Доклады Академии наук СССР
1974. Том 218, № 6

УДК 532.546+541.133 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Л. М. ПИСЬМЕН

КОНВЕКТИВНАЯ И «МИГРАЦИОННАЯ» ДИФФУЗИЯ В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 8 VII 1974)

При описании процессов конвективного переноса вещества в пористой среде и переноса ионов в электролите, заполняющем поры, возникают сходные в теоретическом плане задачи. В обоих случаях перенос вещества определяется двумя факторами: диффузией и направленным движением во внешнем поле (поле давлений в первом случае и электрическом поле — во втором). Вследствие случайного характера движения в пористой среде, определяемого случайностью ее структуры, происходит преобразование направленного движения в случайное блуждание диффузионного типа. Это приводит к увеличению наблюдаемых эффективных коэффициентов диффузии в пористой среде, тем большему, чем сильней приложенное внешнее поле. В применении к процессам конвективного переноса этот эффект подробно изучен (напр., ([1-7])). Однако аналогичный эффект, возникающий при переносе ионов, вследствие различия напряженности поля вдоль пор с различной ориентацией, по-видимому, до сих пор не был описан.

В квазигомогенном приближении нестационарный процесс переноса в однородном внешнем поле описывается уравнением

$$D_{\parallel}\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}+D_{\perp}\frac{1}{y}\frac{\partial}{\partial y}\left(y\frac{\partial C}{\partial y}\right)-U\frac{\partial C}{\partial x}=\varepsilon\frac{\partial C}{\partial t}. \qquad (1)$$

Здесь C — концентрация, x и y — продольная и поперечная координаты, t — время, ε — пористость, $D_{\parallel}$ и $D_{\perp}$ — эффективные коэффициенты продольной и поперечной диффузии и U — «фильтрационная скорость», которая связана в процессах конвекции и миграции с градиентами, соответственно, давления P и потенциала W:

$$U=\frac{K}{\mu}\frac{dP}{dx},\qquad U=\gamma\frac{dW}{dx}, \qquad (2)$$

где K — проницаемость, μ — динамическая вязкость и γ — эффективная подвижность иона в пористой среде.

С помощью дискретной модели пористой среды, состоящей из совокупности структурных элементов со случайными параметрами, хаотически соединенных друг с другом, эффективные коэффициенты $D_{\parallel}$, $D_{\perp}$, U могут быть выражены через средние характеристики отдельных пор — структурных элементов ([3, 7, 8]):

$$U=\varepsilon\langle x_j\rangle/\langle\alpha_1\rangle,\qquad D_{\perp}={}^1/_4\varepsilon\langle y_j^2\rangle/\langle\alpha_1\rangle, \qquad (3)$$

$$D_{\parallel}=\frac{\varepsilon}{2}\left[\frac{\langle x_j^2\rangle}{\langle\alpha_1\rangle}+\frac{\langle\alpha_2\rangle\langle x_j\rangle^2}{\langle\alpha_1\rangle^3}-2\frac{\langle\alpha_1x_j\rangle\langle x_j\rangle}{\langle\alpha_1\rangle^2}\right]. \qquad (4)$$

Здесь α_1 и α_2 — среднее и среднее квадратичное время прохождения структурного элемента, x_j и y_j — смещение вдоль и поперек поля при прохождении структурного элемента; угловые скобки обозначают усреднение по случайному распределению параметров отдельных пор.

«Микроскопические» характеристики, входящие в формулы (3), (4), вычисляются исходя из принятой модели структурного элемента. Рассмотрим модель пористой среды, состоящей из сети случайно ориентированных прямых капилляров. Каждый капилляр характеризуется следующими случайными величинами: длиной l_j, поперечным сечением S_j, углом наклона к направлению поля θ_j и средней скоростью смещения вдоль капилляра u_j. Последняя величина в случае конвективного и миграционного переноса определяется, соответственно, как $u_j=(K_j/\mu)E_j$, $u_j=(F/RT)DzE_j$, где K_j — проницаемость капилляра, z — заряд иона, F/RT — множитель пропорциональности между подвижностью иона и коэффициентом молекулярной диффузии D, E_j — градиент давления или потенциала вдоль капилляра. Согласно методу, описанному в работе [8], формулы для всех средних величин в (3), (4), учитывающие перераспределение потоков через поры с различными параметрами, исходящими из общего узла, могут быть получены путем решения уравнений

$$D\frac{\partial^2 C_j}{\partial \xi_j^2}-u_j\frac{\partial C_j}{\partial \xi_j}=\frac{\partial C_j}{\partial t} \tag{5}$$

с граничными условиями

$$\sum_{j=1}^{N} S_j(-D\,\partial C_j/\partial\xi_j+u_jC_j)_{\xi_j=0}=N\delta(t);\quad C_j(0)=\mathrm{idem};\quad C_j(l_j)=0, \tag{6}$$

