюдениями, а также с известными ранее результатами в особых случаях.

Положения, выносимые на защиту:

- Теория стационарного разделения многокомпонентной смеси в цилиндрической термодиффузионной колонне. Критерии учета вертикальной диффузии и зависимости плотности от концентрации.
- Теория нестационарного разделения многокомпонентной смеси в цилиндрической термодиффузионной колонне. Зависимость характерного времени установления стационарного режима от отношения радиусов цилиндров.
- Результаты анализа устойчивости конвективного течения смесей с аномальным эффектом Соре в цилиндрической колонне на основе численного моделирования и экспериментальных данных.
- Результаты анализа зависимости коэффициентов диффузии Фика тройных смесей от выбора системы отсчета. Метод дополнительной проверки точности экспериментальных данных для коэффициентов диффузии тройных смесей.

Апробация работы. По теме диссертации опубликовано 20 печатных работ: 4 статьи в изданиях из списка ВАК [1–4], 2 статьи в журналах, цитируемых в базе РИНЦ, и 14 тезисов конференций. Результаты диссертации докладывались на Всероссийских и международных конференциях и семинарах, из которых наиболее значимые: Всероссийский съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики (Казань, 2015; Уфа 2019); International Meeting on Thermodiffusion (Мадрид, Испания, 2016; Лондон, Великобритания, 2018); European Low Gravity Research Association (ELGRA) Biennial Symposium and General Assembly (Жуан-ле-Пен, Франция, 2017; Гранада, Испания, 2019); Зимняя школа по механике сплошных сред (Пермь, 2017, 2019); Семинар

Центра исследований в условиях микрогравитации Свободного университета Брюсселя (Брюссель, Бельгия 2015); Семинар Механико - производственного отдела Университета Мондрагона (Мондрагон, Испания, 2017).

Исследования выполнялись при поддержке грантов и научных проектов, среди которых: грант РФФИ 16-31-00331 ("Мой первый грант", 2016); Региональный грант РФФИ совместно с Красноярским Краевым фондом науки и Правительством Красноярского края, 18-41-243005, (2018–2019); программа международного сотрудничества Бельгии и России (WBI, 2015). Работа также поддержана Красноярским математическим центром, финансируемым Минобрнауки РФ в рамках мероприятий по созданию и развитию региональных НОМЦ (Соглашение 075-02-2020-1631).

Личный вклад автора. Автору принадлежат все аналитические выкладки, численные расчеты и сравнительный анализ результатов эксперимента и численного моделирования. Анализ отрицательных главных коэффициентов диффузии проводился совместно с соавторами работы. Обсуждение, интерпретация результатов и написание статей проводились совместно с соавтором(ами). Все экспериментальные измерения были выполнены соавторами и другими научными группами.

Автор выражает **благодарность** своему научному руководителю, д. ф.-м. н. И. И. Рыжкову за постоянное внимание к работе и эффективное руководство. Автор также благодарит Шевцову В. М. (Свободный университет Брюсселя, Бельгия) и М. М. Боу-Али (Университет Мондрагона, Испания) за плодотворное сотрудничество.

Структура диссертации. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, включающего 148 наименований. Общий объем диссертации 130 страниц, включая 31 рисунок и 11 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, приведена общая характеристика работы и выполнен обзор литературы.

Первая глава посвящена теоретическому описанию стационарного режима разделения многокомпонентных смесей в цилиндрической термодиффузионной колонне. В данной главе теория разделения смеси в плоском слое обобщена на случай цилиндрической колонны (слой между двумя коаксиальными цилиндрами). В приближении Обербека-Буссинеска уравнения движения и тепломассопереноса имеют вид: ($\mathbf{g} = (0, 0, -g)$):

$$\begin{aligned} (\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} &= -\rho_0^{-1}\nabla p + \nu\nabla^2\mathbf{u} - \mathbf{g}(\beta_T(T - T_0) + \mathbf{I} \cdot B(\mathbf{C} - \mathbf{C}_0)), \\ (\mathbf{u} \cdot \nabla)T &= \chi\nabla^2T, \\ (\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{C} &= D\nabla^2\mathbf{C} + \mathbf{D}_T\nabla^2T, \\ \nabla \cdot \mathbf{u} &= 0. \end{aligned} \tag{1}$$

Многокомпонентная смесь описывается вектором массовых долей растворенных компонентов $\mathbf{C} = (C_1, \dots, C_{n-1})$, $\mathbf{u} = (u, v, w)$ – вектор скорости. В Уравнениях (1) $\mathbf{g} = (0, 0, -g)$ – вектор ускорения свободного падения, $p = P - \rho_0 \mathbf{g} \cdot \mathbf{x}$ – разность между полным давлением и гидростатическим, $\mathbf{x} = (x, y, z)$ – вектор координат, $B = \text{diag}(\beta_1, \dots, \beta_{n-1})$ – матрица коэффициентов объемного теплового расширения, D – матрица $(n-1) \times (n-1)$ коэффициентов диффузии (полагая, что $\det D \neq 0$), \mathbf{D}_T – вектор $n-1$ коэффициентов термодиффузии. Значения коэффициентов кинематической вязкости ν и температуропроводности χ постоянны и соответствуют средним значениям температуры и концентрации.

Цилиндрический слой имеет ширину $L = r_2 - r_1$, где r_1 и r_2 – радиусы внутреннего и внешнего цилиндров соответственно, и высоту $2h$. На непроницаемых стенках колонны задано условие прилипания, стенки поддерживаются при постоянных температурах $T_0 \pm \Delta T/2$, при этом внутренний цилиндр считается нагретым. Вертикальный градиент температуры отсутствует. Стационарная осесимметрическая задача решается в цилиндрических координатах, с целью учесть влияние кривизны и отношения радиусов цилиндров на процесс разделения. Для этого также введено отношение радиусов цилиндров $\delta = r_1/r_2$, $0 < \delta < 1$.

