

01;03;05

Численный метод определения коэффициента диффузии газообразующей примеси в твердом теле по результатам интегрального варианта метода проницаемости

© В.Н. Лобко,¹ И.Н. Бекман²¹ Владимирский государственный университет,
600000 Владимир, Россия² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия
e-mail: lobko_vn@laser-2.vpti.vladimir.ru

(Поступило в Редакцию 13 января 2010 г.)

Предложен численный метод определения коэффициента диффузии газа в твердом теле при его изотермическом проникновении через плоскопараллельную пластину и скапливании в замкнутом приемном объеме. Проведена апробация метода с использованием математического моделирования, а также на конкретном экспериментальном материале.

Введение

Метод проницаемости является одним из основных методов изучения диффузии газов в твердых телах. На практике используются различные варианты этого метода: интегральный, дифференциальный, импульсный, концентрационных волн и др. Из них наиболее чувствительным является интегральный вариант. В этом варианте эксперимент проводится на диффузионной ячейке, разделенной исследуемой мембраной на резервуар и приемник. В начальный момент в резервуар запускается газ (пенетрант) и изучается процесс перехода его в замкнутый приемник (по изменению во времени его парциального давления в приемнике) [1]. При традиционном способе обработки результатов по нестационарной проницаемости плоских мембран обычно полагают, что и резервуар, и приемник обладают „неограниченной“ емкостью, так что на входе в мембрану парциальное давление пенетранта остается постоянным в ходе всего диффузионного эксперимента, а влиянием парциального давления в приемнике на кинетику проницаемости можно пренебречь. В реальных экспериментах это приближение для резервуара обычно справедливо, а для приемника — нет: для повышения чувствительности объем приемника выбирают по возможности малым, так что на последней стадии рост парциального давления пенетранта в приемнике может существенно исказить форму кинетической кривой.

Математическая обработка результатов экспериментов по нестационарной проницаемости мембран, проведенных на диффузионной ячейке с ограниченным объемом, представляет собой трудную и до сих пор до конца не решенную задачу, требующую графического решения трансцендентных уравнений. Целью настоящего исследования является разработка простого способа расчета коэффициента диффузии одноатомного и двухатомного (как недиссоциирующего, так диссоциирующего) газов

сквозь плоскую твердотельную мембрану по данным нестационарных экспериментов, проведенных в условиях ограниченной емкости приемника. Способ основан на численном решении исходных диффузионных уравнений. Проверку способа осуществляли на примере интегрального варианта метода проницаемости как на массивах, полученных методом математического моделирования, так и на экспериментальных кривых проницаемости азота сквозь пластину из микропористого материала (модифицированный графит) и проницаемости водорода сквозь мембрану из никеля.

Теория метода

Коэффициент диффузии D в приближении $D = \text{const}$ определяется при нулевом начальном условии и граничных условиях $c(0, t) = c_0 = \text{const}$ и $c(l, t) = f(t)$ (здесь c — концентрация, t — время). В методе используются значения толщины пластины l и $c_0 = \text{const}$, а также временные зависимости выходной концентрации $c_{\text{out}} = f(t)$ и выходного потока $J_{\text{out}} = f(t)$. Зависимость $c_{\text{out}} = f(t)$ может быть получена из экспериментальной кривой выходного давления $p_{\text{out}} = f(t)$, если выполняются граничные условия первого рода, по закону Генри для недиссоциирующего двухатомного или одноатомного газа или по закону Сивертса для диссоциирующего газа. При этом должны быть известны константы Генри или Сивертса. Аналогичным образом определяется входная концентрация $c_0 = \text{const}$ — по $p_0 = \text{const}$. Зависимость $J_{\text{out}} = f(t)$ может быть получена численным дифференцированием $p_{\text{out}} = f(t)$; при этом лучше использовать регуляризацию по Тихонову.