где ξ_j — координата, направленная вдоль поры ($\xi_j=0$ в узле) и N — число пор в узле. Наиболее простые выражения получаются в пределе больших N, когда усреднение по параметрам пор, выходящих из общего узла, дает почти тот же результат, что усреднение по всему ансамблю пор. В этом случае можно также положить $E_j=E_0\cos\theta_j$, и следует учесть, что при усреднении в структурно-изотропной среде пропадают все нечетные функции $\cos\theta_j$. Формула (3) для фильтрационной скорости принимает при этом вид

$$U=\varepsilon\langle u_0l_jS_j\cos^2\theta_j\rangle\langle l_jS_j\rangle^{-1},$$

где $u_0=u_j/E_j$. Предполагая статистическую независимость длины, поперечного сечения и ориентации поры, получаем следующие выражения для эффективных коэффициентов диффузии:

$$D_\perp={}^1/_2\varepsilon aD\langle\psi(1-\psi^2)\operatorname{cth}a\psi\rangle, \tag{7}$$

$$\begin{gathered}D_\parallel=\varepsilon aD\{\langle\psi^3\operatorname{cth}a\psi\rangle+\langle\psi^{-1}(\operatorname{cth}a\psi-1)a\psi)\rangle\langle\psi^2\rangle^2+\\+2\langle\operatorname{cth}a\psi(1/a\psi-2/\operatorname{sh}2a\psi)\rangle\langle\psi^2\rangle^2\langle\psi\operatorname{cth}a\psi\rangle^{-1}-\\-2\langle\psi(\operatorname{cth}a\psi-1(a\psi)\rangle\langle\psi^2\rangle\}.\end{gathered} \tag{8}$$

Здесь $\psi=\cos\theta_j$, $a={}^1/_2zEF\langle l\rangle/RT$ или $a={}^1/_2U\langle l\rangle/D$.

Из формул (7), (8) видно, что эффективный коэффициент диффузии вдоль поля $D_\parallel$ всегда больше, чем в поперечном направлении $D_\perp$. Оба коэффициента превышают эффективный коэффициент диффузии в отсутствие поля $D^*=\varepsilon D\langle\psi^2\rangle$. Рассмотренная модель с постоянными по сечению капилляров скоростями u_j непосредственно применима к процессам миграционного переноса в обычных условиях, когда толщина пор намного превышает толщину дебаевского двойного слоя. В обычных электрохимических процессах величина a мала; при этом формулы (7), (8) сводятся к виду

$$D_\perp={}^1/_3\varepsilon D(1+{}^1/_{15}a^2),\qquad D_\parallel={}^1/_3\varepsilon D(1+{}^8/_{15}a^2). \tag{9}$$

Здесь при вычислении коэффициентов принято равномерное распределение величины $\cos\theta_j$.

Эффект увеличения наблюдаемых коэффициентов диффузии в электрическом поле мы называем миграционной диффузией. Этот эффект, как правило, мал и, вероятно, поэтому остался до сих пор незамеченным. Однако в грубо-пористой среде (например, содержащей лишь несколько десятков структурных элементов по длине образца) миграционная диффузия вызывает заметное увеличение $D_{\parallel}$ уже при перепадах потенциала порядка вольта. В тонкопористых средах и разбавленных электролитах дополнительным источником миграционной диффузии может быть изменение напряженности поля поперек капилляра вследствие эффекта дебаевского двойного слоя. При этом различная скорость миграции ионов в разных точках по сечению капилляра вызывает увеличение наблюдаемых коэффициентов диффузии, аналогичное явлению тэйлоровской диффузии ([9], [10]) при течении сквозь капилляр.

Для описания конвективной диффузии описанная модель с постоянными по сечению u_j применима при турбулентном течении в порах; при этом под D надо понимать коэффициент уже не молекулярной, а турбулентной диффузии. Принимая обычную формулу для среднего коэффициента турбулентной диффузии в канале $D={}^1/_3U'R$ (где R — радиус канала и $U'=$ $=U/\varepsilon$ — средняя скорость потока) и считая R равным радиусу составляющих пористую среду зерен, а среднюю длину каналов — их диаметру, получаем $a=3U\langle l\rangle/2\varepsilon D=9$. Такая величина параметра a уже достаточно велика, чтобы воспользоваться асимптотикой формул (7), (8) в сильных полях (при $a\gg1$):

$$D_{\perp}={}^3/_{16}U\langle l\rangle,\qquad D_{\parallel}=U\langle l\rangle[{}^5/_{24}+{}^1/_{16}\ln(1{,}7a)]\approx0{,}43U\langle l\rangle. \tag{10}$$

Эти формулы дают качественно правильный вывод о пропорциональности эффективных коэффициентов диффузии в турбулентном режиме скорости потока. Коэффициент ${}^3/_{16}$ в формуле для $D_{\perp}$ превышает соответствующую экспериментальную величину $\approx0{,}1$ ([1]). Коэффициент 0,43 в выражении для $D_{\parallel}$ близок к средней экспериментальной величине 0,5.

