

کالیبراسیون و صحت‌گذاری دستگاه دیافراگم سل برای اندازه‌گیری ضریب نفوذ مایعات

محمود گرچی*

دکتری، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

(تاریخ وصول: ۹۷/۹/۲۹، تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۱/۲۷)

چکیده

در شبیه‌سازی و مدل‌سازی پدیده‌های انتقال جرم و طراحی تجهیزات جداسازی و پیش‌بینی انتقال جرم سوخت‌های امتزاج‌پذیر، نیاز به داشتن ضرایب نفوذ است. در این تحقیق، یک دستگاه دیافراگم سل به منظور اندازه‌گیری ضریب نفوذ مایع - مایع ساخته شد. سپس ثابت سل دستگاه با استفاده از محلول کلرید پتاسیم ۰/۵ مولار معادل 0.188 cm^2 به دست آمد. بر اساس ثابت سل به دست آمده، ضرایب نفوذ دوجزئی برای محلول ۰/۵ مولار کلرید سدیم و محلول نرمال هپتان - بنزن با استفاده از دستگاه دیافراگم سل ساخته شده در دمای ۲۵ درجه سلسیوس به ترتیب $1.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ و $2.38 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ به دست آمد. این ضرایب در مراجع به ترتیب برابر با 1.5×10^{-5} و $2.29 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ گزارش شده‌اند. سپس با استفاده از برون‌یابی داده‌های ضریب نفوذ برای سامانه دوجزئی هپتان - بنزن، ضرایب نفوذ در رقت بی‌نهایت بنزن در هپتان، و هپتان در بنزن در دمای ۲۵ درجه سلسیوس به ترتیب برابر با 3.4×10^{-5} و $2.10 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ به دست آمد. این ضرایب در مراجع به ترتیب برابر با 3.4×10^{-5} و $2.10 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ گزارش شده‌اند. نتایج ضرایب نفوذ اندازه‌گیری شده تطابق خوبی با مقادیر موجود در مراجع نشان داد. در نهایت بررسی اثر دانسیته محلول‌های مایع در بخش بالا و پایین سل بر مقدار ضریب نفوذ اندازه‌گیری شده نشان داد که محلول با دانسیته بالاتر باید در بخش پایینی سل قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: اندازه‌گیری، ضریب نفوذ، مایع، دیافراگم سل.

Calibration and Validation of Diaphragm Cell for Measuring the Diffusion Coefficient of Liquids

M. Gorji*

Malek Ashtar University of Technology, Tehran

(Received: 12/20/2018, Accepted: 2/16/2019)

Abstract

In simulation and modeling of mass transfer phenomena, design of separation equipment; and predicting the mass transfer of miscible fuels, the mass transfer coefficients is required. In this study, a diaphragm-cell was manufactured to measure the liquid-liquid diffusion coefficient. The cell constant was obtained to be 0.188 cm^2 with 0.5 molar solution of potassium chloride solution. Based on this value, the binary diffusion coefficients of 0.5 molar sodium chloride and heptane-benzene solutions were obtained as 1.6×10^{-5} and $2.38 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ at 25°C , respectively. These coefficients have been previously reported respectively as 1.5×10^{-5} and $2.29 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ at 25°C . Afterward, the infinite dilution diffusion coefficients of heptane in benzene and benzene in heptane at 25°C were obtained as 3.14×10^{-5} and $1.88 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectively. These coefficients have also been previously reported as 3.4×10^{-5} and $2.10 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ respectively. The measured diffusion coefficients showed a good agreement with literature values. Finally, investigating the effect of liquid density of upper and lower part of the diaphragm cell on the measured value of diffusion coefficient showed that the solution with higher density should be charged in the lower part of the cell.

Keywords: Measurement, Diffusion Coefficient, Liquid, Diaphragm-Cell.

* Corresponding Author E-mail: gorji_2001@yahoo.com

"Journal of Energetic Materials" Volume 13, No.3, Serial No.39, Autumn 2018

۱- مقدمه

آماده‌سازی تجهیزات، سادگی ساخت سامانه مورد نیاز، سادگی آنالیزهای لازم برای محاسبه ضریب نفوذ و همچنین تکرارپذیری بهتر، دقت بالاتر و صرفه‌جویی در زمان و مواد، مناسب‌ترین روش بوده که در آن به کمک یک سل نفوذ دیافراگمی که به صورت یکنواخت هم‌زده می‌شود، می‌توان به سادگی برای اندازه‌گیری نفوذپذیری، یک گرادیان خطی غلظت ایجاد نمود. این دستگاه از لحاظ روش ساخت نیز پیچیدگی کمتری دارد و به این دلیل در بسیاری از مراجع از آن استفاده شده است. از طرف دیگر، به دلیل وجود داده‌های کافی به دست آمده از این نوع سل در مراجع، می‌توان نتایج حاصل را با نتایج موجود در مراجع مقایسه نمود و از صحت انجام آزمایش‌ها اطمینان حاصل کرد.

بنابراین در این تحقیق از دستگاه دیافراگم - سل استوکس به دلیل دارا بودن ساختار ساده و قابلیت کاربرد برای محدوده وسیعی از دما و فشار با دقت بالا، برای تعیین ضریب نفوذ انتخاب می‌شود. برای این منظور، یک دیافراگم سل از جنس شیشه ساخته خواهد شد. تنها اختلاف موجود بین ساختار این دیافراگم سل با دیافراگم سل استوکس، ساخت این سل به صورت دو جداره است تا امکان ثابت نگه‌داشتن دمای سامانه در طول انجام آزمایش در دماهای مورد نظر وجود داشته باشد. سپس کالبراسیون و صحت‌گذاری دستگاه انجام خواهد شد و داده‌های ضریب نفوذ به دست آمده از دستگاه، با داده‌های موجود در مراجع مقایسه خواهد شد.

