

УДК 532

## Молекулярная диффузия газов в жидкости.

### 1. Коэффициенты молекулярной диффузии диоксида углерода в воде.

*Д-р техн. наук, проф. Новоселов А.Г., канд. техн. наук Дужий А.Б.,  
Голикова Е.Ю. dekrash@mail.ru  
Университет ИТМО  
Институт холода и биотехнологий  
921002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9*

*Выполнен анализ, опубликованных в научно-технической литературе, экспериментальных данных по коэффициентам молекулярной диффузии диоксида углерода в воду при различных температурах и атмосферном давлении. Предложена эмпирическая зависимость для расчета коэффициента молекулярной диффузии двуокиси углерода в воде в диапазоне изменения температур  $0 \div 75^\circ\text{C}$ . Дается сравнение значений коэффициентов молекулярной диффузии диоксида углерода в воде с полуэмпирическими уравнениями Уилки-Чанга, Шейбеля, Отмера-Тейкера, Сововы, Ибрахима-Кулоора, Акгермана-Гейнера. Предложенная зависимость позволяет легко осуществить вычисление коэффициента молекулярной диффузии диоксида углерода в воду при расчете технологий, включающих в себя массообменные процессы с данными веществами.*

*Ключевые слова:* диффузия, коэффициент, диоксид углерода, вода.

---

## Diffusion of Gases in Liquids

### 1. The molecular diffusion coefficients of carbon dioxide in water

*Novoselov A.G., Duzhij A.B., Golikova E.Y.  
dekrash@mail.ru  
University ITMO  
Institute of Refrigeration and Biotechnologies  
191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9*

*The empiric equation for calculation of the carbon dioxide water diffusion factor depends on temperature is proposed. Made an analysis of the articles in Scientist-Technical literature, experience results in  $\text{CO}_2$  water diffusion factor in dissolving in different temperatures and atmospheric pressure. A simple empiric equation for calculation of the  $\text{CO}_2$  water diffusion factor in a temperature range  $0 - 75^\circ\text{C}$ . There is a comparison of the equation for calculation of the  $\text{CO}_2$  water diffusion factor with the semi-empiric equations of the next scientists: Wilke-Chang, Sheibel, Otmer-Thaker, Sovova, Ibrakhim and Kuloor, Akgerman-Gainer. The equation is giving possibility for easy calculation of the  $\text{CO}_2$  molecular diffusion factor (in water) in technological procedures using these components*

*Key words:* diffusion, molecular diffusion factor, carbon dioxide, water.

---

Массообменные процессы в двухфазных системах нашли широкое применение в технологиях производства конечных продуктов во многих отраслях промышленности, таких как химическая, пищевая, биотехнологическая, фармацевтическая и других. Все эти процессы, а именно, абсорбция, экстракция, кристаллизация и другие, неизбежно

связаны с молекулярной диффузией целевого компонента вещества  $A$  в веществе  $B$ . Скорость переноса массы во многом обусловлена механизмом молекулярной диффузии и определяется значением коэффициента молекулярной диффузии  $D_{AB}$ , понятие которого исходит из первого закона Фика.

$$m_A = D_{AB} S \frac{dC_A}{dn} \quad (1)$$

где  $m_A$  – скорость переноса массы по механизму молекулярной диффузии в направлении  $n$ , кг/с (моль/с);  $S$  – площадь поверхности массопереноса, м<sup>2</sup>;  $\frac{dC_A}{dn}$  – градиент концентрации вещества  $A$  в веществе  $B$ , кг/м<sup>4</sup> (моль/м<sup>4</sup>).

Уравнение (1) применимо в тех случаях, когда влияние концентрации целевого компонента  $A$  в веществе  $B$  на  $D_{AB}$  незначительно, например, в разбавленных жидкостных растворах или при проведении физической абсорбции трудно растворимых газов в жидкостях. В этом случае  $D_{AB}$  является функцией только химического состава взаимодействующих веществ, температуры  $T$  и давления  $P$ .