Под действием разности температур между стенками и благодаря эффекту Соре в колонне устанавливается горизонтальный градиент концентрации. Если отношение $2h/L$ велико (порядка 10^2 или больше), то возникающее при этом вертикальное конвективное течение, обусловленное силой плавучести, можно считать строго вертикальным, кроме небольших областей вблизи верха и низа колонны. Скорость в радиальном направлении равна нулю, поэтому, согласно уравнению неразрывности, вертикальная скорость зависит только от координаты r . Горизонтальное разделение смеси и вертикальное конвективное течение приводят к разделению смеси между концами колонны. В стационарном режиме вертикальный градиент концентрации компонентов предполагается постоянным.

Таким образом, стационарное решение ищется в виде:

$$\mathbf{u} = (0, 0, w(r)), \quad T = T_0 + T(r), \quad \mathbf{C} = \mathbf{C}_0 + \mathbf{C}(r) + \mathbf{A}z.$$

Решение задачи строится в предположении, что конвективный перенос массы преобладает над переносом массы за счет диффузии в вертикальном направлении, поэтому вертикальным диффузионным потоком можно пренебречь. В результате закон сохранения массы для каждого

компонента выражается так:

$$\frac{1}{2h\pi(r_2^2 - r_1^2)} \int_{-h}^h \int_{r_1}^{r_2} C r dr = C_0.$$

Вклад i -го компонента в конвективное течение, вызванное эффектом термодиффузии, охарактеризован отношением разделения ψ_i (отношение градиента плотности, вызванного градиентом концентрации отдельного компонента и температуры в условиях термодиффузии), вертикальное разделение описано с помощью концентрационных чисел Рэлея R_i (пропорциональны вертикальным градиентам концентрации компонентов):

$$\psi = -\frac{1}{\beta_T} B D^{-1} D_T, \quad R = \frac{gL^4}{\nu} B D^{-1} A, \quad A = \frac{dC}{dz}.$$

Многокомпонентная смесь в целом охарактеризована суммарным отношением разделения Ψ и суммарным концентрационным числом Рэлея R :

$$\Psi = \sum_{i=1}^{n-1} \psi_i, \quad R = \sum_{i=1}^{n-1} R_i.$$

Проанализирована зависимость основного соотношения в теории термодиффузионной колонны, связывающее концентрационное число Рэлея R с суммарным отношением разделения Ψ , от отношения радиусов цилиндров δ . Связь между параметрами и компонентами соответствующих векторов выражается следующими формулами:

$$\Psi = \frac{G(R, \delta)}{\delta F(R, \delta) - G(R, \delta)}, \quad R_i = \frac{R}{\Psi} \psi_i, \quad (2)$$

где $F(R, \delta)$ и $G(R, \delta)$ – функции, заданные аналитически. Зависимость суммарного отношения разделения Ψ от суммарного концентрационного числа Рэлея R для различных значений отношения радиусов цилиндров приведена на рис. 1. Функция Ψ (2) определена однозначно только в диапазоне $(-1, +\infty)$. Как показывает рисунок, для одной и той же смеси (значение Ψ) ее вертикальное разделение под действием термодиффузии (значение R) усиливается при уменьшении отношения δ .

Выведены формулы для коэффициентов термодиффузии и проанализировано влияние зависимости плотности от концентрации компонентов смеси. Коэффициенты термодиффузии без учета и с учетом зависимости плотности от концентрации, соответственно, имеют вид:

$$D_T^{\circ} = -\frac{g\beta_T L^4}{504\nu} \frac{\partial C}{\partial z}, \quad D_T = -\frac{g\beta_T L^4}{\nu} \frac{\Psi}{R} \frac{\partial C}{\partial z}$$

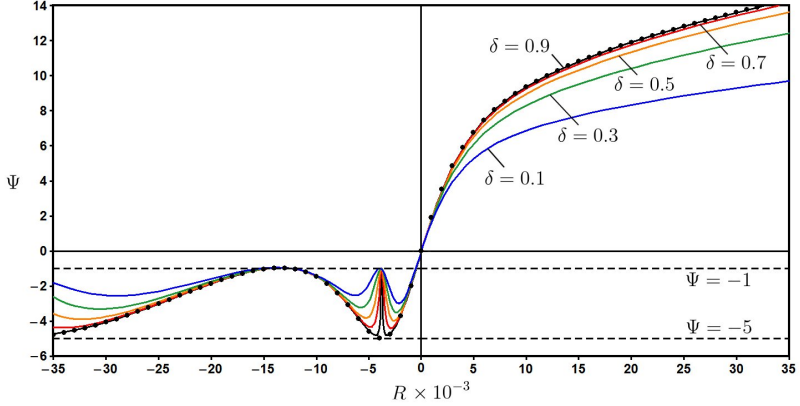


Рис. 1: Зависимость суммарного отношения разделения Ψ от суммарного концентрационного числа Рэлея R для различных значений отношения радиусов цилиндров δ . Точки соответствуют случаю плоской колонны.

Зависимость отношения данных коэффициентов от суммарного отношения разделения Ψ (рис. 2), показывает, что формула D_T° дает завышенное значение коэффициента термодиффузии. Погрешностью с использованием формулы D_T° можно пренебречь лишь при малых Ψ , поскольку переоценка значения коэффициента возрастает с увеличением Ψ и дополнительно усиливается с уменьшением отношения радиусов цилиндров δ .