۲- تئوری معادلات ضریب نفوذ در دیافراگم سل

با فرض مستقل بودن ضریب نفوذ از ترکیب درصد و برقراری حالت پایدار درون دیافراگم، چندین محقق نشان دادند که ترکیب قانون اول فیک با یک موازنه جرم منجر به معادله دیافراگم - سل می‌شود [۲۹-۲۷].

$$D_F = \frac{1}{\beta t} \ln \left[\frac{C_B^0 - C_T^0}{C_B - C_T} \right] \quad (1)$$

که در آن، C_B^0 و C_T^0 به ترتیب غلظت‌های اولیه در بخش‌های پایینی و بالایی، و C_B و C_T غلظت‌های نهایی در بخش‌های پایینی و بالایی سل هستند. β نیز ثابت سل است که به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\beta = \frac{A}{l} \left[\frac{1}{V_B} + \frac{1}{V_T} \right] \quad (2)$$

که در آن، A سطح مؤثر دیافراگم، l طول مؤثر مسیر نفوذ در دیافراگم، و V_B و V_T به ترتیب حجم بخش‌های بالایی و پایینی سل هستند. در محاسبه ضریب نفوذ از روابط فوق، ثابت سل، β ، تابع ابعاد سل است ولی ضرایب نفوذ که بر اساس این ثابت به دست می‌آیند مستقل از ابعاد سل هستند.

هنگامی که دو سوخت امتزاج‌پذیر در تماس با یکدیگر قرار می‌گیرند، پدیده نفوذ مولکولی باعث نفوذ دو سوخت در یکدیگر، تغییر غلظت آن‌ها و در نتیجه ایجاد پروفیل غلظت با زمان می‌شود. این تغییر غلظت، باعث تغییر خواص فیزیکی و شیمیایی سوخت می‌شود که میزان آن نیز بسته به میزان نفوذ در زمان سپری شده است. این پدیده نه تنها می‌تواند در کیفیت مطلوب سوخت مؤثر باشد، بلکه می‌تواند منجر به بروز حوادث جدی نیز گردد. از طرفی، در محاسبه یا پیش‌بینی میزان انتقال جرم، طراحی تجهیزات فرایندی جداسازی و تخلیص سوخت، حل دقیق و پیش‌بینی میزان امتزاج سوخت‌های امتزاج‌پذیر در یکدیگر، و همچنین شبیه‌سازی و مدل‌سازی پدیده‌های انتقال جرم آن‌ها نیاز به داشتن ضرایب نفوذ آن‌ها است. با توجه به موجود نبودن ضرایب نفوذ تمامی آن‌ها در یکدیگر، نیاز به ساخت دستگاهی برای اندازه‌گیری ضرایب نفوذ آن‌ها در یکدیگر است.

ضریب نفوذ مایع - مایع را می‌توان به صورت تئوری یا تجربی پیش‌بینی کرد و یا از روابط تجربی به دست آورد [۸-۱۱]. همچنین می‌توان آن را به روش آزمایشگاهی اندازه‌گیری نمود. از تئوری‌های حالت مایع برای محاسبه ضرایب نفوذ می‌توان به تئوری‌های هیدرودینامیک، سینتیک [۹ و ۱۰]، سرعت مطلق [۱۱ و ۱۲]، مکانیک آماری [۱۳] و غیره اشاره نمود [۱۴]. روش‌های اندازه‌گیری ضریب نفوذ در مایعات نیز عبارتند از: روش دیافراگم - سل^۱، روش انتشار تیلور، روش رزونانس مغناطیسی هسته، روش پراش نور دینامیک، و روش‌های تداخل سنجی^۲ [۱۵]. دیافراگم - سل استوکس دارای ساختاری ساده بوده و برای محدوده وسیعی از دما و فشار و با دقت حدود ۰/۲٪ مورد استفاده قرار گرفته است [۱ و ۱۶]. روش انتشار تیلور بر اساس روش کروماتوگرافی دینامیک است [۱۷]. روش پراش نور دینامیک مانند روش رزونانس مغناطیسی هسته، تجهیزات گران‌قیمتی را برای اندازه‌گیری نسبتاً آسان ضریب نفوذ به کار می‌گیرد. روش‌های نوری نیز دارای گستره‌ای از انواع فن‌ها هستند و مبتنی بر ایجاد یک گرادیان ضریب شکست در سیال به علت توزیع غلظت ایجاد شده توسط نفوذ مولکولی هستند [۱۸]. یکی از این روش‌های نوری، روش تداخل سنجی باشد. انواع مدرن تداخل سنجی شامل تداخل سنجی هالو گرافیک^۳ [۱۹-۲۱]، تداخل سنجی الگوی نقطه الکترونیک^۴ [۲۲-۲۳]، تداخل سنجی دیجیتال [۲۴]، و چندین روش مرتبط دیگر است [۲۵ و ۲۶].

با مقایسه روش‌های مذکور می‌توان نتیجه گرفت که روش دیافراگم سل برای اندازه‌گیری ضریب نفوذ در مایعات به دلیل هزینه اندک برای

1-Diaphragm- Cell
 2-Interferometry
 3- Holographic
 4- Electronic Speckle Pattern Interferometry (ESPI)

آزمایش، از یک حمام آب و سیرکولاتور ساخت شرکت Julabo استفاده شد. برای یکنواخت نگه‌داشتن غلظت محتویات بخش‌های بالا و پایین سل نیز از یک دستگاه همزن مکانیکی ساخت شرکت (Janke & Kunkel) IKA-WERKE استفاده شد که با چرخاندن دو آهنربای میله‌ای در یک چرخاننده نعلی شکل که توسط آن‌ها همزن مغناطیسی درون سل هم‌زده می‌شوند، انجام گردید.