Если концентрация целевого компонента  $A$  достаточно ощутима в веществе  $B$ , то  $D_{AB}$  зависит от концентрации  $C_A$  и скорость переноса массы вещества  $A$  в веществе  $B$  будет описываться вторым законом Фика

$$m_A = D_{AB} S \frac{d^2 C_A}{dn^2} \quad (2)$$

Необходимость знания величин  $D_{AB}$  обусловлена двумя причинами. Первая продиктована отсутствием четкого представления физического механизма молекулярного переноса массы в веществах, контактирующих между собой. Изучение этого вопроса представляет фундаментальный научный интерес теоретической физики.

Вторая причина носит практический интерес и предполагает проведение экспериментальных исследований с целью получения математических зависимостей, позволяющих оценивать значения  $D_{AB}$  для вполне конкретных систем в зависимости от химического состава контактирующих веществ и рабочих параметров проведения технологических процессов.

К настоящему времени предложено несколько подходов к теоретической оценке  $D_{AB}$  [1]. К таким подходам следует отнести гидродинамический подход к описанию механизма диффузии, подходы, основанные на кинетической теории и теории абсолютных скоростей реакций, феноменологический подход [1-3]. Однако, в большинстве случаев, они неприемлемы для проведения практических расчетов  $D_{AB}$ , т.к. содержат в конечных уравнениях параметры, численные значения которых пока не поддаются теоретической оценке и, тем более, непосредственному измерению экспериментальными методами.

Параллельно теоретическим разработкам моделей механизма молекулярной диффузии, в течение последних 50-ти лет активно велись экспериментальные исследования [1]. Особенно это коснулось определения  $D_{AB}$  в системах газ - жидкость. Однако, несмотря на достаточно большое число оригинальных статей, опубликованные данные носят разрозненный характер и попытки их систематизировать носили очень ограниченный характер [1-3].

В этой связи мы попытались собрать, опубликованные в научной литературе, экспериментальные данные по  $D_{AB}$ , критически их проанализировать, обобщить и предложить эмпирические зависимости для инженерных расчетов.

В данной статье мы остановились на наиболее исследованной системе газ – жидкость, а именно, системе  $\text{CO}_2$  (диоксид углерода)–  $\text{H}_2\text{O}$  (вода).

Выбор этой системы был обусловлен следующими причинами:

- в литературе имеется наибольшее число данных по  $D_{AB}$  для этой системы, полученных различными экспериментальными методами и различными исследователями;
- эта система в большинстве случаев используется как калибровочная система при апробации новых методов измерения  $D_{AB}$ .
- эта система наиболее исследована в широком диапазоне температур и давлений.

На данном этапе мы проанализировали известные экспериментальные данные по коэффициентам молекулярной диффузии  $\text{CO}_2$  в воде при атмосферном давлении и различных температурах полученные на экспериментальных установках различных конструкций. Подробный обзор этих экспериментальных установок можно найти в работе [1] и в оригинальных работах, представленных в списке использованной литературы этого справочника.

Экспериментальные значения  $D_{AB}$  диоксида углерода в воду, принятые во внимание при проведении анализа, представлены в работе [1, табл.1.3.2, поз. 18, стр.817]

Графическая обработка значений  $D_{AB}$  в зависимости от температуры представлена на рис.1.