Предложено условие, при котором можно пренебречь диффузионным потоком массы в вертикальном направлении:

$$\text{GrSc}_M > \mathcal{F}(\Psi, \delta), \quad (3)$$

$$\text{Gr} = \frac{g\beta_T\Delta TL^3}{\nu^2}, \quad \text{Sc}_M = \left(\max_{i,j} \left| \frac{1}{\nu} \frac{\beta_i}{\beta_j} \sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} D_{kj} \right| \right)^{-\frac{1}{2}},$$

где Gr – число Грасгофа. В неравенстве (3) функция $\mathcal{F}(\Psi, \delta)$ является пороговым (наименьшим) значением, при котором вертикальной диффузией можно пренебречь. Условие (3) может выполняться, если диффузия мала (большое значение Sc_M) или/и конвекция достаточно интенсивная (большое значение Gr). Пороговое значение функции $\mathcal{F}(\Psi, \delta)$ увеличивается с ростом суммарного отношения разделения Ψ и сдвигается в большую сторону с уменьшением отношения радиусов цилиндров δ .

Рассмотрена тройная смесь углеводородов додекан – изобутилбензол – тетрагидронафталин на основании точного решения задачи и численного моделирования в программе Ansys Fluent. Компоненты смеси взяты в

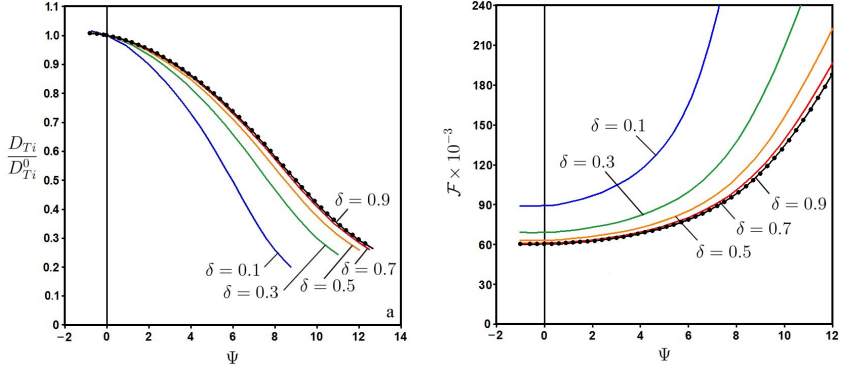


Рис. 2: (а) Влияние зависимости плотности от концентрации компонентов в терминах корректирующего отношения D_{Ti}/D_{Ti}^0 . Отношение представлено как функция Ψ для различных значений δ . (б) Зависимость нижней границы для GrSc_M от суммарного отношения разделения Ψ для различных δ . Диффузией в вертикальном направлении можно пренебречь, когда $\text{GrSc}_M > \mathcal{F}(\Psi)$. Точки соответствуют случаю плоской колонны.

раных массовых долях $C_{i0} = 1/3$, разность температур между стенками $\Delta T = 4$ К. Рассмотрены колонны с различными отношениями радиусов цилиндров, но одинаковой шириной зазора $L = 1.5$ мм и высотой $2h = 0.3$ м. Проанализированы профили скорости, температуры, концентрации растворенных компонентов и плотности смеси в зависимости от отношения радиусов цилиндров δ . Установлено, что разделение смеси немного усиливается с уменьшением отношения δ . Результаты согласуются со случаем плоской колонны в пределе $\delta \rightarrow 1$.

Проанализирована зависимость вертикального разделения смеси от разности температур между стенками на основе зависимости суммарного концентрационного числа Рэлея R от числа Грасгофа Gr . На рис. 3 показана такая зависимость для примера тройной смеси с отношениями разделения $\psi_1 = 0.3$ и $\psi_2 = 0.2$. Установлено, что разделение смеси перестает зависеть от разности температур уже при малых числах Грасгофа.

Во **второй** главе приводится решение задачи о нестационарном разделении многокомпонентной смеси в цилиндрической термодиффузионной колонне. Решается система уравнений (1) в предположении, что вкладом изменения концентрации в плотность можно пренебречь. При отношении $2H/L$ порядка 10^2 или больше течение можно считать строго вертикальным, кроме небольших областей вблизи верха и низа колонны. При

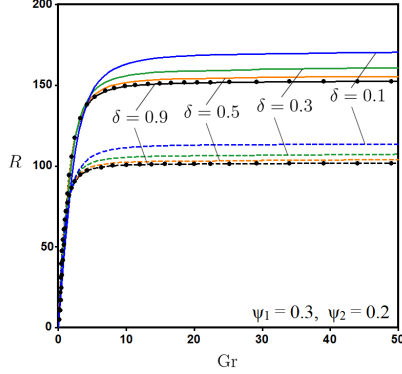


Рис. 3: Зависимость концентрационного числа Рэлея R_i от числа Грасгофа для тройной смеси при $\Psi = 0.5$, где $\psi_1 = 0.3$, $\psi_2 = 0.2$. Точки соответствуют случаю плоской колонны.

данных предположениях система (1) принимает вид

$$\begin{aligned}
 \rho_0^{-1} \frac{\partial p}{\partial z} - \nu \nabla^2 w - g \beta_T (T - T_0) &= 0, \\
 \chi \nabla^2 T &= 0, \\
 \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t} + w \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial z} &= D \nabla^2 \mathbf{C} + \mathbf{D}_T \nabla^2 T,
 \end{aligned} \tag{4}$$

где использованы обозначения:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Решение задачи предполагает, что процесс разделения в колонне является квази-стационарным, то есть производная $\partial \mathbf{C} / \partial t$ в уравнении баланса массы (4) пренебрежимо мала по сравнению с другими слагаемыми, и она исчезает в стационарном режиме. Кроме того, стационарные профили температуры и скорости в поперечном сечении колонны считаются установившимися, поскольку вязкое и тепловое характерные времена намного меньше, чем диффузионное характерное время для жидких смесей. Вертикальные стенки поддерживаются при постоянных температурах $T_0 \pm \Delta T / 2$ (внутренний цилиндр считается нагретым). На вертикальных и горизонтальных стенках замкнутой колонны отсутствует градиент температуры. В начальный момент времени смесь является однородной: $\mathbf{C} = \mathbf{C}_0$.

