

УДК 539.219.3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МОДЕЛИ ДВОЙНОЙ СОРБЦИИ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ДИФФУЗИОННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ В МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СРЕДАХ

В. К. Бельнов, И. Н. Бекман

(кафедра химической технологии и кафедра радиохимии)

Исследованы перспективы использования метода функциональных масштабов и простых аппроксимаций решений нелинейных задач диффузии для определения области применения соответствующих моделей. Возможности этих подходов продемонстрированы на примере модели миграции газа в двухкомпонентной среде - одноканальном диффузионном приближении модели двойной сорбции с изотермами Генри и Ленгмюра. Построены критерии, позволяющие оценить возможность применения этой модели для обработки кривых нестационарной диффузии газов в микрогетерогенных твердых телах, измеренных методами сорбции, десорбции и проницаемости.

Существуют различные подходы к описанию транспортных процессов в микрогетерогенных средах. Среди них наибольшую известность получила модель «двойной сорбции», предполагающая возможность оккупации диффузантом (газом) двух типов потенциальных ям, один из которых характеризуется ограниченной емкостью [1–3]. В рамках одноканального диффузионного приближения варианта Генри – Ленгмюра полагают, что диффузия газа происходит по разбавленной суспензии состояний типа 2 (ловушки) в сплошной матрице состояний типа 1 (диффузионные пути), причем потенциальные ямы типа 2 существенно глубже ям типа 1, диффузия по состояниям 2 невозможна и осуществляется по ямам типа 1. Ямы типа 1 имеют неограниченную емкость (изотерма сорбции Генри), а ямы типа 2 – ограниченную емкость (изотерма сорбции Ленгмюра).

В силу нелинейности данной модели отсутствуют аналитические решения ее уравнений, что существенно затрудняет ее использование для обработки экспериментальных данных. Для преодоления этой трудности в работах [4–6] предлагается использовать асимптотические режимы этой модели. Однако построенный в [4–6] математический аппарат является достаточно сложным и должен применяться в основном для обработки результатов серийных испытаний материалов, для которых уже установлено, что данная модель адекватно описывает эксперимент. В тех случаях, когда решается вопрос о выборе модели и, в частности, о применимости данной модели для обработки экспериментальных результатов, лучше иметь алгоритм более простой, чем предложенный в [4–6].

В настоящей работе для этих целей вначале были использованы функциональные масштабы, построенные на основе простых асимптотических приближений рассматриваемой модели. Затем для построения более тонких ко-

личественных критериев использовали подход, основанный на идее аппроксимации кинетических кривых модели кривыми из некоторого параметрического семейства простого вида. Ранее эту идею использовали для построения простых эффективных приближений некоторых диффузионных моделей [7–9].

Рассмотрим вначале задачу сорбции газа в пластину, контактирующую с резервуаром ограниченного объема. Пусть C – концентрация газа в пластине в диффузионных путях (состояние 1), C_0 – начальная концентрация газа в пластине, C^* – концентрация газа вне пластины, в идеально перемешиваемом резервуаре, C_0^* – начальная концентрация газа в резервуаре, $2l$ – толщина пластины, V – объем образца, V^* – объем резервуара, Γ – коэффициент Генри изотермы, отвечающей состоянию 1. При условии локального равновесия уравнения модели имеют вид [4]

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= \frac{D(1+KC)^2}{KC_m + (1+KC)^2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \\ C(x=l, t) &= \Gamma C^*(t), \\ \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} &= 0, \\ V^* \frac{\partial C^*}{\partial t} &= -\frac{V}{l} D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=l}, \\ C|_{t=0} &= C_0, \quad C^*|_{t=0} = C_0^*, \end{aligned} \quad (1)$$

где K – константа равновесия реакции обмена молекулами газа между состояниями 1 и 2, D – коэффициент диффузии газа по ненарушенной матрице, C_m – максимально возможная концентрация газа в ловушках (состояние 2), t – время, x – координата. При $C_0 < C_0^*$ происходит процесс сорбции, при $C_0 > C_0^*$ – процесс десорбции.