۳-۲- تجهیزات و روش کار تجربی

برای انجام آزمایش‌های تعیین ضریب نفوذ مایعات، از دستگاه دیافراگم سل ساخته شده مطابق شکل (۱) استفاده شد. جنس سل از شیشه پیرکس با قطر داخلی ۴cm است و هر یک از بخش‌های بالایی و پایینی سل دارای حجمی حدود ۵۰ml هستند. جنس دیافراگم دیسکی شکل به کار رفته برای جداسازی و نفوذ بین بخش بالایی و پایینی سل از سینترگلاس (شیشه متخلخل) شماره ۴ با قطر منافذ حدود ۰.۲-۱.۰ μm، قطر ۴cm، و ضخامت ۳mm است. برای اختلاط و یکنواخت سازی محتویات هر یک از بخش‌های بالایی و پایینی سل از یک همزن مغناطیسی با روکش تفلون و با طول ۳cm استفاده شده است. چرخش این همزن‌های مغناطیسی تحت اثر جاذبه مغناطیسی حاصل از دوران دو قطعه آهن‌ربای دائمی انجام می‌شود که در یک قطعه نعل اسبی شکل تعبیه شده‌اند و پیرامون جداره خارجی سل به‌وسیله یک دستگاه چرخاننده با دور متغیر قابل تنظیم، با دور پایین چرخانده می‌شوند. بخش بالایی سل دارای یک درپوش شیشه‌ای در مسیر پر و تخلیه کردن محتویات این بخش، و بخش پایینی آن نیز دارای یک رابط شیشه‌ای با شیر تفلونی به‌منظور سهولت تخلیه محتویات این بخش از سل است. سل موجود دارای دیواره دو جداره است و قطر داخلی جداره خارجی ۵cm است. فضای بین دو جداره نیز به‌عنوان ژاکت حرارتی استفاده می‌شود و برای این منظور، دو لوله ورودی و خروجی برای اتصال به سیرکولاتور تنظیم دما در نظر گرفته شده است. در صورت استفاده از یک دیافراگم دیسکی شکل شیشه‌ای در دستگاه دیافراگم سل، به دلیل محبوس ماندن مایع در لوله‌های موئین این دیسک، همرفت مکانیکی به حداقل ممکن می‌رسد. لوله‌های موئین یک دیسک شیشه‌ای متخلخل، انجام نفوذ بدون وجود هیچ مانعی را میسر می‌سازند، درحالی‌که مقاومت قابل توجهی در مقابل جریان همرفت از خود نشان می‌دهند. به این دلیل به‌کار بردن دیسک شیشه‌ای متخلخل به‌عنوان دیافراگم، گزینه مناسبی است. در اکثر مراجع موجود که در آن‌ها برای اندازه‌گیری ضریب نفوذ، دیافراگم سل به کار گرفته شده است، از دیسک متخلخل شیشه‌ای به‌عنوان دیافراگم استفاده شده است. موضوع مهم دیگر در مورد دیافراگم انتخاب اندازه تخلخل‌ها در آن است. قطر مؤثر تخلخل‌ها باید به‌گونه‌ای باشد که از جریان توده‌ای از طریق دیافراگم جلوگیری به عمل آید، ولی در همان زمان، تخلخل‌ها باید در مقایسه با ابعاد مولکولی بزرگ باشند تا در نتیجه فرایند نفوذ در شرایطی قابل مقایسه با نفوذ آزاد صورت گیرد. به همین

ضریب نفوذ D_F در رابطه (۱) نسبت به یک سامانه مختص ساکن به‌دست آمده است. D_F دقیقاً معادل با \bar{D}_{AB} ، نفوذپذیری انتگرالی نیست، جز برای سامانه‌هایی که در آن‌ها حجم‌های مولال جزئی اجزاء با ترکیب درصد تغییری نکند. اما دالین [۳۰ و ۳۱] نشان داد که حتی برای سامانه‌های شناخته شده که تغییرات زیاد حجم در اثر اختلاط دارند، تحت شرایط عادی آزمایش‌های دیافراگم - سل، D_F با تقریب حدود یک درصد معادل با \bar{D}_{AB} است. بنابراین می‌توان معادله (۱) را به‌صورت زیر نوشت:

$$\bar{D}_{AB} = \frac{1}{\beta t} \ln \left[\frac{C_B^0 - C_T^0}{C_B - C_T} \right] \quad (۳)$$

که در آن، \bar{D}_{AB} نفوذپذیری انتگرالی است. یکی از فرضیات استفاده شده در استخراج رابطه (۱) خطی بودن گرادیان غلظت در طول دیافراگم است. دو شرط لازم برای وجود یک گرادیان غلظت خطی وجود دارد: ثابت بودن غلظت‌ها در بخش‌های بالایی و پایینی سل و در نتیجه برقراری حالت پایدار واقعی، و مستقل بودن نفوذ از غلظت [۲۹]. شرایط حالت پایدار واقعی درون دیافراگم در یک جهت خاص وجود ندارد. اگرچه غلظت‌ها در بخش‌های بالا و پایین سل با زمان تغییر می‌کنند، این تغییرات به قدری اندک هستند که گرادیان غلظت را می‌توان تقریباً ثابت در نظر گرفت. بنابراین فرایند نفوذ تحت شرایط شبه پایدار صورت می‌گیرد. دالین [۳۰] با محاسبه ثابت کرد که فرض مذکور بسیار خوب و قابل قبول است. وی بیان نمود که غلظت‌ها در معادله (۳) را می‌توان با دانسیته متناظر، ρ ، جایگزین نمود، که باید در اکثر موارد کاملاً از خطا چشم‌پوشی کرد. بنابراین می‌توان رابطه زیر را بیان کرد:

$$\bar{D}_{AB} = \frac{1}{\beta t} \ln \frac{\rho_B^0 - \rho_T^0}{\rho_B - \rho_T} \quad (۴)$$