Уравнение переноса массы строится в следующем виде

$$\rho \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} = -\frac{\partial \mathbf{J}_z}{\partial z}, \quad (5)$$

где $\bar{C}(t, z)$ – концентрация, усредненная по поперечному сечению колонны $S = \pi(r_2^2 - r_1^2)$, \mathbf{J}_z – полный поток массы через это сечение:

$$\mathbf{J}_z = \rho \int_0^{2\pi} \int_{r_1}^{r_2} \left(u_z \mathbf{C} - D \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial z} \right) r dr d\varphi.$$

Градиент концентрации $\partial \mathbf{C} / \partial z$ определяется из уравнения переноса массы (4) с помощью функции тока

$$\Phi = - \int_{r_1}^r w r dr, \quad \Phi(r_1) = \Phi(r_2) = 0, \quad w = -\frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r}.$$

В результате уравнение переноса массы в колонне имеет вид:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = \left(\frac{K}{L} D^{-1} + D \right) \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial z^2}. \quad (6)$$

Граничными условиями на верхней и нижней стенках при $t \geq 0$ является отсутствие потока масс компонентов ($\mathbf{J}_z = 0$), которое означает, что градиент концентрации на этих границах достигает своего стационарного значения:

$$z = \pm h : \frac{\partial \bar{C}}{\partial z} = \frac{\Delta \bar{C}_\infty}{2h}, \quad \Delta \bar{C}_\infty = 2hH \left(KE + D^2 \left(\frac{r_2^2 - r_1^2}{2} \right) \right)^{-1} \mathbf{D}_T. \quad (7)$$

Здесь $\Delta \bar{C}_\infty$ стационарная разность концентраций, вычисленная из условия $\mathbf{J}_z = 0$, E – единичная матрица.

В Уравнениях (6) и (7) использованы следующие обозначения

$$H = -\frac{\Delta T}{\ln(r_1/r_2)} \int_{r_1}^{r_2} \frac{\Phi}{r} dr, \quad K = \int_{r_1}^{r_2} \frac{\Phi^2}{r} dr.$$

Начальные условия принимают вид

$$t = 0 : \quad \bar{C} = \mathbf{C}_0.$$

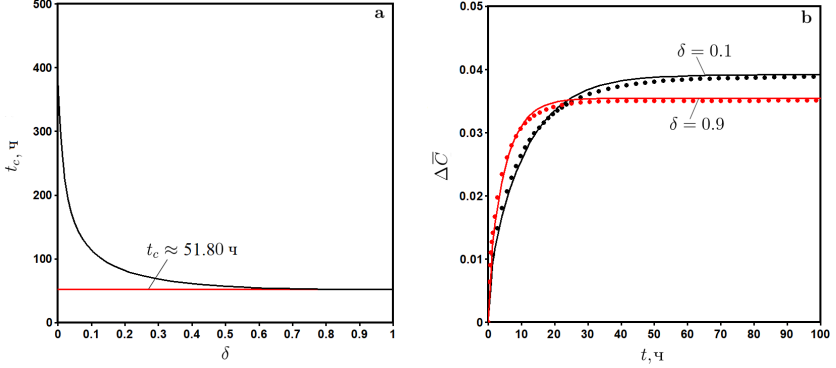


Рис. 4: Зависимость характерного времени смеси этанол – вода от отношения радиусов цилиндров δ . Красная линия соответствует случаю плоской колонны. (а) Эволюция разности средней концентрации этанола между концами колонны для колонн с $\delta = 0.1$ (а) и $\delta = 0.9$ (б). Точное решение (сплошные линии), численное моделирование (точечная линия).

Решение задачи построено в виде бесконечного ряда:

$$\begin{aligned} \bar{C}(t, z) = & \bar{C}_0 + 2hH \left(K + D^2 L^2 \left(\frac{1+\delta}{1-\delta} \right) \right)^{-1} \left(\frac{z}{2h} \mathbf{C}_T + \right. \\ & \left. + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4}{\pi^2 (2k+1)^2} \cos \left(\frac{(z+h)(2k+1)\pi}{2h} \right) \exp \left(-\frac{(2k+1)^2 t}{t_r} \right) \right), \quad (8) \end{aligned}$$

где t_{ri} – i -е время релаксации, определяемое через характерное время t_{ci} :

$$t_{ci} = 4h^2 \left(\frac{2\nu^2 Gr^2}{\lambda_i} Q(\delta) + \lambda_i \right)^{-1}, \quad t_{ri} = \frac{t_{ci}}{\pi^2}.$$

Здесь λ_i – собственное значение матрицы коэффициентов диффузии D , $Q(\delta)$ – функция, зависящая только от отношения радиусов цилиндров δ .

Характер процесса разделения проанализирован на примере тройной смеси додекан – изобутилбензол – тетрагидронафталин и бинарной смеси этанол – вода. Трехмерное численное моделирование разделения данных смесей выполнено в программе Ansys Fluent для колонны с шириной зазора $L = 1$ мм и высотой $2h = 0.5$ м. Компоненты взяты в равных массовых долях ($C_0 = 0.5$ для бинарной и $C_{i0} = 1/3$ для тройной смеси), разность температур между стенками $\Delta T = 4$ К. Зависимость характерного времени от отношения радиусов цилиндров δ , а также эволюция

разности средней концентрации этанола между концами колонны показаны на рис. 4. Из рисунка 4а видно, что характерное время существенно зависит от отношения радиусов цилиндров. Согласно рисунку 4б, уменьшение отношения δ приводит к небольшому усилению разделения, но к значительному увеличению характерного времени.