В нашем случае диффузионная задача выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad c(0, t) = c_0 = \text{const}, \quad c(l, t) = f(t). \quad (1)$$

Проинтегрируем второй закон Фика

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (2)$$

с разделением переменных:

$$\int_{J_x}^{J_{out}} dJ = -\int_x^l \frac{\partial c}{\partial t} dx, \quad J_x = \int_x^l \frac{\partial c}{\partial t} dx + J_{out}. \quad (3)$$

Скомбинируем с первым законом Фика:

$$J_x = -D \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (4)$$

$$D = -\frac{\int_x^l \frac{\partial c}{\partial t} dx + J_{out}}{\frac{\partial c}{\partial x}}. \quad (5)$$

Подставив полученное выражение в дифференциальное уравнение диффузии

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\int_x^l \frac{\partial c}{\partial t} dx + J_{out}}{\frac{\partial c}{\partial x}} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (6)$$

получим интегродифференциальное уравнение, не содержащее коэффициент диффузии, а содержащее выходной поток. Таким образом, обратную задачу можно решить, если имеется информация (экспериментальная) о зависимости J_{out} от времени.

Введем равномерную сетку по оси x : $i = 0, 1, \dots, n$ и по оси t : $j = 0, 1, \dots, m$. Обозначим h — шаг по оси x , τ — шаг по оси t . Тогда J_{out} примет обозначение $J_{n,j}$. Применим метод конечных разностей.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{c_{i,j} - c_{i,j-1}}{\tau}; \quad (7)$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c_{i+1,j} - c_{i-1,j}}{2h}; \quad (8)$$

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{c_{i-1,j} - 2c_{i,j} + c_{i+1,j}}{h^2}. \quad (9)$$

Интеграл в (6) заменим по формуле трапеций:

$$\begin{aligned} \int_x^l \frac{\partial c}{\partial t} dx &= \frac{h}{2} \left[\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_i + \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_n + 2 \sum_{k=i+1}^{n-1} \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_k \right] \\ &= \frac{h}{\tau} \left[\frac{c_{i,j} - c_{i,j} + c_{i,j} - c_{i,j}}{2} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{k=i+1}^{n-1} (c_{k,j} - c_{k,j-1}) \right], \quad i = 0, \dots, n-1 \end{aligned} \quad (10)$$

при

$$i = n \quad \int_x^l \frac{\partial c}{\partial t} dx = 0.$$

С учетом (10) и (8) выражение (5) примет вид:

$$D = -\frac{2h^2 \left[\frac{c_{i,j} - c_{i,j} + c_{i,j} - c_{i,j}}{2} + \sum_{k=i+1}^{n-1} (c_{k,j} - c_{k,j-1}) + \frac{\tau}{h} J_{n,j} \right]}{\tau (c_{i+1,j} - c_{i-1,j})}, \quad (11)$$

$$i = 1, 2, \dots, n-1.$$

Подставим (11), (7) и (9) в (6) и получим разностную схему:

$$\begin{aligned} 2(c_{i-1,j} - 2c_{i,j} + c_{i+1,j}) &\left[\frac{c_{i,j} - c_{i,j-1} + c_{n,j} - c_{n,j-1}}{2} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{k=i+1}^{n-1} (c_{k,j} - c_{k,j-1}) + \frac{\tau}{h} J_{n,j} \right] + (c_{i,j} - c_{i,j-1}) \\ &\times (c_{i+1,j} - c_{i-1,j}) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n-1. \end{aligned} \quad (12)$$

Схема (12) представляет собой систему нелинейных уравнений, которую можно решить методом Ньютона. Обозначим каждое из этих уравнений через F_i и рассчитаем якобиан системы.

