

Ю. А. ПОПОВ, Ю. В. АЛЕКСЕЕВ, академик Я. М. КОЛОТЫРКИН

К ТЕОРИИ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ. МЕТОД ЕСТЕСТВЕННЫХ КООРДИНАТ

Известно, что трудность решения задачи о переносе вещества и зарядов в пористой среде обусловлена наличием сложной межфазной границы Σ порового пространства, которая для хаотической среды случайна. В этом наиболее реальном случае неопределенно само понятие поры, являющееся интуитивным. Поэтому в прикладных исследованиях прибегают к упрощенным представлениям, заменяя реальную пористую систему модельной. Моделированием достигается точное определение поры и устанавливается необходимая при решении задач связь между такими интегральными величинами, как пористость g , удельная внутренняя поверхность S , средний радиус пор $\bar{R}$ и др. Однако при этом неизбежны произвольные предположения, потеря статистической информации и всегда остается открытым вопрос об адекватности среды и модели, ибо ее критерием может служить лишь степень соответствия интегральных параметров модели и реально измеряемых. Но, к сожалению, неясно, в какой мере этот критерий достаточен и, кроме того, не все интегральные характеристики измеримы. В настоящей работе предлагается метод, позволяющий рассматривать геометрию порового пространства и исследовать процессы переноса без использования модельного подхода. С этой целью вначале определим среднее $\bar{A}$ от некоторой локальной величины $A(\vec{r})$ по объему ΔV , достаточно малому относительно размеров среды L , но большому сравнительно с характерным масштабом $\bar{R}$ изменения поверхности (т. е. $\bar{R} \ll (\Delta V)^{1/3} \ll L$)

$$\bar{A}(\bar{r}) = \frac{1}{\Delta V(\bar{r})} \int_{\Delta V} d\vec{r}' A(\vec{r}'), \quad (1)$$

где $\vec{r}'$ — локальный радиус-вектор, $\bar{r}$ соответствует центру $\Delta V(\bar{r})$. Среднее $\bar{A}$ можно отождествить с наблюдаемыми величинами (ибо измерению неизбежно сопутствует усреднение) и одновременно с интегральными характеристиками среды и процессов*. Задача теории переноса в пористых средах состоит в усреднении истинных («микроскопических») уравнений для локальных $A(\vec{r}')$ и решении полученных таким путем уравнений для наблюдаемых $\bar{A}(\bar{r})$. При этом автоматически соблюдается эквивалентность между получаемыми средними и истинными интегральными свойствами системы.

Математический аппарат, позволяющий описывать геометрию пор и усреднять нужные величины, в настоящей работе строится на основе выбора соответствующих систем криволинейных ортогональных координат, естественных для геометрии пор. С этой целью рассмотрим поток некоторой физической величины ψ (для определенности электрического поля) в жидкой фазе, не содержащей объемных источников. Очевидно, что линии тока и эквипотенциалы к ним (связанные с решением уравнения Лапласа $\Delta\psi=0$) определяются геометрией пространства и дополнительными условиями на его границе $\Sigma(\bar{r})$. Если поверхность Σ непроводящая, то они распо-

* При наличии процессов, случайных во времени (1), необходимо усреднить (1) и по некоторому временному интервалу Δt , превосходящему период флуктуации, ибо при воспроизводимых измерениях эти флуктуации также усредняются.

ложатся вдоль Σ , а эквипотенциали ортогонально к ней. Благодаря хаотичности структуры, некоторые эквипотенциали неизбежно касаются стенок Σ . Точки (или кривые) касания определяют одновременно места ветвления тока. Такие эквипотенциали разделяют все поровое пространство Ω на отдельные элементы, в каждом из которых точки ветвления отсутствуют. Односвязные области Ω_i и являются в общем случае отдельными порами (см. рис. 1).