Третья глава посвящена теоретическому исследованию устойчивости разделения бинарной смеси с аномальным эффектом Соре в цилиндрической термодиффузионной колонне. В случае аномального эффекта Соре легкий (тяжелый) компонент смеси накапливается в нижней (верхней) части колонны. В работе выполнено трехмерное численное моделирование разделения смеси этанол – вода с аномальным эффектом Соре в двух колоннах. Параметры колонн, физические свойства смеси и приложенные разности температур между вертикальными стенками взяты из экспериментальных данных (*М. М. Bou-Ali et al. Phys. Rev. E. 1999. V. 59. N 1. P. 1250-1252*). Колонна I имеет параметры: $L = 1.54$ мм $\delta = 0.756$; параметры колонны II: $L = 1.93$ мм $\delta = 0.622$. Высота обеих колонн $2h = 0.42$ м. Приложенные между стенками разности температур $\Delta T = 4.25; 9; 10.8; 13.5$ К – экспериментальные значения, $\Delta T = 16$ К исследовано дополнительно. Массовая доля этанола $C_0 = 0.2204$. Исследуемая смесь характеризуется отрицательной термодиффузией в диапазоне массовой концентрации этанола до 30 %.

Результаты численного моделирования сопоставлены с аналитически решением нестационарной задачи (8), построенным для бинарной смеси, и с экспериментальными данными. Проанализирован характер разделения смеси и развитие неустойчивости в зависимости от параметров колонны. Эволюция разности средней концентрации этанола в двух колоннах на основе численного расчета и экспериментальных наблюдений для колонны II показаны на рис. 5. Разность концентраций вычислена по формуле

$$\Delta \bar{C}(t) = \bar{C}(-h, t) - \bar{C}(h, t). \quad (9)$$

Численные расчеты показывают, что развитие неустойчивости конвективного течения может зависеть от параметров колонны, поскольку в колонне I (рис. 5а) конвективное течение и, соответственно, разделение смеси неустойчивы при всех приложенных разностях температур. В колонне II (рис. 5б), наоборот, разделение достигает стационарного состояния (несмотря на осциллирующий характер в начале процесса), которое впоследствии не изменяется со временем. Для колонны II можно видеть, что разделение является устойчивым для всех разностей температур только в численном расчете, но не в эксперименте (рис. 5с). Экспериментальные наблюдения, в свою очередь, показывают, что

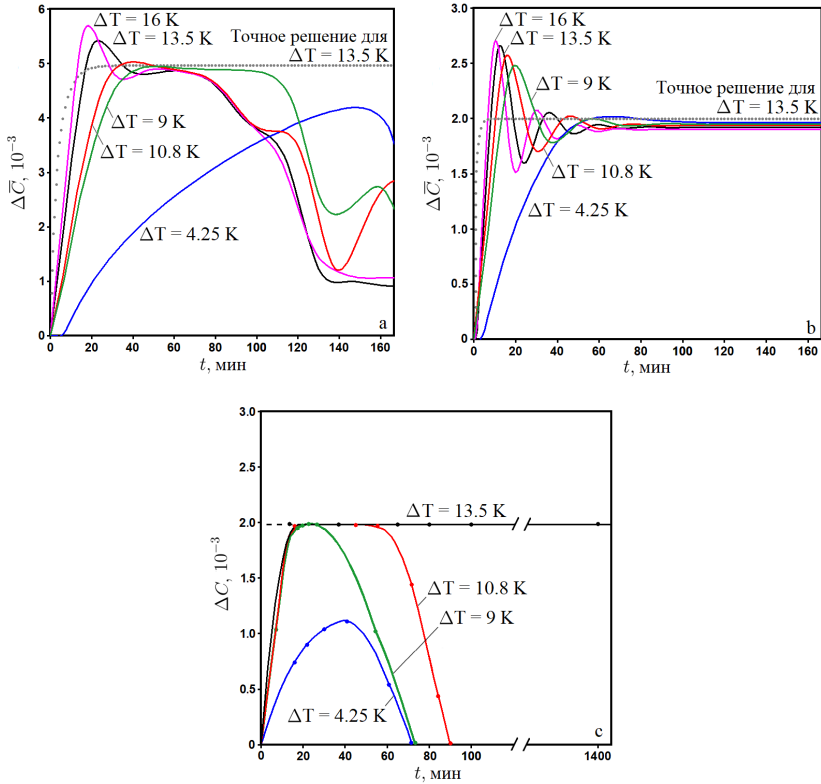


Рис. 5: Эволюция разности средней концентрации этанола $\Delta\bar{C}$ (9) в цилиндрических колоннах при различных ΔT между стенкам: (а) колонна I (численное моделирование), (б) колонна II (численное моделирование), (с) колонна II (результаты эксперимента).

разделение смеси становится устойчивым только при достижении порогового значения разности температур ($\Delta T = 13.5$ K для данной системы). Объяснить это можно тем, что в эксперименте зазор между стенками может быть непостоянным вдоль колонны (стенки представляют собой неидеальные коаксиальные цилиндры). Даже небольшое отклонение от идеальной осевой симметрии в экспериментальной установке может повлиять на конвективное течение и вызвать неустойчивость внутри колонны. С увеличением разности температур между стенками конвективный поток становится достаточно сильным, чтобы поддерживать разделение в стационарном состоянии. Распределение компоненты скорости конвектив-

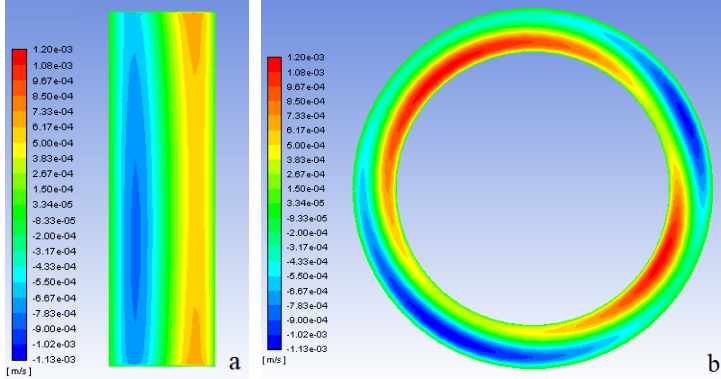


Рис. 6: Распределение скорости в направлении оси z при $t = 120$ мин для колонны I при $\Delta T = 13.5$ К между стенками: (а) сечение rz , полярный угол $\varphi = 0$ (левая стенка – внешний цилиндр), (б) сечение $z = 0$. Колонна сжата в 100 раз по вертикали.

