

Молекулярная диффузия газов в жидкости. 2. Коэффициенты молекулярной диффузии кислорода в воде

Д-р техн. наук **А.Г. Новоселов**, dekrosh@mail.ru

Е.Г. Селиверстова, С.А. Сорокин

Университет ИТМО

191002, Россия, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

Канд. техн. наук **А.Б. Дужий**, *Aleksey.Duzhiy@uralkali.com*

ВНИИ Галургии

190103, Россия, Санкт-Петербург, ул. 10-я Красноармейская, 22, литера А

Выполнен анализ опубликованных в научно-технической литературе экспериментальных данных по коэффициентам молекулярной диффузии кислорода в воду, полученных при атмосферном давлении и различных температурах. Предложена эмпирическая зависимость для расчета коэффициента молекулярной диффузии в диапазоне изменения температур $10 \div 55^\circ\text{C}$. Полученная экспоненциальная зависимость коэффициента молекулярной диффузии от температуры хорошо согласуется с кинетической теорией механизма этого процесса. Высказано предположение, что коэффициент пропорциональности K в уравнении $D_{AB} = K \cdot \exp^{b \cdot t}$ зависит от величины мольного объема диффундирующего газа. Обработка экспериментальных данных, полученных различными методами, позволила определить численные значения коэффициентов K и b для системы кислород–вода.

Ключевые слова: молекулярная диффузия; кислород; вода; температурная зависимость.

DOI: 10.17586/2310-1164-2020-10-3-21-26

Diffusion of gases in liquids.

2. The molecular diffusion coefficients of oxygen in water

D. Sc. **Alexander G. Novoselov**, dekrosh@mail.ru

Ekaterina G. Seliverstova, Sergei A. Sorokin

ITMO University

9, Lomonosov str., St. Petersburg, 191002, Russia

Ph. D. **Alexey B. Duzhij**, *Aleksey.Duzhiy@uralkali.com*

All-Russian Research Institute Galurgii

A build., 22, 10th Krasnoarmeyskaya str., St. Petersburg, 190103, Russia

The analysis of published in scientific and technical literature experimental data on the coefficients of molecular diffusion of oxygen into water, obtained at atmospheric pressure and different temperatures, is carried out. An empirical dependence is proposed for calculating the molecular diffusion coefficient in the temperature range of $10 \div 55^\circ\text{C}$. The obtained exponential temperature dependence of the molecular diffusion coefficient is in good agreement with the kinetic theory of the mechanism of this process. It has been suggested that the proportionality coefficient K in the equation $D_{AB} = K \cdot \exp^{b \cdot t}$ depends on the molar volume of the diffusing gas. The processing of experimental data obtained by various methods made it possible to determine the numerical values of the coefficients K and b for the oxygen–water system.

Keywords: molecular diffusion; oxygen; water; temperature dependence.

Введение

С физико-химическими свойствами газов и жидкостей приходится сталкиваться как научным работникам в области разработки фундаментальных основ процессов массопереноса, так и инженерам, занимающимся разработкой процессов и аппаратов пищевых, химических и биохимических технологий.

В общем случае процессы массопереноса разделяют на четыре характерные области, представляющие собой особый интерес и важность. Это молекулярная диффузия молекул газа в неподвижной жидкости; молекулярная диффузия молекул газа в движущейся в ламинарном режиме жидкости; турбулентная диффузия молекул газа в движущейся в турбулентном режиме жидкости и перенос молекул газа через межфазную границу.

Под молекулярной диффузией понимается перемещение молекул в результате их теплового движения. Миграция молекул в материальной системе, состоящей из молекул одного вещества, в условиях равенства химических потенциалов, называется самодиффузией. В этом случае не существует понятия направленного диффузионного потока, т.е. движения молекул в каком-либо направлении. С точки зрения понимания механизма массопереноса знание коэффициентов самодиффузии вещества не играет определяющей роли в определении скорости массообменного процесса, но становится важным фактором в понимании механизма молекулярной диффузии одного или нескольких веществ в другом.