В каждой i -й поре рассмотрим в качестве криволинейных ортогональных координат систему q_1 -линий, совпадающих с линиями тока, и q_1 -поверхностей, совпадающих с эквипотенциалами. На q_1 -поверхностях введем q_2 -линии, ортогональные к стенкам поры, и q_3 -линии, замкнутые и ортогональные q_2 -линиям (см. рис. 2). Начало отсчета и интервалы изменения

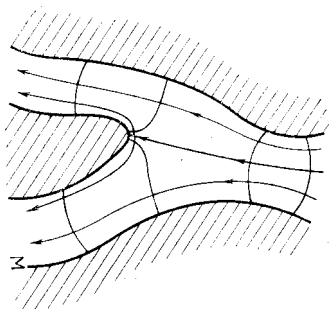


Рис. 1

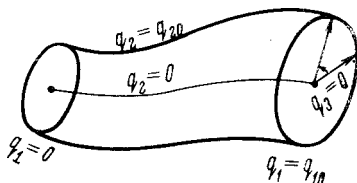


Рис. 2

координат $q_{1,2,3}$ определим следующим образом. 1) q_1 отсчитывается от начальной, т. е. проходящей через точку ветвления эквипотенциальной плоскости. Тогда конечная эквипотенциаль соответствует максимальному значению $q_1 = q_{10}$; 2) q_2 отсчитывается от осевой линии, единственной в каждой поре. Максимальное значение $q_2 = q_{20}$ достигается на стенке поры; 3) координата q_3 циклическая, измеряется в радианах $0 \leq q_3 \leq 2\pi$, начало ее отсчета безразлично.

Координаты q_1, q_2, q_3 для каждой поры являются собственными (или естественными; каждое q следовало бы снабдить индексом i , для простоты опущенным). С их помощью можно получить общее выражение для проводимости и других характеристик отдельной поры. Действительно, потенциал ψ , определяемый краевой задачей $\Delta\psi=0, \partial\psi/\partial n=0$ ($\bar{n}$ — нормаль к стенкам поры), в собственных координатах зависит лишь от q_1 , причем (H_i — параметры Ламэ)

$$\frac{\partial}{\partial q_1} \left(\frac{H_2 H_3}{H_1} \frac{\partial \psi}{\partial q_1} \right) = 0, \quad \frac{1}{H_2} \frac{\partial \psi}{\partial q_2} \Big|_{q_{20}} = 0, \quad \psi = \psi(q_1). \quad (2)$$

Далее воспользуемся выражением полного тока I_t через пору, равного

$$I_t = \kappa \int_0^{q_{20}} H_2 dq_2 \int_0^{2\pi} H_3 dq_3 \cdot \left(\frac{1}{H_1} \frac{\partial \psi}{\partial q_1} \right),$$

отсюда, учитывая $\psi = \psi(q_1)$, имеем

$$\psi(q_1) = \frac{I_t}{\kappa} \int_0^{q_{10}} \frac{dq_1}{\omega(q_1)} + c_2, \quad \omega = \int_0^{q_{20}} dq_2 \int_0^{2\pi} dq_3 \frac{H_2 H_3}{H_1}. \quad (3)$$

Сопротивление поры

$$\Omega = I_t / \psi(q_{10}) - \psi(0) = \frac{1}{\kappa} \int_0^{q_{10}} dq_1 / \omega(q_1). \quad (4)$$

Аналогично определяются площадь боковой поверхности $S_{\text{бок}}$ и объем V отдельной поры. Для элемента, выделенного поверхностями $q=q_1$ и $q=q_1+dq_1$, имеем:

$$dS_{\text{бок}} = dq_1 \int_0^{2\pi} dq_3 (H_1 H_3)_{q_2=q_{20}}, \quad dV = dq_1 \int_0^{2\pi} dq_3 \int_0^{q_{20}} dq_2 (H_1 H_2 H_3), \quad (5)$$

$$S_{\text{бок}} = \int_0^{q_{10}} dq_1 \cdot \int_0^{2\pi} dq_3 (H_1 H_3)_{q_2=q_{20}}, \quad V = \int_0^{q_{10}} dq_1 \int_0^{q_{20}} dq_2 \int_0^{2\pi} dq_3 H_1 H_2 H_3. \quad (6)$$

Цикличность q_3 позволяет считать $\{q_i\}$ обобщенными цилиндрическими координатами, причем ниже удобно переобозначить

$$q_1 \rightarrow z, \quad q_2 \rightarrow r, \quad q_3 \rightarrow \varphi, \quad 0 \leq z \leq Z, \quad 0 \leq r \leq R, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi, \\ H_1 \rightarrow \alpha_z(r, z, \varphi), \quad H_2 \rightarrow \alpha_r(r, z, \varphi), \quad H_3 \rightarrow r\alpha_\varphi(r, z, \varphi). \quad (7)$$