ного течения в направлении оси z в продольном и поперечном сечениях колонны I (рис. 6) подтверждает развитие неустойчивости в колонне.

В **четвертой главе** проанализирована зависимость коэффициентов диффузии тройных смесей от выбора системы отсчета на примере трех смесей разных типов, экспериментальные измерения для которых были выполнены в рамках проекта DCMIX на Международной космической станции. Основные используемые системы отсчета, согласно закону Фика, связаны со скоростью смеси, усредненной по объему, массе или числу молей. Поток массы смеси пропорционален градиенту концентрации компонентов, коэффициентами пропорциональности между которыми являются коэффициенты диффузии (матрицы D^M , D^m , D^V), а именно:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^M &= \mathbf{c}(\mathbf{u} - \mathbf{u}_0^M) = -c_t D^M \nabla \mathbf{x}, \\ \mathbf{J}^m &= \rho(\mathbf{u} - \mathbf{u}_0^m) = -\rho_t D^m \nabla \omega, \\ \mathbf{J}^V &= \mathbf{c}(\mathbf{u} - \mathbf{u}_0^V) = -D^V \nabla c, \end{aligned}$$

где \mathbf{u} – вектор скоростей, $\rho_t = \sum_{i=1}^n \rho_i$ – плотность смеси, ρ_i – плотность компонента i , $c_t = \sum_{i=1}^n c_i$ – молярная плотность смеси, c_i – молярная плотность компонента i , $\mathbf{u}_0^M = \sum_{i=1}^n x_i \mathbf{u}_i$ – средняя молярная скорость смеси,

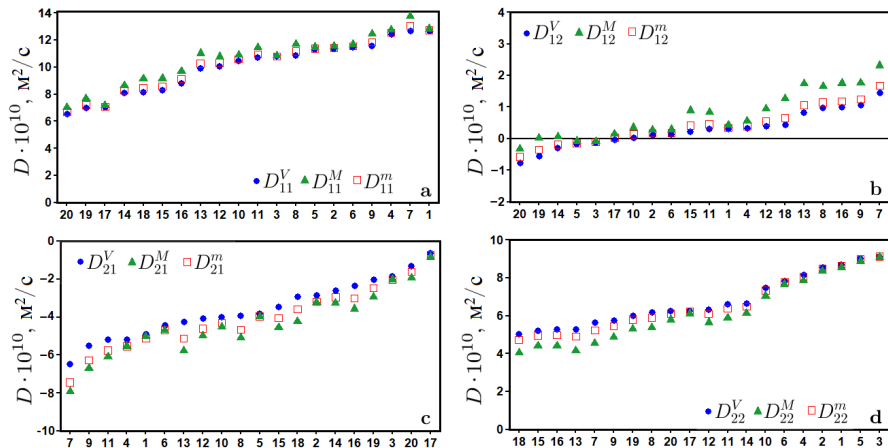


Рис. 7: Коэффициенты диффузии $D_{ij}/10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ в трех системах отсчета для смеси тетралин – изобутилбензол – додекан. Значения отсортированы в порядке возрастания главного коэффициента в среднеобъемной системе отсчета. На горизонтальной оси отложен номер композиции смеси (набор концентраций компонентов).

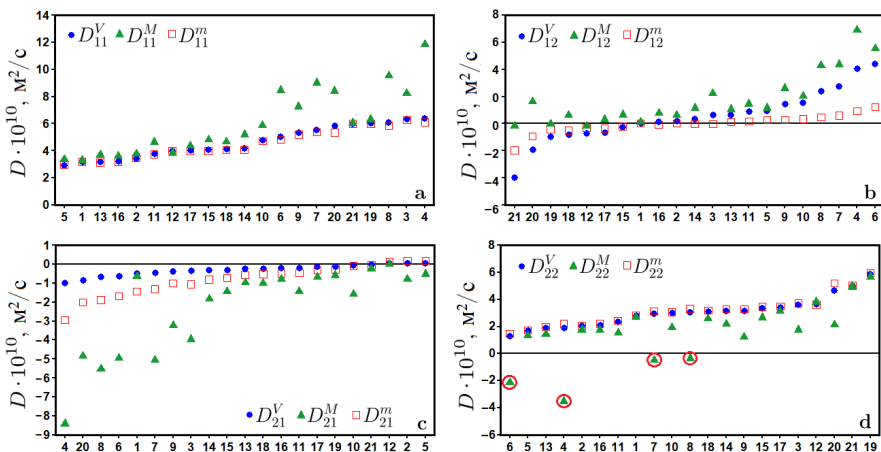


Рис. 8: Коэффициенты диффузии $D_{ij}/10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ в трех системах отсчета для смеси вода – этанол – триэтиленгликоль. Значения отсортированы в порядке возрастания главного коэффициента в среднеобъемной системе отсчета. На горизонтальной оси отложен номер композиции смеси (набор концентраций компонентов).

x_i – мольная доля, $u_0^m = \sum_{i=1}^n \omega_i u_i$ – средняя массовая скорость смеси, ω_i – массовая доля, $u_0^V = \sum_{i=1}^n \phi_i u_i$ – средняя объемная скорость смеси, ϕ_i – объемная доля. Значения коэффициентов диффузии могут различаться между системами отсчета.