В безразмерной форме задача имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta}{\partial \tau} &= \frac{(\eta + \kappa + \nu)^2}{\lambda \kappa + (\eta + \kappa + \nu)^2} \frac{\partial^2 \eta}{\partial y^2}, \\ \frac{\partial \eta}{\partial y} \Big|_{y=0} &= 0, \\ \frac{\partial \eta}{\partial \tau} \Big|_{y=1} &= -\delta \frac{\partial \eta}{\partial y} \Big|_{y=1}, \\ \eta(y < 1, \tau = 0) &= 0, \\ \eta(y = 1, \tau = 0) &= 1, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\eta \equiv (C - C_0) / (\Gamma C_0^* - C_0); \tau \equiv Dt / l^2; y \equiv x / l;$$

$$\kappa \equiv 1 / (K(\Gamma C_0^* - C_0)); \lambda \equiv C_m / (\Gamma C_0^* - C_0);$$

$$\nu \equiv C_0 / (\Gamma C_0^* - C_0); \delta \equiv GV / V^*.$$

При обработке экспериментальных данных по данной модели можно в принципе определить как параметры изотермы C_m и K , так и параметры Γ и D . Но как это уже отмечалось выше, отсутствие аналитического решения у системы (2) существенно затрудняет использование модели.

В качестве начального шага оценки пригодности данной модели для обработки полученных экспериментальных данных можно провести визуальное сравнение теоретических кинетических кривых сорбции, рассчитанных по модели, и экспериментальных кинетических кривых. Если это сравнение показывает, что формы кинетических и экспериментальных кривых качественно отличаются, то можно сделать вывод о непригодности данной модели для описания эксперимента. Если же такое сравнение не обнаруживает отличия формы этих кривых, то необходимо использовать другие критерии для оценки пригодности данной модели.

В принципе для построения подобных критериев можно использовать такие известные методы, как метод «особых точек» [10], метод параметрических моментов [11, 12], метод функциональных масштабов [13, 14], разложение в ряд Фурье [15] и др. Для рассматриваемой задачи наиболее привлекательным из перечисленных выше методов является метод функциональных масштабов. До сих пор метод функциональных масштабов применяли только для линейных моделей диффузии. Преимущества этого метода, заключающиеся в простом и наглядном представлении в функциональном масштабе экспериментальных кривых в виде линейных зависимостей, в возможности использования линейного метода наименьших квадратов, а также в возможности проверки (по величине коэффициента корреляции) адекватности используемой математической модели, привели к разработке «диффузионных» масштабов и специальных бумаг, избавляющих исследователя от необходимости проведения сложных расчетов при переходе от исходного масштаба к функциональному. В настоящее время известны функциональные масштабы

для всех методов газовой диффузии. Практика использования диаграммных бумаг показала, что кривые нестационарной диффузии газов в реальных средах редко целиком спрямляются в функциональном масштабе, построенном в предположении механизма «классической» (ненарушенной) диффузии. Однако метод линейзации и в этом случае является полезным, поскольку характер отклонения экспериментальной зависимости от линейной часто позволяет уверенно относить наблюдаемую аномалию к стандартной диффузионной ситуации и оценить коэффициент диффузии из прямолинейного участка.

Продемонстрируем на примере модели (2) применение метода функциональных масштабов для анализа нелинейных диффузионных ситуаций. В качестве координат для изображения кинетических кривых будем использовать некоторые простые функции, полученные в результате анализа формы асимптотических аналитических решений уравнений модели. Для простоты ограничимся случаем, когда $\delta = 0$ и $\nu = 0$, т.е. когда объем резервуара много больше объема образца и начальная концентрация газа в пластине равна нулю. В этом случае рассмотренная выше модель в безразмерном виде зависит только от двух параметров κ и λ . На рис. 1 приведены рассчитан-