دو فرض در ارائه معادله (۴) در نظر گرفته می‌شوند: ۱- ρ یک تابع یکنواخت افزایشی یا کاهش‌ی از C در محدوده غلظت پوشش دهی شده در مرحله نفوذ است، ۲- رابطه بین C و ρ به‌خوبی توسط یک چندجمله‌ای به شکل زیر تقریب زده شود:

$$C = \sum_{i=0}^n A_i \rho^i \quad (۵)$$

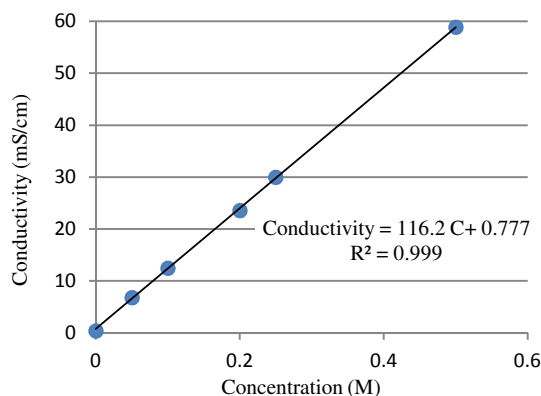
دالین نشان داد که مزیت اصلی معادله (۴) این است که برای به‌دست آوردن مقادیر خیلی دقیق غلظت به تلاش زیادی نیاز نیست. با وجود چنین تلاش‌هایی، شبهه زیادی مانند دقت در مقادیر غلظت هنوز وجود خواهد داشت. همچنین طبق نظر دالین، هنگامی که روش جدید ارائه شده در معادله (۵) برای محاسبه ضریب نفوذ استفاده می‌شود، برای حصول اطمینان از دقت بالای مقادیر نفوذپذیری، قرائت خیلی دقیق دانسیته مورد نیاز است ولی دیگری نیازی به اندازه‌گیری غلظت نیست.

۳- بخش تجربی

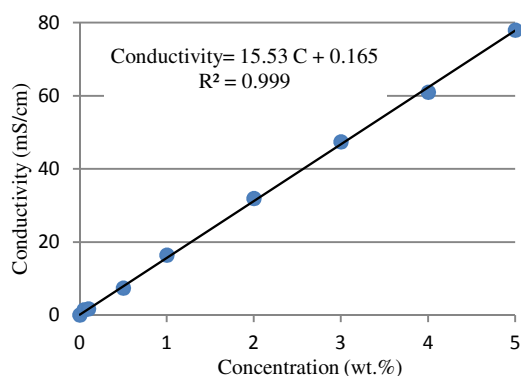
۳-۱- مواد

برای انجام آزمایش‌ها، کلرید پتاسیم، کلرید سدیم، نرمال هپتان، و بنزن استفاده شدند. به‌منظور ثابت نگه‌داشتن دمای سل در حین

ساخت کشور آلمان، اندازه‌گیری گردید. در نهایت منحنی کالیبراسیون ضریب هدایت الکتریکی بر حسب غلظت رسم شد. شکل (۲ و ۳) به ترتیب منحنی کالیبراسیون ضریب هدایت الکتریکی بر حسب غلظت نمک‌های کلرید پتاسیم و سدیم را نمایش می‌دهد. بنابراین تعیین غلظت نمونه‌های مجهول جمع‌آوری شده از بخش‌های بالایی و پایینی سل در انتهای آزمایش‌ها با استفاده از معادله منحنی رسم شده امکان‌پذیر گردید.



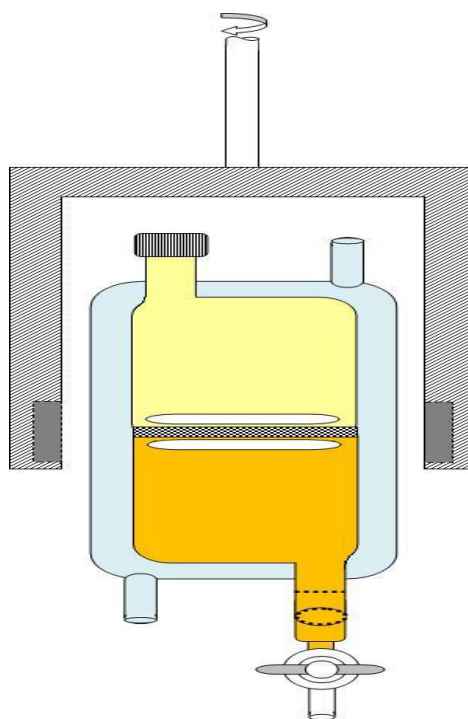
شکل ۲- منحنی کالیبراسیون ضریب هدایت الکتریکی با غلظت کلرید پتاسیم در دمای ۲۵°C.



شکل ۳- منحنی کالیبراسیون ضریب هدایت الکتریکی با غلظت کلرید سدیم در دمای ۲۵°C.

به منظور تعیین غلظت نمونه‌های مخلوط نرمال هپتان و بنزن، از روش ضریب شکست استفاده گردید. به این ترتیب که ابتدا نمونه‌های استاندارد با غلظت‌های مختلف از نرمال هپتان آماده‌سازی شد و ضرایب شکست آن‌ها در دمای ۲۵°C توسط دستگاه رفاکتومتر دیجیتال شرکت ATAGO مدل DR-A1 ساخت کشور ژاپن اندازه‌گیری شد. در نهایت منحنی کالیبراسیون ضریب شکست بر حسب غلظت نرمال هپتان رسم شد. شکل (۴) نمودار مذکور را نمایش می‌دهد. بنابراین تعیین غلظت نمونه‌های مجهول جمع‌آوری شده از بخش‌های بالایی و پایینی سل در انتهای آزمایش‌ها با استفاده از معادله منحنی رسم شده امکان‌پذیر گردید.