Рассмотрение молекулярной диффузии с точки зрения направленного переноса целевого вещества предполагает наличие движущей силы. Обычно направленное движение перемещения молекул диффундирующего вещества возникает при наличии в данной материальной системе термодинамического неравновесия между пространственными областями этой системы, что обусловлено разностью химических потенциалов в этих областях. В свою очередь величина химического потенциала определяется концентрацией взаимодействующих молекул и силовыми полями вокруг каждой молекулы. При проведении процесса массопереноса молекулярный поток, в целевом направлении, может возникнуть и под влиянием других факторов. Основными из них являются температура и давление. Диффузия, возникающая под действием наличия градиента температуры, называется термодиффузией, а под действием давления – бародиффузией. В данной работе мы будем рассматривать процесс диффузии, обусловленный разностью концентраций растворенного диффундирующего газа *A* в воде *B*.

Процессы диффузии обычно рассматривают как на основе феноменологической, так и кинетической теорий. Феноменологические теории описывают наблюдаемые явления на основе соотношений между макроскопически измеряемыми величинами. Полученные, на основе экспериментальных данных, результаты вполне удовлетворяют требования инженеров-проектировщиков в рамках стоящих перед ними задач, но не позволяют детально изучить механизм самого процесса массопереноса.

Молекулярные теории диффузии основаны на попытках объяснить механизм процессов массопереноса и получить законы, управляющие этими процессами на основе молекулярной структуры данных газовой и жидкостной сред и их свойств. Как правило, такой подход базируется на кинетической и статистической теориях вещества. Основной задачей молекулярной теории процессов массопереноса является объяснение результатов экспериментов, полученных в феноменологических теориях молекулярной диффузии, а также возможность расчета коэффициентов молекулярной диффузии на основе величин массы и объема взаимодействующих молекул.

Как и в предыдущей статье [1], в основе сравнения коэффициентов молекулярной диффузии полученных экспериментальным путем с известными полуэмпирическими уравнениями, представленными в литературе различными исследователями, лежат шесть зависимостей. Это уравнения Уилки–Чанга [2], Шейбеля [3], Отмера–Тейкера [4], Сововы [5], Ибрахима и Кулора [6] и Акгермана–Гейнера [7]. Основная задача данной статьи – проанализировать известные значения коэффициентов молекулярной диффузии чистого кислорода в воде при различных температурах, предложить достаточно простое уравнение для расчета этого коэффициента и сравнить полученные значения с вышеупомянутыми зависимостями. Решение этой задачи позволяет более обоснованно подойти к расчетам коэффициентов молекулярной диффузии CO_2 и O_2 в питательных средах для проведения массообменных расчетов аппаратов, предназначенных для воспроизводства биомассы в дрожжевой и пивоваренной отраслях промышленности. Основу этих сред составляет вода с растворенными в ней питательными веществами. Для дрожжевого производства в качестве питательной среды используются водные растворы мелассы с добавлением питательных солей (диаммонийфосфат, сульфат аммония, хлористый калий, сернокислый магний). Для пивоваренного производства, в качестве питательной среды, используется пивное сусло, получаемое в результате водно-тепловой и ферментативной обработки измельченного ячменя. Наличие в воде даже в минимальных количествах солей и сахаров неизбежно приводит к изменению величины коэффициента молекулярной диффузии. Очевидно, что чем больше молекул «посторонних» веществ в воде, тем сильнее сказывается их присутствие в растворах на изменение скорости диффузии по отношению к скорости диффузии в «чистой» воде. Изучение этого влияния является целью дальнейших наших исследований. Коэффициенты молекулярной диффузии присутствуют во всех известных уравнениях массопереноса газов в жидкостных средах как теоретических, так

и эмпирических, и чем точнее они будут определены, тем надежнее будут результаты расчетов массообменного оборудования, предназначенного для аэробного культивирования биомассы.