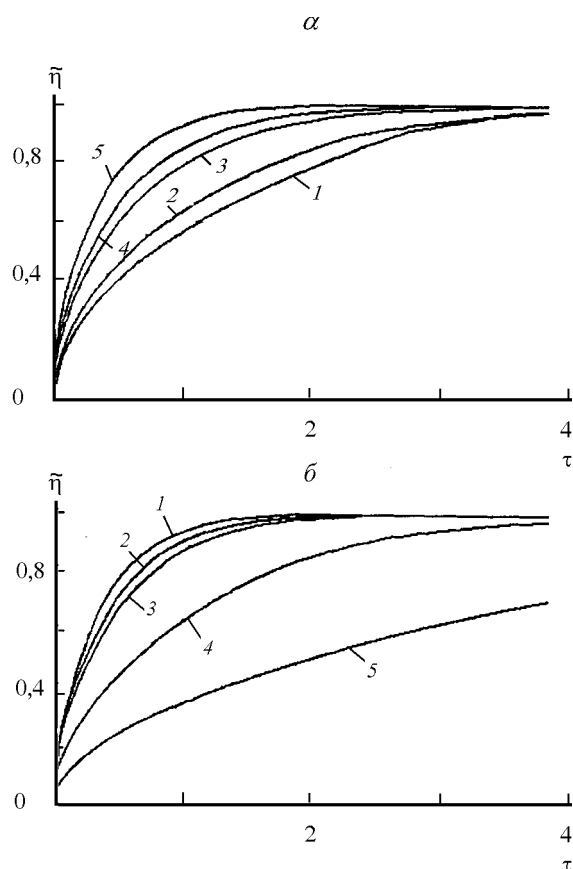


Рис. 1. Влияние на форму кривой: а – параметра κ (при $\lambda = 5$): 1 – 0,1; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 500; б – параметра λ (при $\kappa = 1$): 1 – 0,01; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 5; 5 – 20

ные при данных приближениях графики зависимости от времени сорбции приведенной средней концентрации газа в образце (пластина толщиной $H = 2l$)

$$\tilde{\eta} = \bar{\eta}(\tau) / \bar{\eta}_\infty$$

где $\bar{\eta}_\infty = 1 + \frac{\lambda}{1+\kappa}$ – равновесная средняя безразмерная концентрация газа, для значений параметров κ и λ . Из рис. 1, а видно, что по мере уменьшения параметра κ , т. е. по мере уменьшения вероятности выхода молекулы газа из ловушки при переходе в диффузионные пути (или росте эффективности захвата газа ловушкой), количество газа в образце, нормированное на равновесное значение, уменьшается. Процесс временного удержания газа в ловушках существенным образом искажает форму кинетической кривой сорбции. По мере увеличения параметра λ , т. е. по мере увеличения адсорбционной емкости ловушек (рис. 1, б), концентрация газа в образце существенно меньше по сравнению с ожидавшейся при диффузии в «бездефектной» среде и время достижения равновесного однородного распределения газа по толщине пластины существенно увеличивается.

Как указано в работе [5], модель имеет два простых асимптотических приближения: приближение линейной изотермы и приближение прямоугольной изотермы, в которых уравнения моделей имеют аналитическое решение. Поэтому возможно построение двух различных функциональных масштабов.

Для приближения линейной изотермы в рассматриваемом случае имеем: $\tilde{\eta}(\tau) = f(\tau)$, где

$$f(\tau) = 1 - 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\mu_n^2} \exp\left(-\mu_n^2 \tau\right), \quad (3)$$

а $\mu_n = \frac{\pi(2n-1)}{2}$, $n = 1, 2, \dots$. Для перехода к функциональному масштабу в этом случае нужно провести преобразование координат

$$(\tau, \tilde{\eta}) \rightarrow (\tau, y), \quad y = f^{-1}(\tilde{\eta}), \quad (4)$$

где $f^{-1}(\tilde{\eta})$ – функция, обратная к функции (3). В координатах (4) асимптотика (3) имеет совсем простой вид: $y = \tau$.