Выполнено преобразование экспериментальных данных для коэффициентов диффузии тройных смесей, измеренных в среднеобъемной системе отсчета, в среднемолярную и среднемассовую системы отсчета. Алгоритм взаимнообратных преобразований матриц D^M , D^V и D^m основан на связи между молярными и массовыми потоками, а также молярными, объемными и массовыми концентрациями компонентов смеси. Необходимые для преобразования парциальные молярные объемы компонентов были получены с помощью экспериментальных данных для плотности смеси. На рис. 7 и 8 показаны коэффициенты диффузии в трех системах отсчета для тройных смесей додекан – изобутилбензол – тетрагидронафталин (тетралин), проект DCMIX1 (идеальная смесь; за парциальные молярные объемы компонентов взяты молярные объемы компонентов смеси) и вода – этанол – триэтиленгликоль, проект DCMIX3 (неидеальная смесь, требовалось вычисление парциальных молярных объемов).

Как видно из рис. 7, для смеси додекан – изобутилбензол – тетралин зависимость коэффициентов диффузии от системы отсчета является незначительной. Для смеси вода – этанол – триэтиленгликоль (рис. 8) эта зависимость более выраженная, кроме того, в результате вычислений были получены отрицательные главные коэффициенты диффузии D_{22}^M в среднемолярной системе отсчета для четырех композиций смеси. Интерес представляют причины потенциально отрицательных главных коэффициентов диффузии. С математической точки зрения преобразование диффузионных матриц является взаимнообратным и сохраняет собственные значения матрицы равными для всех трех систем отсчета. В литературе на сегодняшний день нет сведений об экспериментальном измерении отрицательных главных коэффициентах диффузии, за исключением нескольких дискретных измерений вблизи критической точки, которые, однако, были получены в результате вычислений, например, из-за смены растворителя. Преобразование диффузионной матрицы из среднеобъемной системы отсчета D^V в матрицу в среднемолярной системе отсчета D^M связано с парциальными молярными объемами, которые обсуждались выше. Уточнение значений парциальных молярных объемов не позволило получить положительные коэффициенты D_{22}^M для этих четырех композиций смеси. Таким образом, парциальные молярные объемы не мо-

гут оказывать такого влияния на вычисления в случае исследуемой смеси.

Таблица 1: Коррекция исходных данных для коэффициентов перекрестной диффузии $D_{ij}^V/10^{-10}$ м²/с смеси вода – этанол – ТЭГ и их влияние на $D_{22}^M/10^{-10}$ м²/с в среднемолярной системе отсчета.

#	x_1	x_2	исходные значения			после коррекции		
			D_{12}^V	D_{21}^V	D_{22}^M	D_{12}^V	D_{21}^V	D_{22}^M
4	0.50	0.47	4.07	-0.99	-3.53	0.50	0.30	0.033
6	0.57	0.31	4.41	-0.63	-2.16	0.50	0.01	0.028
7	0.57	0.42	2.74	-0.46	-0.49	2.74	0.46	0.33
8	0.58	0.39	2.43	-0.66	-0.36	2.43	0.66	0.89

Установлено, что измерение коэффициентов перекрестной диффузии D_{12}^V и D_{21}^V (в среднеобъемной системе отсчета) происходит с наибольшей погрешностью, вызванной слабыми оптическими свойствами оборудования. Эта погрешность усиливается в определенном диапазоне концентраций компонентов. Влияние измерительной ошибки оказывается существенным при проведении алгебраических преобразований, в связи с чем были получены отрицательные главные коэффициенты диффузии в среднемолярной системе отчета. Как следствие, проведен дополнительный анализ исходных экспериментальных данных и выполнена коррекция коэффициентов перекрестной диффузии D_{12}^V и D_{21}^V . Исходные и скорректированные данные приведены в таб. 1.

Анализ отрицательных главных коэффициентов диффузии служит методом дополнительной проверки точности экспериментальных данных.

Основные результаты диссертации:

- Построено точное решение задачи о стационарном разделении многокомпонентной смеси в цилиндрической термодиффузионной колонне с учетом кривизны и отношения радиусов цилиндров. Проанализированы области существования и единственности решения, условие учета вертикальной диффузии. Установлено, что вертикальное разделение смеси несколько усиливается при уменьшении отношения радиусов цилиндров.
- Разработано теоретическое описание нестационарного процесса разделения многокомпонентной смеси в цилиндрической колонне. Проанализирована эволюция вертикального разделения смеси и вре-

мя установления стационарного режима в зависимости от отношения радиусов цилиндров. Показано, что при уменьшении последнего значительно возрастает характерное время, в то время как вертикальное разделение смеси усиливается незначительно.

- Исследована устойчивость разделения бинарной смеси с аномальным эффектом Соре в цилиндрической термодиффузионной колонне на основе численного расчета и экспериментальных данных. Выявлена зависимость развития неустойчивости в колонне от отношения радиусов цилиндров и ширины зазора между стенками.
- Проведен анализ зависимости коэффициентов диффузии тройных смесей от выбора системы отсчета. Показано, что зависимость от системы отсчета незначительна (существенна) для смесей со слабо (сильно) отличающимися молярными объемами компонентов. Проанализировано появление отрицательных главных коэффициентов диффузии в ходе исследования. Установлено, что большая измерительная ошибка коэффициентов перекрестной диффузии вносит дополнительную погрешность при выполнении преобразований коэффициентов диффузии в другие системы отсчета. В результате выполнена коррекция экспериментальных данных для коэффициентов перекрестной диффузии в пределах ошибки измерений.