Параметры r, z измеряются в произвольных единицах длины (которым соответствуют предельные значения R, Z и безразмерные коэффициенты α_r, α_z), ибо реальную протяженность имеют лишь элементарные дуги $dl_i = \alpha_i dq_i$. Используя это, можно связать R со средним сечением $\overline{S_\perp(z)}$ поры, не зависящим от z . Поскольку для прямолинейных цилиндрических координат $R = \text{const}, Z = \text{const}, H_1 = H_2 = 1, H_3 = r$, то отличие α_i от единицы задает меру отклонения собственных обобщенных координат r, z, φ от обычных.

При переходе $q_i \rightarrow \{r, z, \varphi\}$ характеристики отдельной поры (4)–(6) после обезразмеривания координат с помощью масштабов $[r] = R, [z] = Z, [\varphi] = 2\pi$ ($0 \leq r \leq 1, 0 \leq z \leq 1, 0 \leq \varphi \leq 1$) преобразуется к виду

$$\frac{d\Omega}{dz} = \frac{Z}{2\pi R^2} \cdot \left[\int_0^1 dr \int_0^1 d\varphi \frac{\alpha_r \cdot r\alpha_\varphi}{\alpha_z} \right]^{-1}, \quad \frac{dV}{dz} = 2\pi R^2 Z \int_0^1 dr \int_0^1 d\varphi (\alpha_r \alpha_z \cdot r\alpha_\varphi), \quad (8)$$

$$\frac{dS_{\text{бок}}}{dz} = 2\pi RZ \int_0^1 d\varphi (\alpha_z \cdot \alpha_\varphi)_{r=1}.$$

Метод собственных координат позволяет получить уравнение переноса в отдельной поре, выразив его коэффициенты через локальные параметры (8). С этой целью рассмотрим, например, диффузию компоненты раствора с концентрацией c в жидких порах, определяемую в общем случае краевой задачей

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c - q_{\text{об}}(c, t), \quad -D \frac{\partial c}{\partial n} \Big|_{\Sigma} = q_{\text{пов}}(c, t), \quad c(0, \bar{r}) = 0, \quad (9)$$

где $q_{\text{об}}$ и $q_{\text{пов}}$ — плотность объемных и поверхностных источников, $\mathbf{n}$ — нормаль к межфазной границе Σ . Уравнение (9) отнесем теперь к отдельной i -й поре, считая Σ ее боковой поверхностью. В собственных ее координатах r, z, φ , обезразмеренных с помощью масштабов $[r] = R, [z] = Z = L = (RDc_H/q_0)^{1/2}, [q_{\text{пов}}] = q_0, [c_H] = c_H, [q_{\text{об}}] = Q_0, [t] = R\lambda/q_0, [\varphi] = 2\pi, \lambda = \rho/\mu$, задача (9) запишется в виде (индекс i у r, z, φ и других переменных, опущенный для сокращения записи, подразумевается):

$$\varepsilon \frac{c_H}{\lambda} \cdot \frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{D}{r\alpha_\varphi \alpha_z \alpha_r} \left[\varepsilon \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\alpha_r \cdot r\alpha_\varphi}{\alpha_z} \frac{\partial c}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\alpha_z \cdot r\alpha_\varphi}{\alpha_r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\alpha_r \alpha_z}{r\alpha_\varphi} \frac{\partial c}{\partial \varphi} \right) \right] - \varepsilon \frac{RQ_0}{q_0} q_{\text{об}}(c, t),$$

$$-\partial c / \alpha_r \partial r = \varepsilon q_{\text{пов}} \Big|_{r=1}, \quad \partial c / \partial r \Big|_{r=0} = 0, \quad c(r, z, \varphi, 0) = 0, \quad \varepsilon = Rq_0 / Dc_H = R^2 / L^2.$$