На рис. 2 приведены графики тех же кривых, что и на рис. 1, но в данном функциональном масштабе. В этом масштабе кинетика нестационарной диффузии в «идеальной» среде изображается в виде прямой линии с углом наклона к оси абсцисс, равным 45° . При наличии захвата молекул диффузанта ловушками ограниченной емкости в функциональном масштабе прямолинейным выглядит только начальный участок кинетической кривой. По мере уменьшения величины параметра κ , т. е. по мере роста эффективности захвата, тангенс угла наклона уменьшается, длина прямолинейного участка также уменьшается, а

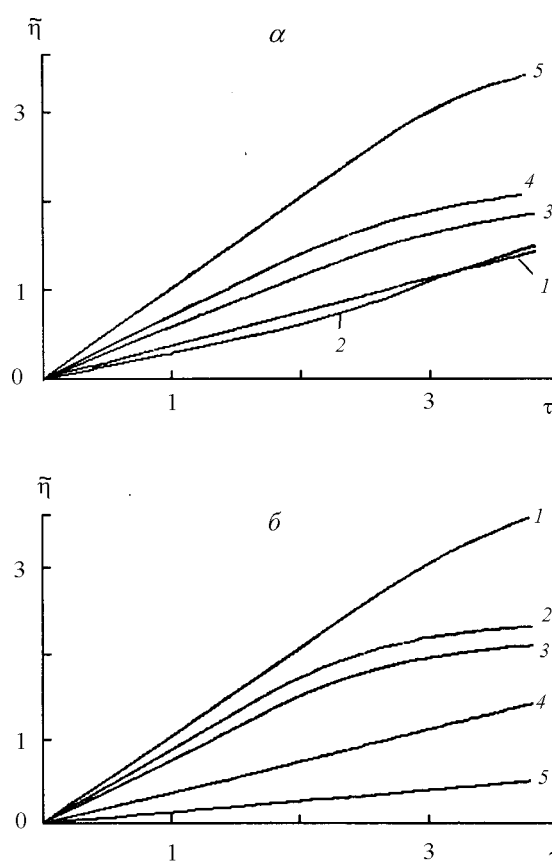


Рис. 2. Вид кривых, изображенных на рис. 1, в первом функциональном масштабе

время достижения равновесного состояния увеличивается (рис. 2, а). Интересно отметить, что при малых величинах κ наблюдается изменение всей формы кинетической кривой, построенной в функциональном масштабе: выпуклая относительно оси времен форма сменяется на вогнутую. Аналогично влияет и увеличение параметра λ , т. е. увеличение сорбционной емкости ловушек (рис. 2, б).

Для сравнения экспериментальных и теоретических кривых в рассматриваемом функциональном масштабе необходимо каждую экспериментальную кривую вида $C\hat{i} = C\hat{i}(t)$ привести к виду

$$C\hat{a} = \frac{C\hat{i}(t)}{C\hat{i}_\infty}$$

где $C\hat{i}_\infty$ – экспериментально измеренное равновесное значение средней концентрации газа в пластине, и перейти далее к новым координатам путем преобразования

$$(t, C\hat{a}) \rightarrow (t, z), \quad z = f^{-1}(C\hat{a}). \quad (5)$$

Так как $\tau = Dt/l^2$, то масштабы (4) и (5) отличаются только по оси абсцисс множителем D/l^2 , который является величиной, обратной к характерному времени диффузии газа в образце. Это обстоятельство обычно используют для нахождения коэффициента диффузии D в том случае, когда для обработки экспериментальных данных

можно применять рассматриваемое асимптотическое приближение, т. е. когда в функциональном масштабе (5) экспериментальные точки лежат на прямой вида $z = At$. Тогда легко понять, что $D = At^2$. Из равенства $C\hat{i}_\infty = GC^*_0$ можно определить величину G . В общем случае если формы теоретических и экспериментальных кривых в масштабах (4) и (5) соответственно с точностью до линейного растяжения вдоль оси абсцисс качественно отличаются, то можно сделать вывод, что данная модель не годится для описания эксперимента; если же такое сравнение не позволяет судить об отличии форм этих кривых, то нужно использовать критерий, основанный на другом функциональном масштабе.