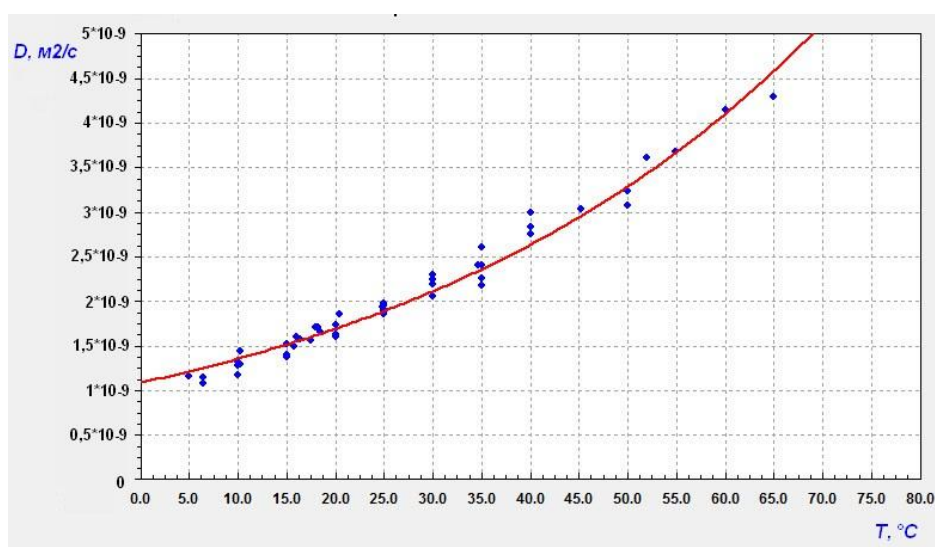


Рис 1. Зависимость коэффициента молекулярной диффузии (система диоксид углерода – вода) от температуры при атмосферном давлении.

Математическая обработка функции  $D_{AB}$  от  $T$  позволила получить уравнение следующего вида.

$$D_{AB} = 1,09 \cdot 10^{-9} \cdot \exp 0.0221T \quad (3),$$

где  $T$  - температура, °С;  $D_{AB}$  – коэффициент молекулярной диффузии, м<sup>2</sup>/с.

Далее было проведено сравнение расчетных значений коэффициента молекулярной диффузии по формуле (3) с экспериментальными значениями  $D_{AB}$ . (рис.2.).