Анализ выбранных экспериментальных значений коэффициента молекулярной диффузии кислорода в воде

Результаты экспериментальных исследований по определению коэффициентов молекулярной диффузии газов в жидкости, в том числе и кислорода в воду, были опубликованы в ряде работ [8–18]. Определенную ценность, с точки зрения приближения к истинным значениям коэффициентов молекулярной диффузии D_{AB} при различных температурах представляет тот факт, что собранные данные были получены различными методами и на различных экспериментальных установках, реализующих эти методы. В частности, в работах [8, 14] был применен метод уменьшающегося пузырька, так называемый *DBS* – метод, в работах [10, 16] – метод абсорбции газа через поверхность струи кольцевой формы, в работе [11] – метод орошаемой сферы, в работах [9, 13, 15, 18] – метод абсорбции газа через поверхность сплошной цилиндрической струи, а также метод лазерной интерферометрии [11] и метод Тэйлоровской диффузии в ламинарном потоке [17]. Подробное описание этих методов можно найти в оригинальных работах, а также в справочнике [19]. Следует отметить, что каждый из приведенных выше методов относится к косвенным методам измерений и имеет определенные преимущества и недостатки. В зависимости от выбранного метода и используемой измерительной техники, измерение физических величин неизбежно сопровождается погрешностями, которые обусловлены несовершенством методов и, собственно, самой измерительной техники, а также недостаточным учетом влияния условий внешней среды, субъективными ошибками исследователей.

Тем не менее, выбранный нами подход к оценке истинного значения D_{AB} на основе экспериментальных данных, полученных различными исследователями, использовавшими принципиально разные подходы и методы измерений, представляется вполне логичным. Недостатки одних методов исключены в других. Системы измерений также отличаются друг от друга. Происходит своеобразное нивелирование погрешностей измерений, имеющихся в одних методиках измерений, другими.

Результаты аналитической работы

Результаты проведенного аналитического анализа представлены на рисунке 1 в виде графической зависимости $D_{AB} = f(T)$. Аналитическая интерпретация линии тренда лучше всего описывается экспоненциальным уравнением вида

$$D_{AB} = K \cdot \exp^{b \cdot t}$$

и в окончательном варианте после определения численных значений коэффициентов K и b

$$D_{AB} = 1,214 \cdot 10^{-9} \cdot \exp^{0,0241t}, \quad (1)$$

в котором значение температуры t принимается в °С, а получаемое значение D_{AB} в м²/с.

Уравнение (1) хорошо согласуется с кинетической теорией механизма молекулярной диффузии, которая предполагает экспоненциальную зависимость D_{AB} от температуры, т.е.

$$D_{AB} = K \exp\left(\frac{E_{D_{AB}}}{RT}\right)$$

где K – коэффициент, учитывающий размер диффундирующего вещества;

$E_{D_{AB}}$ – энергия активации молекул диффундирующего вещества, калл/моль;

R – газовая постоянная.