Для приближения прямоугольной изотермы имеем [5]

$$\tilde{\eta}(\tau) = \frac{2\left(\frac{\tau}{\pi}\right)^{1/2}}{(1+\lambda)\text{erf}(q)} \quad \text{при } \tau \leq 0,25q^2, \quad (6)$$

$$\eta\tilde{\alpha}(\tau) = 1 \quad \text{при } \tau \geq 0,25q^2, \quad \text{где } q - \text{корень уравнения} \\ q \exp(q^2) \text{erf}(q) = 1/(\lambda\pi^{1/2}).$$

Для перехода к функциональному масштабу нужно провести преобразование координат

$$(\tau, \tilde{\eta}) \rightarrow (\bar{\tau}, \bar{\eta}), \quad \bar{\tau} = \frac{2(\tau/\pi)^{1/2}}{l(1+\lambda)\text{erf}(q)}. \quad (7)$$

Из формул (6), (7) следует, что в новых координатах асимптотика (6) имеет совсем простой вид:

$$\eta\tilde{\alpha} = \bar{\tau} \quad \text{при } \bar{\tau} \leq 1 \quad \text{и} \quad \eta\tilde{\alpha} = 1 \quad \text{при } \bar{\tau} \geq 1.$$

На рис. 3 приведены графики сорбционных кинетических кривых, изображенных на рис. 1, но перестроенные в функциональном масштабе прямоугольной изотермы. Видно, что в этом случае по мере уменьшения параметра k (рис. 3, а) и увеличения параметра λ (рис. 3, б) тангенс угла наклона прямолинейного участка увеличивается, а время достижения равновесного состояния уменьшается.

Для сравнения экспериментальных и теоретических кривых в рассматриваемом функциональном масштабе нужно каждую экспериментальную кривую вида $C\tilde{\alpha} = C\tilde{\alpha}(t)$ преобразовать к новым координатам следующего вида:

$$(t, C\tilde{\alpha})(\bar{t}, C\tilde{\alpha}), \quad \bar{t} = t^{1/2}. \quad (8)$$

Из (7) и (8) следует, что

$$\bar{\tau} = R\bar{t}, \quad R = \frac{2(D/\pi)^{1/2}}{l(1+\lambda)\text{erf}(q)}. \quad (9)$$

Очевидно, что масштабы (7) и (8) отличаются только по оси абсцисс множителем R . Это обстоятельство, в отличие от случая асимптотического приближения линей-

ной изотермы, нельзя напрямую использовать для нахождения коэффициента диффузии D тогда, когда для обработки экспериментальных данных допустимо применять рассматриваемое асимптотическое приближение, т. е. когда в функциональном масштабе экспериментальные точки лежат на прямой вида $C\tilde{\alpha} = A\bar{t}$ при $\bar{t} \leq 1/A$ и вида $C\tilde{\alpha} = 1$ при $\bar{t} \geq 1/A$. Действительно, в этом случае из равенства (8) и равенства $C\hat{i}_\infty = GC^*_0$ можно определить только комплекс параметров $G^2D/\text{erf}^2(q)$, как это и указано в работе [5]. Критерий применимости модели, основанный на использовании данного функционального масштаба, формируется так же, как и для рассмотренного выше масштаба.

Построенные выше критерии применимости модели являются чисто качественными, так как основаны на сравнении форм экспериментальных кривых с формами теоретических кривых в некоторой специально выбранной системе координат. Поэтому их следует использовать только на первом этапе оценки пригодности выбранной модели для обработки результатов диффузионных экспериментов. Для построения более тонких количественных критериев предлагается использовать идею аппроксимации кинетических кривых модели кривыми из некоторого параметрического семейства простого вида.