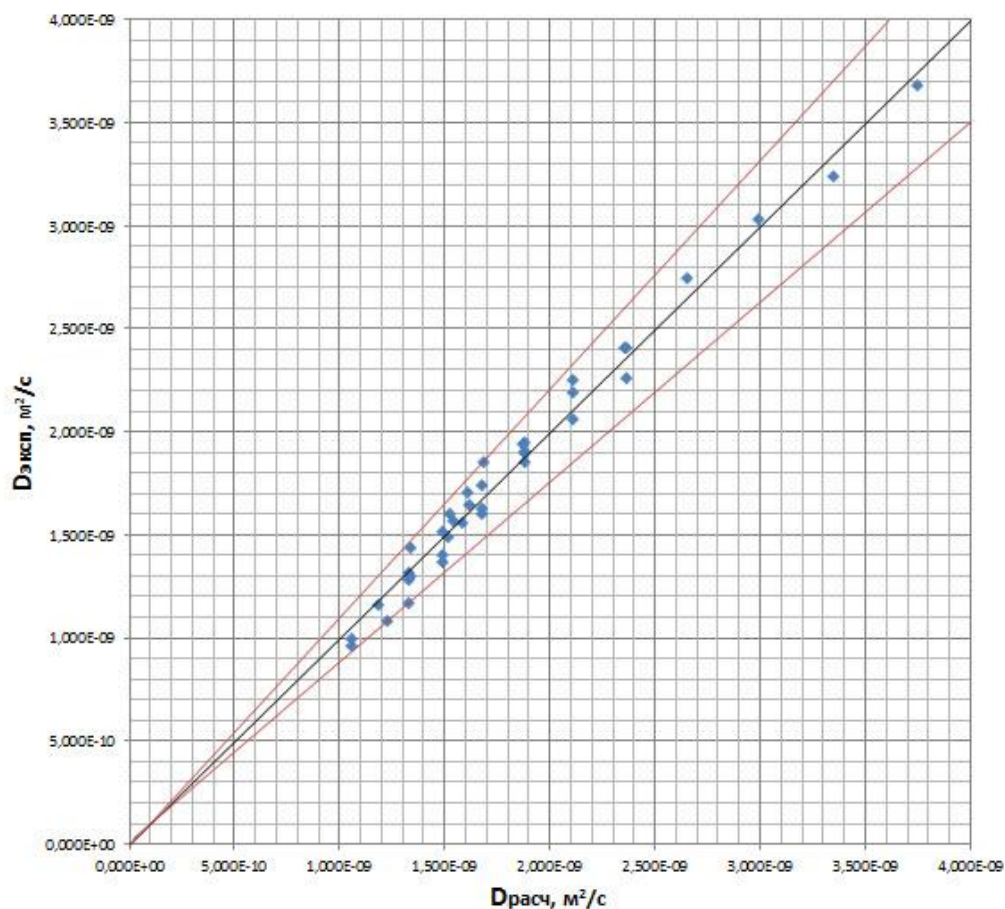


Рис.2. Сравнение расчетных значений коэффициентов молекулярной диффузии  $D_{расч}$  с экспериментальными  $D_{эсп}$ .

По результатам произведенных расчетов видно, что максимальное расхождение значений расчетного (по уравнению 3) и экспериментально полученных значений коэффициента молекулярной диффузии составляет  $\pm 11\%$ , что вполне удовлетворительно для проведения инженерных расчетов массообменного оборудования.

Ниже представлено сравнение значений коэффициентов молекулярной диффузии, рассчитанных по уравнению (3), с наиболее известными полуэмпирическими уравнениями, а именно с:

1. уравнением Уилка-Чанга:

$$D_{AB} = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} T x M_B^{0,5}}{\mu_B V_A^{0,6}} \quad (4)$$

где  $x$  - параметр ассоциации растворителя, для воды  $x=2,6$  [1];  $M_B$  – молекулярная масса воды, г/моль,  $M_B=18$ ;  $\mu_B$  – коэффициент динамической вязкости, сПз;  $V_A$  – мольный объем диоксида углерода, см<sup>3</sup>/моль;  $T$  – температура, К.

2. уравнением Шейбеля:

$$D_{AB} = 8,2 \cdot 10^{-8} \frac{T \left[ 1 + 3V_B/V_A^{2/3} \right]}{\mu_{AB} V_A^{1/3}} \quad (5)$$

где  $V_B$  - мольный объем воды, см<sup>3</sup>/моль,  $V_B=75,6$  см<sup>3</sup>/моль;  $V_A$  - мольный объем диоксида углерода,  $V_A=34$  см<sup>3</sup>/моль;  $\mu_{AB}$  – коэффициент динамической вязкости раствора, сПз.

В случае растворения газов в жидкости коэффициент динамической вязкости раствора  $\mu_{AB}$  будет практически равен коэффициенту динамической вязкости чистого растворителя  $\mu_B$ .

$T$  – температура, К.

3.уравнением Отмера-Тейкера:

$$D_{AB} = \frac{14,0 \cdot 10^{-5}}{\mu_B^{1,1} V_A^{0,6}} \quad (6)$$

где  $V_A$  - мольный объем диоксида углерода,  $V_A=34$  см<sup>3</sup>/моль;  $\mu_B$  – коэффициент динамической вязкости при заданной температуре 20°C, сПз;

4. уравнением Сововы

$$D_{AB} = \frac{14,8 \cdot 10^{-5}}{V_A^{0,6} \cdot f \cdot \mu_B^n} \quad (7)$$

где  $V_A$  - мольный объем диоксида углерода,  $V_A=34$  см<sup>3</sup>/моль;  $f$  и  $n$  - параметры зависящие от молекулярного строения растворителя, для воды  $f=1,00$ ,  $n=1,15$  [1].

$\mu_B$  – коэффициент динамической вязкости, сПз;

5. уравнением Ибрахима и Кулоора

$$D_{AB} = \frac{\mu_B V_A}{6,5M_A + 30} \quad (8)$$

где  $M_A$  - молекулярная масса диоксида углерода, моль/г,  $M_A=44$  г/моль;  $V_A$  - мольный объем диоксида углерода,  $V_A = 34$  см<sup>3</sup>/моль;  $\mu_B$  - коэффициент динамической вязкости воды сПз;