Дополнительный вклад в величину $D_{\parallel}$ дают застойные эффекты. Модель каналов с вихревыми застойными зонами, объясняющая продольное перемешивание потока в зернистом слое, была выдвинута в работе ([11]). Количественные результаты для этой модели можно получить описываемым здесь методом, заменив уравнение (5) для переноса вещества в поре на систему уравнений

$$D\frac{\partial^2C_j}{\partial\xi_j^2}-u_j\frac{\partial C_j}{\partial\xi_j}-\beta_j\sigma_j(C_j-C_j')=\frac{\partial C_j}{\partial t}, \tag{11}$$

$$\frac{\partial C_j'}{\partial t}=\frac{\beta_j\sigma_j}{\sigma_j'}(C_j-C_j'),\qquad C_j'(0)=0, \tag{12}$$

где σ_j — периметр границы канала с застойной зоной, отнесенный к площади канала, ε_j' — отношение объемов застойной зоны и канала, β_j — константа массопередачи между застойной зоной и каналом. Введение застойных зон приводит к появлению в формуле (10) для $D_{\parallel}$ дополнительного члена $\dfrac{U\langle\varepsilon_j'\rangle}{\langle1+\varepsilon_j'\rangle}\dfrac{\langle t_j\rangle}{\langle t_0\rangle}\langle x_j\rangle$, где $t_d=\varepsilon_j'/\beta_j\sigma_j$ и $t_0=U/l_j\varepsilon$ — характерные времена прохождения канала и обмена между каналом и застойной зоной. Пользуясь оценками параметров, данными в работе ([11]) ($\varepsilon'\approx0{,}2$, $\beta\sigma\approx$ $\approx0{,}2U/l\varepsilon$, $t_d\approx t_0$), находим, что добавка к $D_{\parallel}$ составляет $0{,}07U\langle l\rangle$. Результирующая величина $D_{\parallel}$ совпадает с экспериментальной $D_{\parallel}\approx0{,}5U\langle l\rangle$. Это численное совпадение не следует, однако, переоценивать. Источником ошибки при вычислении $D_{\parallel}$ и $D_{\perp}$ является предположение о равномерном распределении $\cos\theta$. В реальной пористой среде распределение $\cos\theta$, по-видимому, скошено в сторону повышенной вероятности малых углов между направлением смещения на структурном элементе и продольной осью. Скошенные распределения дают уменьшенное значение $D_{\perp}$; в формуле для $D_\parallel$ уменьшается «геометрическая» составляющая и увеличивается вклад застойных зон, так что обе тенденции компенсируют друг друга.

Следует отметить, что опознание различных механизмов продольного перемешивания в пористой среде, в частности оценка роли «геометрического» (вызванного разной ориентацией каналов) и застойного механизма, представляет собой очень трудную задачу. Самые различные модели дают согласующиеся с опытом качественные результаты: пропорциональность $D_\parallel$ и $D_\perp$ при больших числах Рейнольдса скорости потока и бо́льшую величину $D_\parallel$ по сравнению с $D_\perp$. Полагаться же на числовое совпадение расчетных и экспериментальных данных не приходится из-за недостаточной точности и воспроизводимости эксперимента и отсутствия детальной информации о параметрах случайной структуры пористой среды. Помочь разрешить эту проблему возможно могла бы аналогия между процессами конвективного переноса и переноса ионов в электрическом поле. Миграционная диффузия может определяться только геометрическим механизмом, вклад которого может быть, таким образом, в принципе выделен при сопоставлении данных по миграционной и конвективной диффузии и отделен от эффектов, связанных с застойными зонами или различием локальных скоростей потока по сечению капилляров.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
8 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] *М. Э. Аэров, О. М. Тодес*, Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов с зернистым слоем, 1968. [2] *О. Левеншпиль*, Инженерное оформление химических реакций, 1969. [3] *И. И. Иоффе, Л. М. Письмен*, Инженерная химия гетерогенного катализа, 2-е изд., 1972. [4] *J. R. Philip*, Ann. Rev. Fl. Mech., v. 2, 177 (1970). [5] *J. J. Fried, M. A. Combarnous*, Adv. Hydrosci., v. 7, 169 (1971). [6] *R. A. Greenkorn, D. P. Kessler*, Ind. Eng. Chem., № 9, 14 (1969). [7] *P. G. Saffman*, J. Fl. Mech., v. 6, 321 (1959); v. 7, 194 (1960). [8] *Л. М. Письмен*, ДАН, т. 212, 1172 (1973). [9] *G. I. Taylor*, Proc. Roy. Soc., v. A219, 186 (1953). [10] *R. Aris*, Proc. Roy. Soc., v. A235, 67 (1956). [11] *В. А. Кириллов, Ю. Ш. Матрос, М. Г. Слинько*, Теоретич. Основы хим. технол., т. 5, 226 (1971).