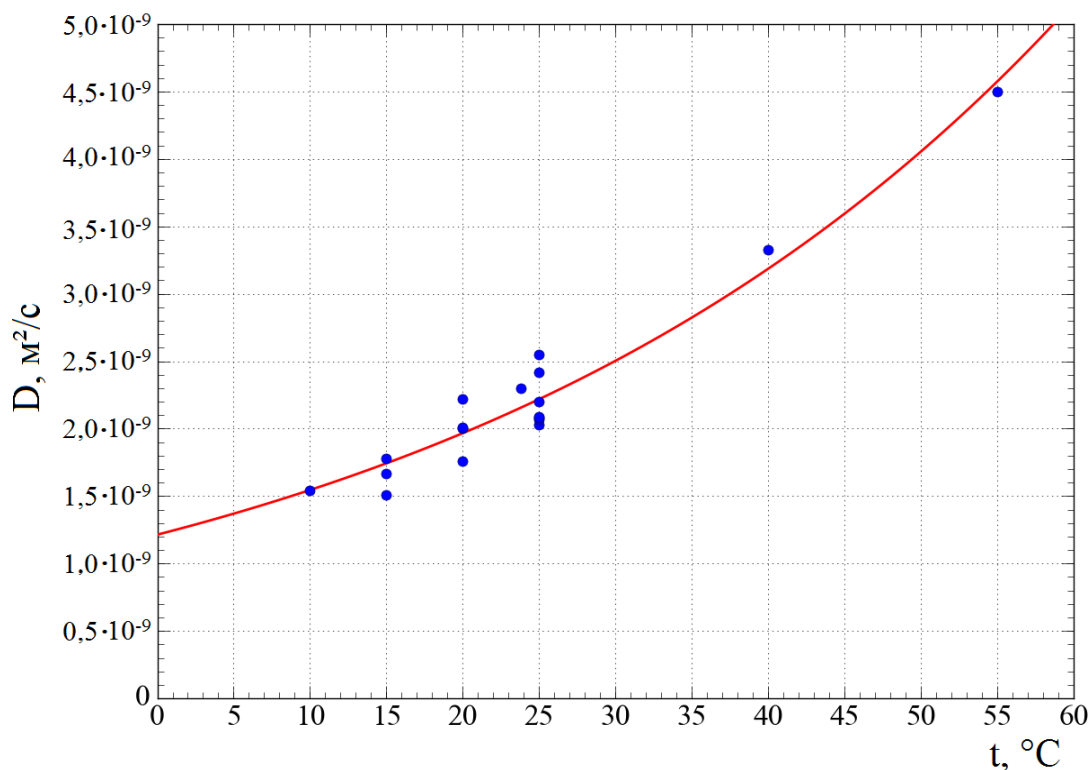


Рисунок 1 – Зависимость коэффициента молекулярной диффузии (система кислород–вода) от температуры при атмосферном давлении

Figure 1. The dependence of molecular diffusion coefficient (oxygen–water system) on the temperature under atmospheric pressure

Сравнение рассчитанных по уравнению (1) значений коэффициентов молекулярной диффузии O_2 в воде $D_{расч}$ с экспериментальными $D_{эксп}$ приведено в таблице 1. Здесь же в процентах представлены значения относительного отклонения экспериментальных точек от полученной линии тренда. Максимальное отклонение экспериментальных значений $D_{эксп}$ от расчетных значений составляет примерно 15% при среднеарифметическом отклонении 6,24%. Графическая интерпретация этих расхождений представлена на рисунке 2.

Таблица 1. Сравнение расчетных значений коэффициентов молекулярной диффузии $D_{расч}$ с экспериментальными $D_{эксп}$

Table 1. The empirical ($D_{расч}$) and experimental ($D_{эксп}$) values of molecular diffusion coefficient