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_i}{\partial c_{i-1,j}} &= 2 \left[\frac{c_{i,j} - c_{i,j-1} + c_{n,j} - c_{n,j-1}}{2} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{k=i+1}^{n-1} (c_{k,j} - c_{k,j-1}) + \frac{\tau}{h} J_{n,j} \right] - (c_{i,j} - c_{i,j-1}), \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_i}{\partial c_{i,j}} &= 2 \left\{ \frac{(c_{i-1,j} - 2c_{i,j} + c_{i+1,j})}{2} \right. \\ &\quad \left. - 2 \left[\frac{c_{i,j} - c_{i,j-1} + c_{n,j} - c_{n,j-1}}{2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sum_{k=i+1}^{n-1} (c_{k,j} - c_{k,j-1}) + \frac{\tau}{h} J_{n,j} \right] \right\} + (c_{i+1,j} - c_{i-1,j}), \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_i}{\partial c_{i+1,j}} &= 2 \left\{ (c_{i-1,j} - 2c_{i,j} + c_{i+1,j}) \right. \\ &\quad \left. + \left[\frac{c_{i,j} - c_{i,j-1} + c_{n,j} - c_{n,j-1}}{2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sum_{k=i+1}^{n-1} (c_{k,j} - c_{k,j-1}) + \frac{\tau}{h} J_{n,j} \right] \right\} + (c_{i,j} - c_{i,j-1}), \end{aligned} \quad (15)$$

$$\frac{\partial F_i}{\partial c_{k,j}} \Big|_{k=i+2, \dots, n-1} = 2(c_{i-1,j} - 2c_{i,j} + c_{i+1,j}). \quad (16)$$

Для числа разбиений $n = 6$ по оси x система метода Ньютона будет выглядеть так (k — номер итерации):

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_1^{(k-1)}}{\partial c_{1,j}} X_1 + \frac{\partial F_1^{(k-1)}}{\partial c_{2,j}} X_2 + \frac{\partial F_1^{(k-1)}}{\partial c_{3,j}} X_3 + \frac{\partial F_1^{(k-1)}}{\partial c_{4,j}} X_4 \\ + \frac{\partial F_1^{(k-1)}}{\partial c_{5,j}} X_5 = -F_1^{(k-1)}, \\ \frac{\partial F_2^{(k-1)}}{\partial c_{1,j}} X_1 + \frac{\partial F_2^{(k-1)}}{\partial c_{2,j}} X_2 + \frac{\partial F_2^{(k-1)}}{\partial c_{3,j}} X_3 + \frac{\partial F_2^{(k-1)}}{\partial c_{4,j}} X_4 \\ + \frac{\partial F_2^{(k-1)}}{\partial c_{5,j}} X_5 = -F_2^{(k-1)}, \\ \frac{\partial F_3^{(k-1)}}{\partial c_{2,j}} X_2 + \frac{\partial F_3^{(k-1)}}{\partial c_{3,j}} X_3 + \frac{\partial F_3^{(k-1)}}{\partial c_{4,j}} X_4 \\ + \frac{\partial F_3^{(k-1)}}{\partial c_{5,j}} X_5 = -F_3^{(k-1)}, \\ \frac{\partial F_4^{(k-1)}}{\partial c_{3,j}} X_3 + \frac{\partial F_4^{(k-1)}}{\partial c_{4,j}} X_4 + \frac{\partial F_4^{(k-1)}}{\partial c_{5,j}} X_5 = -F_4^{(k-1)}, \\ \frac{\partial F_5^{(k-1)}}{\partial c_{4,j}} X_4 + \frac{\partial F_5^{(k-1)}}{\partial c_{5,j}} X_5 = -F_5^{(k-1)} \end{aligned} \quad (17)$$

(значение концентрации в нулевом $i = 0$ и n -м, слоях при $i = n$, известно из граничных условий).

Как видно из (17), разностная схема имеет нетривиальный вид, с непостоянным шаблоном. Система может быть решена относительно поправок

$$X_i = c_{i,j}^{(k)} - c_{i,j}^{(k-1)}, \quad (18)$$

например, методом Гаусса (или его модификацией с учетом особого вида системы). В формуле (18) $c_{i,j}^{(k)}$ — искомые концентрации последующей итерации. Таким образом, для каждого временного слоя могут быть построены концентрационные профили по толщине пластины. Из этих профилей легко определить градиенты концентраций на выходной стороне пластины (слой $i = n$), выходные потоки известны из эксперимента, так что по первому закону Фика можно вычислить коэффициент диффузии D при различных концентрациях. В идеале во всех временных слоях он должен оказаться одинаковым.