Условия сопряжения на границе с соседними порами предполагаются выподненными. Если все члены умножить на фактор $r\alpha_\phi \cdot \alpha_z \cdot \alpha_r$, проинтегрировать по координатам и учесть граничные условия на $r=0,1$, то (10) приведет к используемой в дальнейшем интегральной форме

$$\begin{aligned} \frac{c_H}{\lambda} \int_0^1 dr \int_0^1 d\varphi \left(r\alpha_\phi \alpha_r \alpha_z \frac{\partial c}{\partial t} \right) = \frac{\partial}{\partial z} \left[\int_0^1 dr \int_0^1 d\varphi \left(\frac{\alpha_r \cdot r\alpha_\phi}{\alpha_z} \frac{\partial c}{\partial z} \right) \right] - \\ - \int_0^1 d\varphi (\alpha_\phi \cdot \alpha_z \cdot q_{\text{пов}})_{r=1} - \int_0^1 dr \int_0^1 d\varphi (r\alpha_\phi \cdot \alpha_r \cdot \alpha_z \cdot q_{\text{об}}) \frac{RQ_0}{q_0}. \end{aligned} \quad (11)$$

В уравнении (10) параметр ε равен отношению характерных масштабов потоков поглощения q_0 на граничной поверхности и диффузии (т. е. $\varepsilon = q_0/(Dc_H/R)$), а L интерпретируется как глубина проникновения диффузии в объем среды. Поскольку предполагается, что вещество перепосится через все пористое пространство, то q_0 и ε малы и соответственно $R \ll L$ (иначе уже в пределах одной поры поглощение почти полное). Благодаря этому в (10) можно использовать теорию возмущений и представить $c(r, z, \varphi, 0)$ рядом по степеням малого параметра ε . Тогда в нулевом по ε приближении, исходя из (10), имеем

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\alpha_z \cdot \alpha_\phi \cdot r}{\alpha_r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\alpha_z \cdot \alpha_r}{r\alpha_\phi} \frac{\partial c}{\partial \varphi} \right) = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=1} = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad (10a)$$

Физически нужным решением (10a) является произвольная функция $c = c(t, z)$ времени и собственной координаты z . Она одновременно удовлетворяет уравнению (11), которое благодаря независимости c от r и φ упрощается:

$$\begin{aligned} \frac{c_H}{\lambda} \frac{\partial}{\partial t} [c(z, t)] \int_0^1 dr \int_0^1 d\varphi \cdot r (\alpha_\phi \alpha_r \cdot \alpha_z) = \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\partial c}{\partial z} \int_0^1 dr \int_0^1 d\varphi \frac{\alpha_r \cdot r\alpha_\phi}{\alpha_z} \right] - \\ - q_{\text{об}} \frac{RQ_0}{q_0} \int_0^1 dr \int_0^1 d\varphi (r\alpha_\phi \alpha_r \alpha_z) - q_{\text{пов}} \int_0^1 d\varphi (\alpha_\phi \cdot \alpha_z)_{r=1}. \end{aligned} \quad (11a)$$

Коэффициенты (11a) совпадают с интегралами (8) и если обезразмерить V , $S_{\text{бок}}$, Ω с помощью масштабов $[V] = \pi R^2 L$, $[S_{\text{бок}}] = \pi R L$, $[\Omega] = L/\pi D R^2$, то (11) приводится к форме:

$$\frac{c_H}{\lambda} \left[\frac{\partial c}{\partial t} \right] \frac{dV}{dz} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\partial c}{\partial z} \left(\frac{d\Omega}{dz} \right)^{-1} \right] - q_{\text{пов}} \frac{dS}{dz} - q_{\text{об}} \frac{RQ_0}{q_0} \frac{dV}{dz}$$

или в размерном виде

$$\frac{dV}{dz} \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\partial c}{\partial z} \left(\frac{d\Omega}{dz} \right)^{-1} \right] - q_{\text{пов}} \frac{dS}{dz} - q_{\text{об}} \frac{dV}{dz}. \quad (12)$$

Таким образом, можно констатировать, что уравнение (12), выражающее баланс вещества в объеме dV некоторой поры, связало процесс переноса с ее локальными характеристиками. В дальнейшем это дает возможность рассмотреть задачи, осложненные наличием подвижной межфазной границы и выразить эффективные коэффициенты переноса через интегральные характеристики среды.