t, °C	экспериментальное D, м²/с	расчетное D, м²/с	относительная погрешность
10	$1,54 \cdot 10^{-9}$	$1,54484 \cdot 10^{-9}$	0,31%
15	$1,51 \cdot 10^{-9}$	$1,74267 \cdot 10^{-9}$	13,35%
15	$1,67 \cdot 10^{-9}$	$1,74267 \cdot 10^{-9}$	4,17%
15	$1,78 \cdot 10^{-9}$	$1,74267 \cdot 10^{-9}$	-2,14%
20	$1,76 \cdot 10^{-9}$	$1,96584 \cdot 10^{-9}$	10,47%
20	$2,00 \cdot 10^{-9}$	$1,96584 \cdot 10^{-9}$	-1,74%
20	$2,01 \cdot 10^{-9}$	$1,96584 \cdot 10^{-9}$	-2,25%
20	$2,22 \cdot 10^{-9}$	$1,96584 \cdot 10^{-9}$	-12,93%
23,8	$2,30 \cdot 10^{-9}$	$2,15438 \cdot 10^{-9}$	-6,76%
25	$2,03 \cdot 10^{-9}$	$2,21759 \cdot 10^{-9}$	8,46%
25	$2,07 \cdot 10^{-9}$	$2,21759 \cdot 10^{-9}$	6,66%
25	$2,08 \cdot 10^{-9}$	$2,21759 \cdot 10^{-9}$	6,20%
25	$2,09 \cdot 10^{-9}$	$2,21759 \cdot 10^{-9}$	5,75%
25	$2,20 \cdot 10^{-9}$	$2,21759 \cdot 10^{-9}$	0,79%
25	$2,42 \cdot 10^{-9}$	$2,21759 \cdot 10^{-9}$	-9,13%
25	$2,55 \cdot 10^{-9}$	$2,21759 \cdot 10^{-9}$	-14,99%
40	$3,33 \cdot 10^{-9}$	$3,18331 \cdot 10^{-9}$	-4,61%
55	$4,50 \cdot 10^{-9}$	$4,56958 \cdot 10^{-9}$	1,52%

Аналогичное сравнение значений D_{AB} , рассчитанных по уравнению (1) со значениями, рассчитанными по известным из литературы [1–7] уравнениям, представлено в таблице 2. Более подробное описание этих уравнений, а также численные значения, входящих в них параметров для воды, как растворителя, можно найти в работе [19]. Вместе с тем авторы указывают, что в работе [1] была допущена ошибка технического характера. Таким образом, мольный объем воды, как растворителя, необходимо считать равным $18,7 \text{ см}^3/\text{моль}$, а не $75,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ [19, стр. 790].

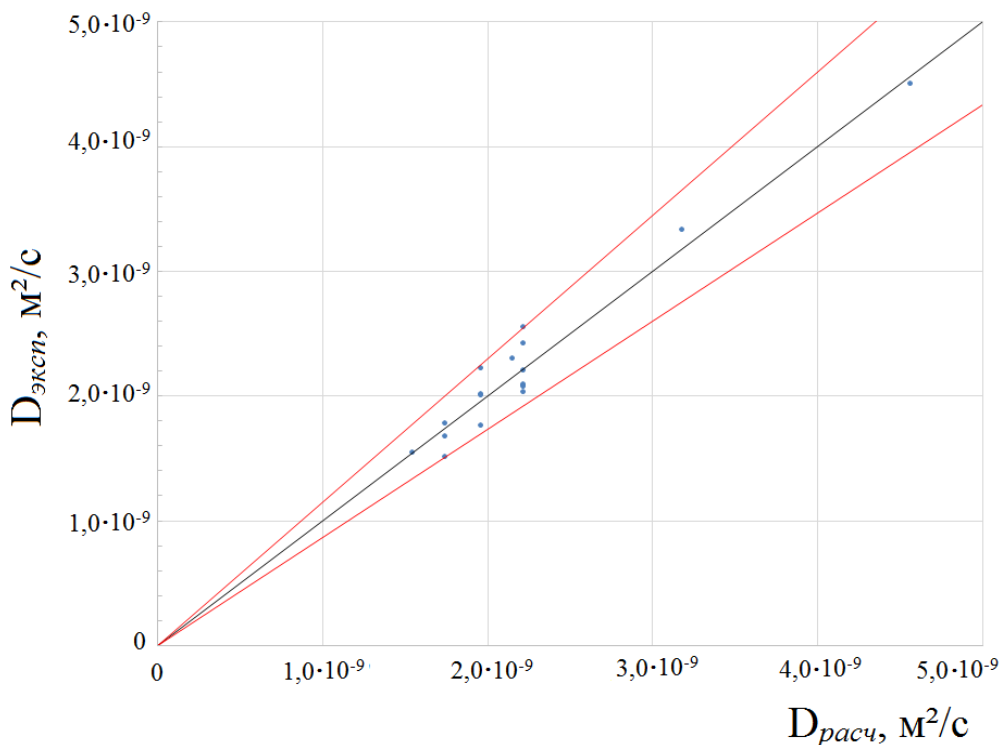


Рисунок 2 – Сравнение расчетных значений коэффициентов молекулярной диффузии $D_{расч}$ экспериментальными $D_{эксп}$