б. уравнением Акгермана-Гейнера

$$D_{AB} = \frac{KT}{\xi_A \mu_B} \left( \frac{N}{V_B} \right)^{1/3} \left( \frac{M_B}{M_A} \right)^{1/2} \exp \left( \frac{E_{\mu_B} - E_{D_{AB}}}{RT} \right) \quad (9)$$

где  $k$  - постоянная Больцмана,  $K=1,38 \cdot 10^{-16}$  эрг/град;  $N$  - число Авогадро,  $N=6,02 \cdot 10^{23}$  моль;  $M_A$  - молекулярная масса диоксида углерода, моль/г,  $M_A=44$  г/моль;  $\mu_B$  - коэффициент динамической вязкости воды сПз;  $M_B$  - молекулярная масса воды, моль/г,  $M_B=18$  г/моль;  $R$  - газовая постоянная,  $R=1,988$  кал/град·моль.

Параметр  $\xi_A$  определяется по уравнению [1]

$$\xi_A = 6 \left( \frac{V_A}{V_B} \right)^{1/6}$$

где  $V_A$  - мольный объем диоксида углерода,  $V_A = 34$  см<sup>3</sup>/моль;  $V_B$  - мольный объем воды, см<sup>3</sup>/моль,  $V_B = 75,6$  см<sup>3</sup>/моль;

Разность энергий активации молекул определялась из выражения

$$E_{\mu_B} - E_{D_{AB}} = E_{BB}^j \left[ 1 - \left( \frac{E_{AA}^j}{E_{BB}^j} \right)^{1/\xi_A + 1} \right]$$

Значение  $E_{BB}^j$  принималось равным 4300 кал/моль [1, табл.1.1.4].

$E_{AA}^j$  рассчитывается по эмпирической зависимости

$$E_{AA}^j = 5875,3 M_A^{-0,186}.$$

Таблица 1

Следует обратить внимание на то, что уравнения (4÷9) дают значения  $D_{AB}$  в см<sup>2</sup>/с. Поэтому для дальнейшего анализа расчетные значения  $D_{AB}$  были приведены к размерности м<sup>2</sup>/с.

Сравнение значений  $D_{AB} \cdot 10^{-9}$  (м<sup>2</sup>/с) при температурах 10, 20, 30°С, рассчитанных по уравнениям (4÷9), с  $D_{AB}$  рассчитанным по зависимости (3).

t, °C	Ур-е Уилки-Чанга	Ур-е Шейбеля	Ур-е Отмера-Тейкера	Ур-е Сововы	Ур-е Ибрахима и Кулоора	Ур-е Акгермана-Гейнера	Ур-е 3
10	1,329	1,314	1,256	1,310	1,526	1,343	1,360
20	1,784	1,775	1,680	1,780	1,579	1,790	1,696
30	2,311	2,300	2,157	2,306	1,630	2,291	2,116

Выводы:

1. предложенная нами эмпирическая зависимость (3), основанная на известных экспериментальных данных, полученных различными способами, с достаточной степенью точности может быть использована только для прогнозирования значений  $D_{AB}$  диоксида углерода в воде в диапазоне температур  $0 \div 75^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении.
2. сравнение расчетных значений  $D_{AB}$ , показывает, что полуэмпирическое уравнение Ибрахима и Кулоора (8) не может быть рекомендовано, т.к. дает большие отклонения от экспериментально полученных данных и значений  $D_{AB}$ , рассчитанных по приведенным выше уравнениям.
3. Предложенная зависимость позволит облегчить работу инженеров-проектировщиков, занимающихся расчетом массообменного оборудования, т.к. зависимость (3) может быть легко встроена в алгоритм расчета.

### Список литературы

1. Новоселов А.Г., Тишин В.Б., Дужий А.Б. Справочник по молекулярной диффузии в системах газ – жидкость и жидкость – жидкость. В кн.: Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий. Ч.II. – СПб: НПО «Профессионал», 2006. – 916с.
2. Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т. Свойства жидкостей и газов: Справочное пособие – Л.: Химия, 1982, - 592с.
3. Эрдей – Груз Т. Явления переноса в растворах. – М.: Мир, 1976, - 595с.