Апробация метода. Численный эксперимент

Для демонстрации возможностей метода были взяты результаты моделирования диффузии двухатомного газа в замкнутый малый приемный объем при параметрах, приведенных в Приложении 1.

Коэффициент диффузии D теперь полагался неизвестным, а входная концентрация $c_0 = 7.38 \text{ mol/m}^3$, выходная

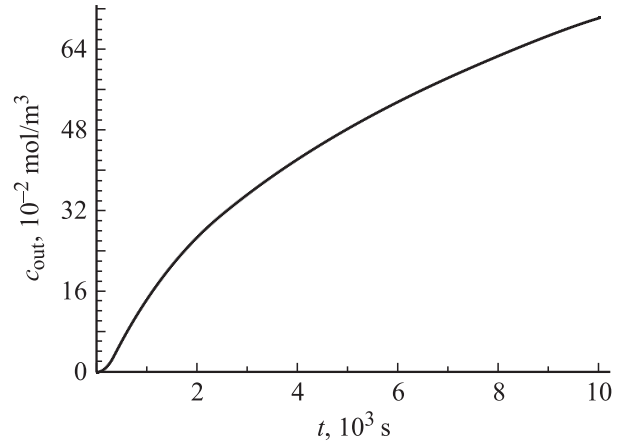


Рис. 1. Моделирование проницаемости плоскопараллельной пластины. Выходная концентрация в зависимости от времени.

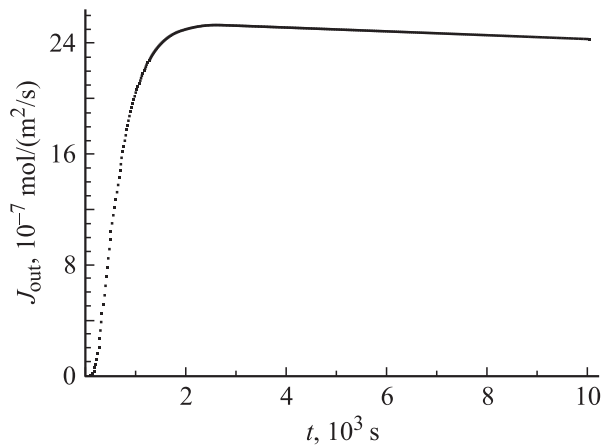


Рис. 2. Моделирование проницаемости плоскопараллельной пластины. Выходной поток в зависимости от времени.

концентрация в зависимости от времени (рис. 1) и выходной поток в зависимости от времени (рис. 2) считались результатами эксперимента (они измеряются не непосредственно, а определяются из значений входного и выходного давления, как было показано выше). Для расчетов также требуется значение толщины пластины. Кроме того, для реализации метода Ньютона необходимо задать начальное грубое приближение коэффициента диффузии D , было взято значение $5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

В результате применения метода были построены концентрационные профили по толщине пластины для каждого временного слоя. По этим профилям для выходной (правой) стороны пластины были рассчитаны градиенты концентраций и по первому закону Фика при известных выходных потоках — коэффициенты диффузии для каждого временного слоя. Таким образом, были получены значения D при разных концентрациях — от нулевых до максимальной выходной.

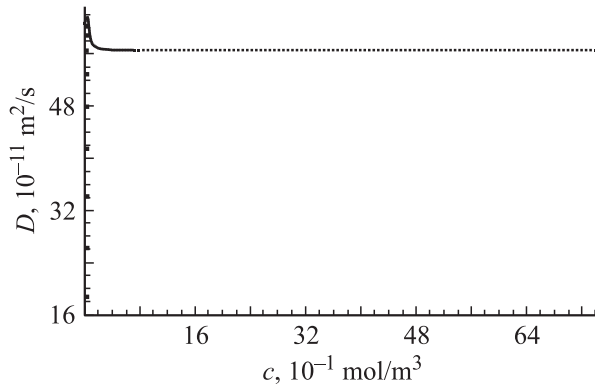


Рис. 3. Результаты расчета коэффициента диффузии при начальном приближении $D = 5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (при различных концентрациях).