Figure 2. The empirical ($D_{расч}$) and experimental ($D_{эксп}$) values of molecular diffusion coefficient

Таблица 2. Значения D_{AB} кислорода в воде при температурах 10; 20 и 30°C, рассчитанные по уравнениям представленными в литературе

Table 2. The values of oxygen D_{AB} in water at temperatures of 10; 20, and 30°C, calculated according to the equations presented in scientific publications

Уравнение Уилка–Чанга [2]; $\text{м}^2/\text{с}$	Уравнение Шейбеля [3]; $\text{м}^2/\text{с}$	Уравнение Отмера–Тейкера [4], $\text{м}^2/\text{с}$	Уравнение Сововы [5]; $\text{м}^2/\text{с}$	Уравнение Ибрахима и Кулоора [6], $\text{м}^2/\text{с}$	Уравнение Акгермана [7]; $\text{м}^2/\text{с}$	Уравнение (1) $\text{м}^2/\text{с}$
$1,5665 \cdot 10^{-9}$	$1,6188 \cdot 10^{-9}$	$1,4903 \cdot 10^{-9}$	$1,5545 \cdot 10^{-9}$	$2,1298 \cdot 10^{-9}$	$2,5899 \cdot 10^{-9}$	$1,5448 \cdot 10^{-9}$
$2,1155 \cdot 10^{-9}$	$2,1862 \cdot 10^{-9}$	$1,9963 \cdot 10^{-9}$	$2,1102 \cdot 10^{-9}$	$2,1835 \cdot 10^{-9}$	$3,1546 \cdot 10^{-9}$	$1,9658 \cdot 10^{-9}$
$2,7469 \cdot 10^{-9}$	$2,8388 \cdot 10^{-9}$	$2,5644 \cdot 10^{-9}$	$2,7417 \cdot 10^{-9}$	$2,2481 \cdot 10^{-9}$	$3,7199 \cdot 10^{-9}$	$2,5016 \cdot 10^{-9}$

Сравнивая уравнение (1) с уравнением, полученным нами для системы CO_2 –вода [1], видна очевидная тождественность этих уравнений. Можно предположить, что различие в величинах коэффициентов пропорциональности связано с молекулярной массой диффундирующего газа M_A и молекулярным объемом V_A . Для CO_2 и O_2 эти величины составляют 44 и 32 г/моль, и 34 и 25,6 $\text{см}^3/\text{моль}$ соответственно. Так как молекулярный состав растворителя (воды) в обоих случаях одинаков, то различие в значениях D_{AB} , скорее всего, будет определяться этими параметрами диффундирующих молекул. Этот факт отмечается и в работе [3], авторы которой, основываясь на кинетической теории механизма диффузии, предположили, что величина D_{AB} определяется размером молекул диффундирующего газа, в первую очередь, его мольным объемом V_A . Оценка этого влияния является одной из наших задач в изучении процесса молекулярной диффузии газов в жидкости.

Выводы

1. На основании проанализированных известных экспериментальных исследований по определению коэффициентов молекулярной диффузии кислорода в воду получено уравнение для прогнозирования изменения этого коэффициента от температуры в виде экспоненциальной зависимости.

2. Выполнено сравнение полученного уравнения с наиболее известными зависимостями, представленными ранее.

3. Полученное уравнение (1) будет положено в основу при обработке экспериментальных данных по молекулярной диффузии кислорода в водные растворы питательных сред дрожжевых и пивоваренных производств.