دلیل یک دیسک شیشه‌ای متخلخل دارای تخلخل شماره ۴ (قطر منافذ: ۱۰-۲۰ μm) به عنوان دیافراگم انتخاب گردید تا شرایط فوق فراهم گردد. برای انجام آزمایش‌ها، بخش پایینی و بالایی سل پر می‌شود. سپس در پوش بخش بالایی سل گذاشته می‌شود و دیافراگم سل توسط گیره‌ای به پایه متصل می‌شود. سپس چرخاننده نعلی شکل با دور کم توسط یک الکتروموتور به حرکت درمی‌آید. چرخش این آهن‌ربای نعل اسبی باعث چرخش همزن‌های مغناطیسی موجود در بخش بالایی و پایینی سل می‌شود و در نتیجه محتویات هر دو بخش بالایی و پایینی سل به وسیله همزن مغناطیسی با دور کم اختلاط پیدا می‌کنند و یکنواخت می‌شوند. پس از طی مدت زمان مورد نظر برای اندازه‌گیری ضریب نفوذ، آزمایش متوقف می‌شود و محتویات هر دو بخش سل به آرامی در ظروف جداگانه جمع‌آوری و غلظت آن‌ها آنالیز می‌شود.



شکل ۱- طرح‌واره دیافراگم سل ساخته شده برای انجام آزمایش‌های اندازه‌گیری ضریب نفوذ مایع - مایع.

۳-۳- آنالیز

برای تعیین ضرایب نفوذ برای محلول‌های مورد مطالعه در این تحقیق، نیاز به اندازه‌گیری غلظت اجزاء در بخش‌های بالا و پایین سل در زمان ابتدایی و انتهایی آزمایش‌ها (پس از گذشت زمان مورد نظر برای تماس محتویات موجود در بخش‌های بالایی و پایینی سل) است. به منظور تعیین غلظت نمونه‌های کلرید پتاسیم و کلرید سدیم، از روش هدایت سنجی استفاده گردید. به این ترتیب که ابتدا نمونه‌های استاندارد با غلظت‌های مختلف از حل کردن نمک مورد نظر در آب عاری از یون آماده‌سازی شد. سپس ضرایب هدایت الکتریکی آن‌ها در دمای ۲۵°C توسط دستگاه هدایت سنج شرکت Knick مدل ۷۰۳

۴-۲- صحه‌گذاری ضرایب نفوذ دستگاه دیافراگم سل

برای صحه‌گذاری ضرایب نفوذ به‌دست آمده از دیافراگم سل نفوذ، آزمایش اندازه‌گیری ضریب نفوذ در دمای 25°C برای دو سامانه مختلف که ماهیت آن‌ها تا حدودی متفاوت هستند، انجام شد:

(۱) سامانه اول متشکل از یک حلال قطبی (آب) به همراه یک نمک معدنی (کلرید سدیم) که تشکیل یک محلول الکترولیت می‌دهند.

(۲) سامانه دوم متشکل از دو حلال آلی غیر قطبی بنزن - نرمال هپتان. در سامانه اول، در بخش بالایی سل از آب خالص یون‌زدایی شده و در بخش پایینی آن از محلول آبی نمک کلرید سدیم به غلظت $0/1$ مولار استفاده شد. پس از گذشت سه ساعت آزمایش متوقف شد و غلظت محتویات سل آنالیز و تعیین شد. این آزمایش سه بار تکرار شد و پس از میانگین‌گیری نتایج حاصل، ضریب نفوذ کلرید سدیم در محلول آبی در دمای 25°C برابر با $1/6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ تعیین شد که در مقایسه با مقدار گزارش شده در مرجع، $1/5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ تفاوت اندکی را نشان می‌دهد.

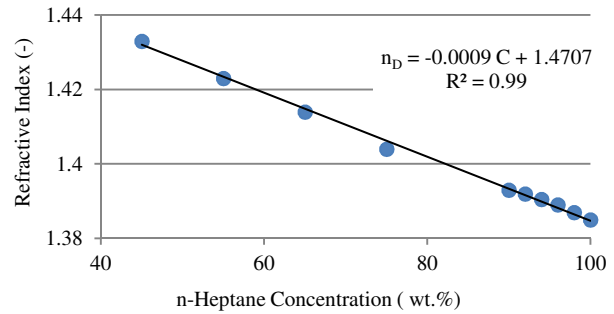
در سامانه دوم از هپتان خالص در بخش بالایی و از مخلوط هپتان - بنزن با غلظت $0/25$ کسر مولی از بنزن در بخش پایینی سل استفاده شد. آزمایش به مدت ۲۴ ساعت در دمای 25°C انجام گردید و پس از خاتمه، غلظت محتویات سل با استفاده از روش تعیین ضریب شکست تعیین شد. به این ترتیب مقدار عددی ضریب نفوذ برای محلول بنزن - نرمال هپتان در دمای 25°C برابر با $2/38 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ محاسبه شد که با مقدار گزارش شده در مرجع، $2/29 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ تطابق خوبی را نشان می‌دهد.

با توجه به نتایج حاصل از تعیین ضرایب نفوذ با استفاده از دستگاه دیافراگم سل حاضر برای دو سامانه فوق‌الذکر، صحت نتایج حاصل از این دستگاه مورد تأیید قرار می‌گیرد.