Список публикаций по теме диссертации

- [1] Kozlova S. V., Ryzhkov I. I. On the separation of multicomponent mixtures in a cylindrical thermogravitational column // *Physics of Fluids*. 2016. Vol. 28. P. 117102.
- [2] Kozlova S. V., Ryzhkov I. I. The transient separation of multicomponent mixtures in a cylindrical thermogravitational column // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2018. Vol. 126. P. 660–669.
- [3] Kozlova S. V., Ryzhkov I. I., Bou-Ali M. M. Modelling of separation in a binary mixture with negative Soret effect in a cylindrical thermogravitational column // *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*. 2020. Vol. 46. N. 2. P. 109–120.
- [4] Kozlova S., Mialdun A., Ryzhkov I., Janzen T., Vrabec J. and Shevtsova V. Do ternary liquid mixtures exhibit negative main Fick diffusion coefficients? // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019. Vol. 21. P. 2140–2152.
- [5] Козлова С. В., Рыжков И. И. Определение характерного времени разделения бинарной смеси в цилиндрической термодиффузионной

- колонне // Образовательные ресурсы и технологии. 2016. Вып. 2(14). С. 320–324.
- [6] Козлова С. В. Исследование термодиффузионного разделения многокомпонентных смесей в цилиндрической колонне // Научный журнал "Молодой ученый". 2015. Вып. 11(91), июнь-1.
- [7] Козлова С. В., Рыжков И. И. О термодиффузионном разделении многокомпонентных смесей в цилиндрической колонне // Материалы XI Всероссийского съезда по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики. Казань, Россия. 2015.
- [8] Козлова С. В., Рыжков И. И. Исследование процесса разделения жидких смесей в цилиндрической термодиффузионной колонне // Тезисы докладов VIII Международной конференции "Лаврентьевские чтения по математике, механике и физике". Новосибирск, Россия. 2015. С. 128.
- [9] S. Kozlova, Ilya Ryzhkov. Steady-state and transient multicomponent mixture separation in a cylindrical thermogravitational column // Book of abstracts of 12th International Meeting on Thermomdiffusion. Madrid, Spain. 2016.
- [10] S. Kozlova, I. Ryzhkov, A. Mialdun, and V. Shevtsova. Analysis of diffusion coefficients of ternary mixtures in different reference frames // Book of abstracts of 12th International Meeting on Thermomdiffusion. Madrid, Spain. 2016.
- [11] Козлова С. В., Снигур В. П., Рыжков И. И. Моделирование стационарного и нестационарного разделения тройной смеси в цилиндрической термодиффузионной колонне // Тезисы докладов XX Зимней школы по механике сплошных сред, Пермь, Россия. 2017.
- [12] Kozlova S., Lapeira E., Ryzhkov I., Bou-Ali M.M. Theoretical and experimental study of water – ethanol – triethylene glycol mixture separation in thermogravitational column // Abstract Book "The Joint Conference ISPS-7 & ELGRA-25: 7th International Symposium on Physical Sciences in Space & 25th European Low Gravity Research Association Biennial Symposium and General Assembly", Juan-Les-Pins, France. 2017.
- [13] S. Kozlova, A. Mialdun, I. Ryzhkov, V. Shevtsova. On the analysis of diffusion coefficients of ternary mixtures in different reference frames. Abstract Book "The Joint Conference ISPS-7 & ELGRA-25: 7th International Symposium on Physical Sciences in Space & 25th European Low Gravity Research Association Biennial Symposium and General Assembly", Juan-Les-Pins, France. 2017.

- [14] Козлова С. В., Рыжков И. И. Моделирование разделения бинарной смеси с аномальным эффектом Соре в цилиндрической колонне // Тезисы XXI Конференции молодых ученых федерального исследовательского центра "Красноярский научный центр Сибирского отделения российской академии наук". Красноярск, Россия. 2018.
- [15] Kozlova S. V., Ryzhkov I. I., Bou-Ali M. M. Convective stability of a binary fluid with an adverse density gradient in a cylindrical thermogravitational column // Book of Abstracts of 13th International Meeting on Thermodiffusion. London, The UK. 2018.
- [16] S. V. Kozlova, I. I. Ryzhkov, M. M. Bou-Ali. On convective stability of a binary mixture with negative Soret effect in a cylindrical thermogravitational column // Abstract Book "26th European Low Gravity Research Association Biennial Symposium and General Assembly – ELGRA-26". Granada, Spain. 2019.
- [17] Козлова С., Мялдун А., Рыжков И., Шевцова В. Анализ коэффициентов диффузии тройных смесей в различных системах отсчета // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции, посвященной памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М. Ф. Решетнева "Решетневские чтения". Красноярск, Россия. 2018.
- [18] Козлова С. В., Рыжков И. И., Боу-Али М. М. Конвективная устойчивость бинарной смеси с аномальным эффектом Соре в цилиндрической термо-диффузионной колонне // Тезисы докладов XXI Зимней школы по механике сплошных сред, Пермь, Россия. 2018.
- [19] Козлова С. В., Рыжков И. И., Боу-Али М. М. О конвективной устойчивости бинарной смеси с аномальным эффектом Соре в цилиндрической тер-модиффузионной колонне // Тезисы докладов XII Всероссийского съезда по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики. Уфа, Россия. 2019.
- [20] Козлова С. В., Рыжков И. И., Боу-Али М. М. Теоретический анализ устойчивости бинарной смеси с аномальным эффектом Соре в цилиндрической термодиффузионной колонне // Тезисы докладов XX Международной конференции "Современные проблемы механики сплошной среды", посвященной 100-й годовщине со дня рождения академика РАН И. И. Воровича. Ростов-на-Дону, Россия. 2020.

Подписано в печать 12.10.2021. Формат 60×84/16.
Отпечатано с готового оригинал-макета в типографии
Института вычислительного моделирования СО РАН
660036 Академгородок, Красноярск
Тираж 100 экз.