Из последнего концентрационного профиля были определены значения D для концентраций от максимальной выходной до входной. Результаты представлены на рис. 3. Было получено точно значение $5.66 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Затем расчеты были повторены с исходным значением $5.66 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ и на выходе опять получено то же значение.

Апробация метода. Обработка экспериментальных данных

Апробация метода на конкретных экспериментальных данных проведена для двух случаев.

Дифференцирование опытной кривой $p_{\text{out}} = f(t)$ для диффузии азота через графитовые материалы [1] приводит к обычной для интегрального метода зависимости выходного потока от времени (рис. 4). В отличие от случая, представленного на рис. 2, здесь приемный объем достаточно большой.

Для расчетов использованы параметры, приведенные в Приложении 2.

Результаты в увеличенном масштабе показаны на рис. 5. Значение коэффициента диффузии газообразного азота в графитизированном материале составило $7.31 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, расчет по классическим методикам дал $7.32 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

Диффузия водорода в чистом никеле [2] проведена в условиях, приводящих к замедлению выходного потока водорода на конечной стадии эксперимента (т.е. была получена кривая вида, представленного на рис. 2). В этом случае, строго говоря, использование классических методов для расчета коэффициента диффузии неприемлемо и допустимо лишь оценочно. Расчет по предлагаемой методике для параметров, приведенных в Приложении 3, дал результат $5.76 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (рис. 6); оценка по классическим методам составляет $5.79 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Эти значения хорошо согласуются с табличными данными — $4.99 \cdot 10^{-10}$ и $6.41 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, приведенными в книге [3].

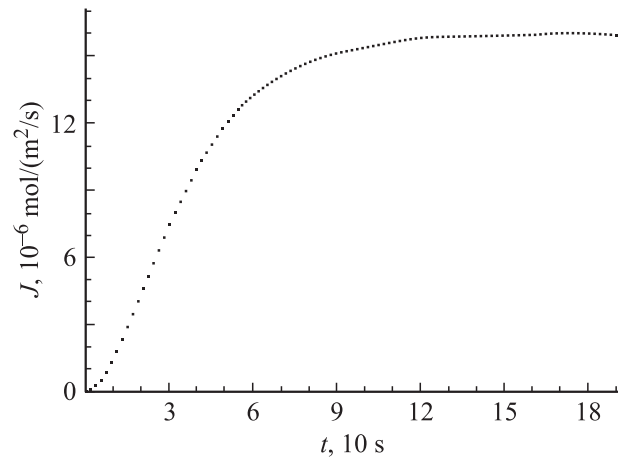


Рис. 4. Диффузии азота через графитовый материал. Выходной поток в зависимости от времени. Кривая получена дифференцированием экспериментальной интегральной кривой.

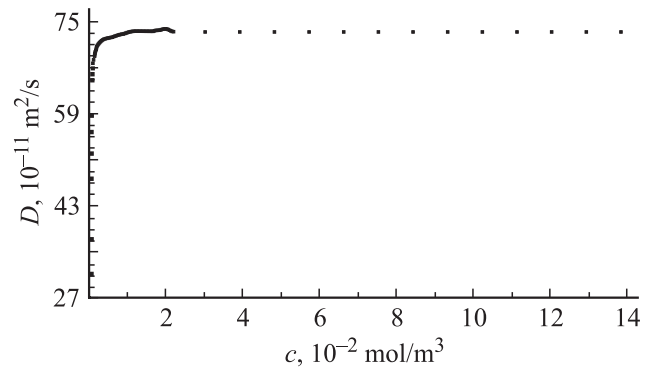


Рис. 5. Диффузии азота через графитовый материал. Коэффициент диффузии при различных концентрациях при начальном приближении $D = 5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