۴-۳- اندازه‌گیری ضریب نفوذ در رقت بی‌نهایت برای سامانه

بنزن - هپتان

برای حصول اطمینان بیشتر از مطابقت داده‌های مرجع با مقادیر حاصل از سامانه موجود، آزمایش‌های اندازه‌گیری ضریب نفوذ برای سامانه دوتایی بنزن - هپتان در چهار غلظت مختلف از بنزن انجام شد. در این آزمایش‌ها، بخش بالایی سل از هپتان خالص و بخش پایینی از مخلوط هپتان - بنزن با غلظت‌های مختلف پر شد و فرایند نفوذ به مدت ۲۴ ساعت در دمای 25°C انجام گرفت. پس از توقف آزمایش، خوراک اولیه و محتویات بالا و پایین سل مورد آنالیز ضریب شکست قرار گرفت و غلظت بنزن در نمونه‌ها محاسبه گردید. نتایج حاصل از آنالیز غلظت نمونه‌ها در خوراک اولیه (C_0^B و C_0^T) و بخش‌های پایین و بالای سل در انتهای آزمایش (C_F^B و C_F^T) بر حسب کسر مولی بنزن، و مقادیر عددی محاسبه شده برای ضریب نفوذ در جدول (۱) ارائه شده است. میزان



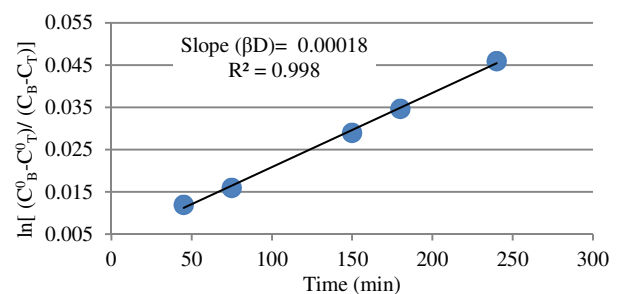
شکل ۴- منحنی کالیبراسیون ضریب شکست با غلظت نرمال هپتان در دمای 25°C .

۴- نتایج و بحث

۴-۱- تعیین ثابت سل دیافراگم

برای محاسبه ثابت سل، β ، معمولاً از نمونه‌ای که دارای ضریب نفوذ مشخص است استفاده می‌گردد. عمدتاً کالیبراسیون دیافراگم سل نفوذ با استفاده از محلول آبی کلرید پتاسیم صورت می‌گیرد. برای این منظور، بخش پایینی سل با استفاده از محلول کلرید پتاسیم با غلظت مشخص و بخش بالایی سل از آب خالص انباشته می‌گردد.

در این تحقیق، از دو روش برای کالیبراسیون سل دیافراگم نفوذ ساخته شده استفاده شده است: در روش اول، آزمایش با استفاده از محلول $0/5$ مولار کلرید پتاسیم در طول زمان‌های مختلف انجام و نمودار $\ln \left[\frac{C_B^0 - C_F^0}{C_B^0 - C_F^0} \right]$ بر حسب مدت زمان انجام آزمایش رسم شد. این نمودار خط راستی با شیب ثابت $\beta \bar{D}$ است که با داشتن مقدار ضریب نفوذ، مقدار ثابت سل قابل محاسبه خواهد بود. شکل (۵) نمودار مربوطه را نمایش می‌دهد که با استفاده از مقدار ضریب نفوذ برای محلول $0/5$ مولار کلرید پتاسیم و مقدار عددی شیب ($18 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)، ثابت سل برابر با $0/162 \text{ cm}^2$ به‌دست می‌آید. در روش دوم با استفاده از محلول کلرید پتاسیم با غلظت‌های مختلف ($0/25$ ، $0/5$ ، $0/75$ و 1 مولار)، آزمایش نفوذ به مدت سه ساعت صورت گرفته و سپس با استفاده از مقادیر موجود برای ضریب نفوذ محلول کلرید پتاسیم در 25°C مقدار ثابت سل برای هر غلظت محاسبه گردید که در نهایت با میانگین‌گیری از مقادیر به‌دست آمده ثابت سل، مقدار عددی ثابت سل از این روش برابر با $0/188 \text{ cm}^2$ تعیین شد. لازم به ذکر است که ثابت سل با افزایش دما یا زمان تغییر نمی‌کند.



شکل ۵- منحنی محاسبه ثابت سل با نفوذ کلرید پتاسیم.

دور ۲۵rpm برای همزن انجام شد. جدول (۲) نتایج حاصل از آنالیز غلظت محلول‌های موجود در بخش‌های بالا و پایین سل قبل و بعد از انجام آزمایش، و همچنین مقادیر محاسبه شده ضریب نفوذ را نمایش می‌دهد. مقدار ضریب نفوذ در دما و غلظت یکسان در مرجع برابر $1/8478 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ گزارش شده است که با مقدار به‌دست آمده در آزمایش ۲ مطابقت دارد. همان‌گونه که از داده‌های جدول مشاهده می‌شود مقدار ضریب نفوذ در آزمایش اول حدود ۰/۴ برابر مقدار حاصل در آزمایش دوم تعیین شده است. بنابراین برای تعیین ضریب نفوذ مایعات با دستگاه دیافراگم سل، مایع با چگالی کمتر باید در بخش بالایی سل قرار گیرد و علت این امر می‌تواند به علت حذف اثر نیروی جاذبه بر روی فرایند نفوذ و جلوگیری از نفوذ به‌صورت همرفتی بین دو بخش سل شود.

جدول ۲- مقادیر آزمایشگاهی آنالیز غلظت و ضریب نفوذ.