References

1. Novoselov A.G., Duzhij A.B., Golikova E.Y. Diffusion of Gases in Liquids. 1. The molecular diffusion coefficients of carbon dioxide in water. *Processes and Food Production Equipment*. 2014, no. 2 (In Russian).
2. Wilke C.R., Chang P. Correlation of diffusion coefficient in dilute solution. *A. I. Ch. E.-J.* 1955, V. 1, pp. 264–266.
3. Schibel E.G. Liquid diffusivities. *Ind. Eng. Chem.* 1954, V. 46, no. 9, pp. 2007–2008.
4. Othmer D.F., Thakar M.S. Correlating diffusion coefficients in Liquids. *Ind. Eng. Chem.* 1953, V. 45, no. 3, pp. 589–593.
5. Sovova H., Prochazka J. New method of measurement of diffusivities of gases in liquids. *Chem. Eng. Sci.* 1976, V. 31, Is.11, pp. 1091–1097.
6. Ibrahim S.H., Kuloor N.R. Diffusion in dilute solutions – a new correlation. *Brit. Chem. Eng.* 1960, V. 5, no. 11, pp. 795–797.
7. Akgerman A., Gainer J.L. Diffusion of gases in liquids. *Ind. Eng. Chem. Fundament.* 1972, V. 11, pp. 373–379.
8. Wise D.L., Houghton G. The diffusion coefficients of ten slightly soluble gases in water at 10–60°C. *Chem. Eng. Sci.* 1966, V. 21, pp. 999–1010.
9. Ferrell R.T., Himmelblau D.M. Diffusion coefficients of nitrogen and oxygen in water. *J. Chem. Eng. Data.* 1967, V. 12, no. 1, pp. 111–115.
10. Baird M.H., Davidson J.F. Annular jets-2. Gas absorption. *Chem. Eng. Sci.* 1962, V. 17, pp. 473–478.
11. Davidson J.F., Cullen E.J. The determination of diffusion coefficients for sparingly soluble gases in liquids. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 1957, V. 35, pp. 51–60.
12. O'Brien R.N., Hyslop W.F. A laser interferometric study of the diffusion of O₂, N₂, H₂ and Ar into water. *Can. J. Chem. Eng.* 1977, V. 55, pp. 1415–1422.
13. Witherspoon P.A., Saraf D.N. Diffusion of methane, ethane, propane and n-butane in water from 25° to 43°C. *J. Phys. Chem.* 1965, V. 69, Is. 11, pp. 3752–3755.
14. Houghton G., Ritchie P.D., Thomson J.A. The rate of solution of small stationary bubbles and the diffusion coefficients of gases in liquids. *Chem. Eng. Sci.* 1962, V. 17, pp. 221–227.
15. Hershovich E., Merchuk J.C., Tamir A. Diffusivity of oxygen in hemoglobin solutions and red blood cell suspensions. *Chem. Eng. Sci.* 1982, V. 37, no. 2, pp. 637–641.
16. Baird M.H., Davidson J.E. Annular jets-1. Fluid dynamics. *Chem. Eng. Sci.* 1962, V. 17, pp. 467–472.
17. Collingham R.E., Blackshear P.L., Eckert E.R. A versatile method for measuring diffusion coefficients and thermal conductivities in fluids. *Chem. Eng. Prog., Symp. Ser.* 1970, V. 66, Is. 102, pp. 141–149.
18. Vivian J.E., King C.J. Diffusivities of slightly soluble gases in water. *A. J. Ch. E.-J.* 1964, V. 10, no. 3, pp. 220–221.
19. Novoselov A.G., Tishin V.B., Duzhij A.B. A handbook on molecular diffusion in gas–liquid and liquid–liquid systems. In A new reference book of a chemist and technologist. Processes and apparatus of chemical technology. Part II. St. Petersburg, Professional Publ., 2006. 916 p. (In Russian).

Статья поступила в редакцию 14.08.2020