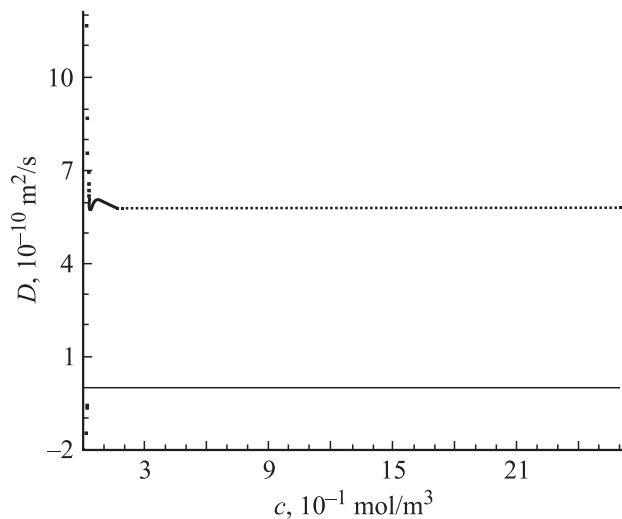


Рис. 6. Диффузия водорода в чистом никеле. Коэффициент диффузии при различных концентрациях при начальном приближении $D = 5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

Заключение

Устойчивость предлагаемой разностной схемы в каждом случае проверялась эмпирически. Начальное грубое приближение коэффициента диффузии лучше брать заведомо завышенным, в обратном случае иногда схема теряет устойчивость, так как в начальный период времени концентрационные профили в середине пластины и с правого края близки к нулю и возможны искажения решений.

К достоинствам метода следует отнести использование информации по всем экспериментальным точкам, многократное вычисление коэффициента диффузии в полном соответствии с концентрационными профилями, возможность обработки неклассических кривых с уменьшающимся выходным потоком (см., например, рис. 2). К недостаткам — необходимость дополнительной информации по коэффициенту растворимости. Однако, с другой стороны, последнее может стать направлением развития метода, когда в одном эксперименте можно будет определять оба параметра. Также этот метод может совершенствоваться в плане учета медленных поверхностных процессов и возможной зависимости $D = f(c)$.

Приложение 1

Параметры моделирования диффузии двухатомного газа в замкнутый малый приемный объем: толщина пластины — $1.5 \cdot 10^{-3}$ м; температура — 680.5 К; площадь пластины — $3.14 \cdot 10^{-4}$ м²; коэффициент диффузии — $5.66 \cdot 10^{-10}$ м²/с; константа Сивертса — $2.45 \cdot 10^{-2}$ mol/(м³/Па^{1/2}); входной объем — 0.05 м³; выходной объем — $5 \cdot 10^{-5}$ м³; входное давление — 680 Торг; выходное давление — 0; начальная концентрация в пластине — 10^{-12} mol/м³; число разбиений по оси x — 100; конечное время — 10 000 с; число разбиений по оси t — 500.

Приложение 2

Параметры диффузии азота через графитовый материал: толщина пластины — $4.1 \cdot 10^{-4}$ м; температура — 298 К; площадь пластины — $1.3 \cdot 10^{-3}$ м²; константа Генри — $1.17 \cdot 10^{-4}$ mol/(м³/Па); выходной объем — $4.18 \cdot 10^{-5}$ м³; входное давление — 769.4 Торг; входная концентрация — 9.00 mol/м³; конечное время — 190 с.

Приложение 3

Параметры диффузии водорода в чистом никеле: толщина пластины — $1.542 \cdot 10^{-3}$ м; температура — 680.5 К; площадь пластины — $3.14 \cdot 10^{-4}$ м²; константа Сивертса — $0.87 \cdot 10^{-2}$ mol/(м³/Па^{1/2}); выходной объем — $4.96 \cdot 10^{-5}$ м³; входное давление — 680 Торг; входная концентрация — 2.6 mol/м³; конечное время — 11 000 с.

Список литературы

- [1] *Beckman I.N.* // Polymeric gas separation membranes / Ed. by D.R. Paul, Y.P. Yampolskii. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press, 1994. P. 301–352.
- [2] *Лобко В.Н.* // Междунар. науч. журн. альтернативной энергетики и экологии. 2002. № 4. С. 40–46.
- [3] Взаимодействие водорода с металлами / Под ред. А.П. Захарова. М.: Наука, 1987.