موقعیت خوراک با چگالی بالاتر	C_0^T	C_0^B	C_F^T	C_F^B	$D \times 10^5 (\text{cm}^2/\text{s})$
بالای سل	۰/۴۸۸	۰	۰/۴۸۶	۰/۰۰۶	۰/۷۹۷
پایین سل	۰	۰/۴۸۸	۰/۰۰۱	۰/۴۷۰	۱/۸۶۳

۵- نتیجه‌گیری

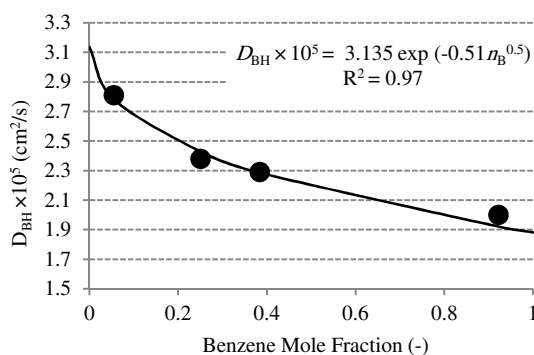
برای تعیین ضریب نفوذ مایعات در یکدیگر، دستگاه دیافراگم سل، ساخته شد و سپس کالیبره و صحت‌گذاری شد. برای کالیبراسیون از محلول کلرید پتاسیم ۰/۵ مولار استفاده شد و ثابت سل دیافراگم به‌دست آمد که مقدار ثابت سل آن برابر با $0/188 \text{ cm}^2$ بود. برای صحت‌گذاری دیافراگم سل ساخته شده از دو محلول متفاوت استفاده شد: محلول نرمال هپتان - بنزن، و محلول آبی نمک کلرید پتاسیم. ضرایب نفوذ دو جزئی برای محلول نرمال هپتان - بنزن و محلول ۰/۵ مولار کلرید سدیم با استفاده از دستگاه دیافراگم سل ساخته شده در دمای ۲۵ درجه سلسیوس به ترتیب $1/6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ و $2/38 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ به‌دست آمد که این مقادیر در مراجع به ترتیب برابر با $1/5 \times 10^{-5}$ و $2/29 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ گزارش شده است. سپس با استفاده از برون‌یابی داده‌های ضریب نفوذ برای سامانه دو جزئی نرمال هپتان - بنزن، ضرایب نفوذ در رقت بی‌نهایت بنزن در هپتان، و هپتان در بنزن به ترتیب برابر با $3/14 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ و $1/88 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ به‌دست آمد که این مقادیر در مراجع به ترتیب برابر با $3/4 \times 10^{-5}$ و $2/10 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ گزارش شده‌اند. نتایج مقایسه‌ها حاکی از پیش‌بینی خوب ضرایب نفوذ اندازه‌گیری شده با مقادیر موجود در مراجع است. در نهایت به‌منظور بررسی اثر دانسیته مایعات نفوذ کننده در بخش بالا و پایین سل بر مقدار ضریب نفوذ اندازه‌گیری شده، دو آزمایش برای محلول کلرید پتاسیم با غلظت ۰/۵ مولار انجام شد و نتایج ضریب نفوذ به‌دست آمده نشان داد که محلول با دانسیته بالاتر باید در بخش پایینی سل قرار گیرد.

انحراف مطلق میانگین^۱ و متوسط مجذور مربعات خطای^۲ ضرایب نفوذ گزارش شده در این جدول نسبت به مقدار گزارش شده در مراجع، $2/29 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ، به ترتیب معادل ۰/۳ و ۰/۰۸ است.

با استفاده از داده‌های جدول (۱)، نمودار ضریب نفوذ بنزن در هپتان بر حسب کسر مولی بنزن (n_B) رسم و مقادیر ضریب نفوذ بنزن و هپتان در رقت بی‌نهایت با استفاده از برون‌یابی تعیین شد. این نمودار در شکل (۶) آورده شده است. بدین ترتیب با استفاده از بهترین منحنی عبوری از نقاط به‌دست آمده از آزمایش‌ها و برون‌یابی، ضریب نفوذ در رقت بی‌نهایت بنزن در هپتان $3/14 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ و ضریب نفوذ در رقت بی‌نهایت هپتان در بنزن $1/88 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ به‌دست می‌آیند. این مقادیر در مرجع به ترتیب $3/4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ و $2/10 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ گزارش شده‌اند.

جدول ۱- مقادیر آزمایشگاهی آنالیز غلظت و ضریب نفوذ برای سامانه دوجزئی هپتان - بنزن.

$D_{BH} \times 10^5 (\text{cm}^2/\text{s})$	C_F^B	C_F^T	C_0^B
۲/۸۱	۰/۰۴۶	۰/۰۲۶	۰/۰۵۵
۲/۳۸	۰/۲۱۲	۰/۱۰۳	۰/۲۵۰
۲/۲۹	۰/۲۲۷	۰/۰۵۴	۰/۳۸۴
۲/۰۰	۰/۵۸۳	۰/۱۲۳	۰/۹۲۲



شکل ۶- تغییرات ضریب نفوذ بنزن در هپتان با کسر مولی بنزن برای سامانه دوجزئی هپتان - بنزن.

۴-۴- تأثیر قرارگیری خوراک با دانسیته بیشتر در بخش بالایی دیافراگم سل

به‌منظور بررسی اثر دانسیته مایعات نفوذ کننده در بخش بالا و پایین سل بر مقدار ضریب نفوذ، دو آزمایش با محلول کلرید پتاسیم با غلظت حدود ۰/۵ مولار یک‌بار به‌عنوان خوراک در بخش بالایی سل و بار دیگر در بخش پایینی سل استفاده گردید. بخش دیگر سل (بخش پایینی سل در آزمایش اول و بخش بالایی در آزمایش دوم) با آب خالص پر شد. آزمایش نفوذ در هر دو مورد به مدت سه ساعت در دمای ۲۵°C و

1 - Average Absolute Deviation (AAD)

2- Root Mean Square Error (RMSE)

- [18] Mattison, C.; Roger, P.; Jonsson, B.; Axelsson, A.; Zacchi, G. "Diffusion of Lysozyme in Gels and Liquids A General Approach for the Determination of Diffusion Coefficients Using Holographic Laser Interferometry"; *J. Chromatogr. B: Biomedical Sci. and App.* 2000, 743, 151-160.
- [19] Baranski, J.; Bich, E.; Vogel, E.; Lehmann, J. K. "Determination of Binary Diffusion Coefficients of Gases Using Holographic Interferometry in a Cell"; *Int. J. Thermophys.* 2003, 24, 1207-1220.
- [20] Zhao, C.; Li, J.; Ma, P.; Xia, S. "Measurement of Liquid Diffusion Coefficients of Aqueous Solutions of Glycine, L- Alanine, L- Valine and L-Isoleucine by Holographic Interferometry"; *Chinese J. Chem. Eng.* 2005, 13, 285-290.
- [21] Karlsson, D.; Zacchi, G.; Axelsson, A. "Electronic Speckle Pattern Interferometry: A Tool for Determining Diffusion and Partition Coefficients for Proteins in Gels"; *Biotechnol. Prog.* 2002, 18, 1423-1430.
- [22] Krasinski, M. J.; Piano, E.; Dall'Aglio, G. A. "Evolution of the Diffusion Field During Crystal Growth in Gel Studied by Speckle Interferometry"; *Mater. Chem. Phys.* 2003, 80, 376.
- [23] Alanis, E. E.; Romero, G. G.; Martinez, C. C. "Interferometric Measurement of Diffusion Coefficients Through a Scanning Laser Beam"; *Opt. Eng.* 2000, 39, 744-750.
- [24] Rashidnia, N.; Balasubramaniam, R.; Kuang, J.; Petitjeans, P.; Maxworthy, T. "Measurement of the Diffusion Coefficient of Miscible Fluids Using Both Interferometry and Wiener's Method"; *Int. J. Thermophys.* 2001, 22: 547-552.
- [25] Anand, A.; Chhaniwal, V. K.; Mukherjee, S.; Naravanamurthy, C. S. "Diffusivity Study of Transparent Liquid Solutions by Imaging Beam Deflection"; *Opt. Laser Technol.* 2002, 34, 45-51.
- [26] Zhang, Y.; Zhong, Q.; He, M. "Mutual Diffusion Coefficients of Dimethyl Carbonate and Heptane Binary Mixtures in Air"; *J. Chem. Eng. Data* 2011, 56, 678-681.
- [27] Ghal, R. K.; Dullien, F. A. L. "Liquid Diffusion of Nonelectrolytes: Part I"; *AIChE J.* 1973, 19, 881-900.
- [28] Mills, R.; Woolf, L. A.; Watts, R. O. "Simplified Procedures for Diaphragm-Cell Diffusion Studies"; *AIChE J.* 1968, 14, 671-673.
- [29] Asfour, A. A.; Dullien, F. A. L. "Diaphragm Diffusion Cell: Simpler Cell Design and New Equation to Calculate Diffusivities"; *AIChE J.* 1983, 29, 347-349.
- [30] Dullien, F. A. L. "Diffusivities in the Ethanol-Water System-The Application of the Diaphragm Cell Design and New Equation to the Case of Systems Where Volume Changes Occur on Mixing"; Ph.D. Thesis, University of British Columbia, Vancouver, 1960.
- [31] Dullien, F. A. L. "Diffusion Coefficients for the Liquid System: Ethanol-Water"; *Can. J. Chem. Eng.* 1961, 39, 242-246.
- [1] Cussler, E. L. "Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems"; Cambridge University Press: New York, 2007.
- [2] Taylor, R.; Krishna, R. "Multicomponent Mass Transfer"; Wiley-Interscience: New York, 1993.
- [3] Hincropera, F. P.; Dewitt, D. P. "Fundamentals of Heat and Mass Transfer"; Wiley-VCH: Weinheim, 2002.
- [4] Albright, L. F. "Albrights' Chemical Engineering Handbook"; CRC Press: New York, 2009.
- [5] Asano, K. "Mass Transfer-From Fundamentals to Industrial Applications"; Wiley-VCH: Weinheim, 2006.
- [6] Griskey, R. G. "Transport Phenomena and Unit Operations"; Wiley-Interscience: New York, 2002.
- [7] Benitez, J. "Principles and Modern Applications of Mass Transfer Operations"; Wiley-VCH: Weinheim, 2002.
- [8] Anderson, J. L. "Prediction of the Concentration Dependence of Macromolecular Diffusion"; *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1973, 12, 490-493.
- [9] Carman, P. C. "Transition State Theory for Diffusion Coefficients in Multicomponent Liquids"; *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1973, 12, 484-487.
- [10] Leffler, J.; Cullinan, H. T. "Variation of Liquid Diffusion Coefficients with Composition-Binary Systems"; *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1970, 9, 84-88.
- [11] Olander, D. R. "Mutual Diffusion in Dilute Binary Systems"; *AIChE J.* 1963, 9, 207-211.
- [12] Kamal, M. R.; Canjar, L. N. "Binary Liquid Diffusion Coefficients"; *AIChE J.* 1962, 8, 329-332.
- [13] Raina, G. K. "Binary Diffusion in Liquid Systems"; *AIChE J.* 1980, 26, 1406-1408.
- [14] Anand, A.; Chhaniwal, V. K.; Naravanamurthy, C. S. "Diffusivity Studies of Transparent Liquid Solutions by Use of Digital Holographic Interferometry"; *Appl. Opt.* 2006, 45, 904-909.
- [15] Stokes, R. H. "An Improved Diaphragm-Cell for Diffusion Studies Some Tests of the Method"; *J. Am. Chem. Soc.* 1950, 72, 763-767.
- [16] Tropea, C.; Yarin, A. L.; Foss, J. F. "Springer Handbook of Experimental Fluid Mechanics"; Springer: New York, 2007.
- [17] Riquelme, R.; Lira, I.; Perez, L. C.; Rayas, J. A.; Rodriguez, V. R. "Interferometric Measurement of Diffusion Coefficient: Comparison of Two Methods and Uncertainty Analysis"; *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007, 40, 2769-2776.