Рассмотрим случай, когда $v = 0$, т. е. в начальный момент времени газ в образце отсутствует. В этом случае

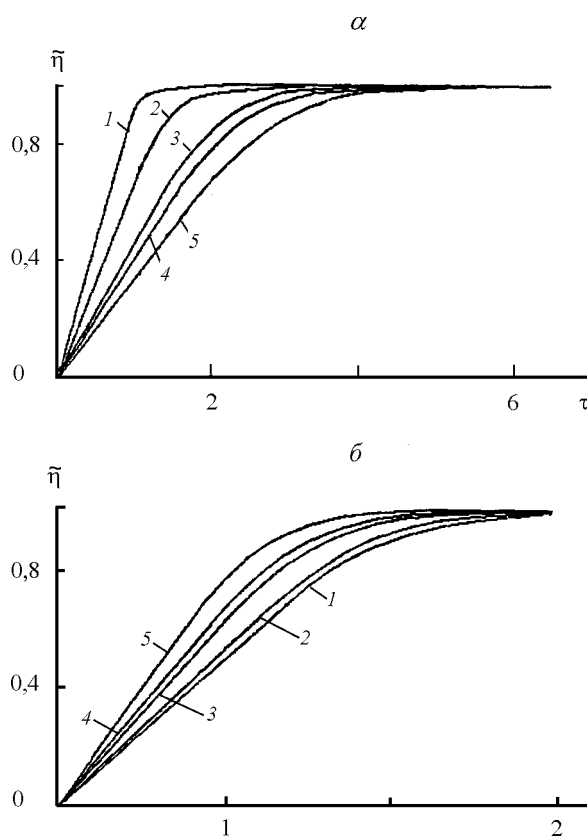


Рис. 3. Вид кривых, изображенных на рис. 1, во втором функциональном масштабе

модель в безразмерном виде зависит от трех параметров δ , κ и λ . Анализ показывает, что приведенную среднюю концентрацию газа в образцах $\eta\tilde{\alpha}(\tau) = \eta(\tau)/\eta_\infty$, где $\eta_\infty = 1 + \lambda/(1 + \kappa)$ – равновесная средняя безразмерная концентрация газа, достаточно точно можно аппроксимировать в обширной области изменения параметров δ , κ , и λ функцией f :

$$f(\tau) = 1 - \exp(a_1\sqrt{\tau} + a_2\tau + a_3\tau\sqrt{\tau}), \quad (10)$$

в которой коэффициенты a_1, a_2, a_3 можно определить для каждого конкретного набора δ, κ и λ обычной подгонкой по методу наименьших квадратов. В табл.1 приведены значения a_1, a_2, a_3 для некоторых наборов δ, κ и λ , а также указаны погрешности аппроксимации Δ , которые вычисляются по формуле

$$\Delta = \max_{\tau} |f(\tau) - \tilde{\eta}(\tau)|. \quad (11)$$

В общем случае вычисления показывают, что $\Delta < 0,015$ в области $\{(\delta, \kappa, \lambda): 0 \leq \delta \leq 0,5; \kappa \geq 0,5; 0 < \lambda \leq 10\}$ и $\Delta < 0,03$ в области $\{\delta, \kappa, \lambda: 0 \leq \delta \leq 0,5; \kappa \geq 0,1; 0 < \lambda \leq 20\}$.

Отметим, что функция $\tilde{\eta}(\tau)$ для каждого набора δ, κ и λ является возрастающей и выпуклой, поэтому $\tilde{\eta}'(\tau) > 0$ $\tilde{\eta}''(\tau) < 0$ при $\tau > 0$. Очевидно, что аппроксимирующая ее функция $f = f(\tau)$ тоже должна удовлетворять аналогичным условиям при соответствующих значениях коэффициентов a_1, a_2, a_3 :

$$f'(\tau) > 0 \text{ и } f''(\tau) < 0 \text{ при } \tau > 0. \quad (12)$$

Нетрудно проверить, что первое условие равносильно системе неравенств:

$$a_1 < 0; a_3 < 0; a_2 < \sqrt{3a_1a_3}. \quad (12a)$$

Второе условие приводит к очень сложным соотношениям между коэффициентами, однако в одном случае они приобретают очень простой вид (с учетом (12)):

$$\text{если } a_2 \leq 0, \text{ то } a_2 < -0,75 a_3/a_1. \quad (12b)$$

Используя функцию (10) с условиями (12), аппроксимирующую функцию $\tilde{\eta}(\tau)$, построим критерий, позволяющий более точно оценить возможность применения данной модели для обработки экспериментальных данных. Пусть $S\tilde{\alpha} = S\tilde{\alpha}(t)$ – экспериментальная кривая, обезразмеренная способом, указанным выше. Если модель доста-

Таблица 2

κ	λ	a_1	a_2	a_3	Δ_1
0,1	5	-0,41652	0,1558	-0,3312	0,0186
1	5	-0,5378	-0,2327	-0,0436	0,0046
5	5	-0,7566	-0,4935	-0,2526	0,0053
10	5	-0,8669	-0,5776	-0,4277	0,0048
500	5	-1,049	-0,8040	-0,8026	0,0045
1	0,01	-1,049	-0,8155	-0,7970	0,0046
1	0,5	-0,8873	-0,8149	-0,3205	0,0062
1	1	-0,7902	-0,7169	-0,1581	0,0065
1	20	-0,2935	0,0760	-0,0037	0,0030

точно адекватно описывает эксперимент, то, поскольку $\tau = Dt/l^2$, при некотором наборе параметров δ, κ, λ и значении величины D/l^2 кривая $\tilde{\eta}(\tau) = \tilde{\eta}(Dt/l^2)$ с небольшой погрешностью аппроксимирует кривую $S\tilde{\alpha}(t)$. Подберем коэффициенты a_1, a_2, a_3 так, чтобы функция $f = f(\tau)$ с достаточно точно аппроксимировала функцию $\tilde{\eta}(\tau)$, тогда кривая $f(Dt/l^2)$ будет аппроксимировать с небольшой погрешностью кривую $S\tilde{\alpha}(t)$.

Теперь ясно, как сформулировать критерий. Пусть опять $S\tilde{\alpha} = S\tilde{\alpha}(t)$ – экспериментальная кривая. Методом наименьших квадратов подберем параметры a_1, a_2, a_3, D так, чтобы кривая $f = f(Dt/l^2)$ минимально уклонялась от кривой $S(t)$ и функция (10) удовлетворяла условиям (12). Если погрешность аппроксимации будет велика, то данная модель не годится для описания эксперимента, если же эта погрешность мала, то можно попытаться использовать для обработки эксперимента рассматриваемую модель.

К вышеизложенному нужно сделать два замечания. Во-первых, это чисто качественное изложение построения критерия легко формализовать, вводя количественные оценки погрешностей аппроксимаций. Во-вторых, функция $f(\tau)$ хуже приближает функцию $\tilde{\eta}(\tau)$ при $\kappa \rightarrow 0$, т. е. когда можно использовать приближение прямоугольной изотермы. В этом случае нужно применять построенный по этому приближению функциональный масштаб.

Аналогично можно ввести подобный критерий и для метода десорбции. Модель в безразмерном виде в этом случае аналогична модели (2) [5]. Определим приведенную среднюю концентрацию газа в образце при $v = 0$ формулой

$$\tilde{\eta}(\tau) = \frac{\bar{\eta}(\tau) - \bar{\eta}_\infty}{1 - \bar{\eta}_\infty},$$

где, как и выше, $\bar{\eta}_\infty$ – стационарная средняя безразмерная концентрация. Ясно, что $0 < \tilde{\eta}(\tau) \leq 1$ при всех $\tau \geq 0$. Нетрудно показать, что

$$\bar{\eta}_\infty = \frac{\eta_\infty + \kappa + \lambda}{\eta_\infty + \kappa},$$

где η_∞ – стационарная безразмерная концентрация газа в образце в состоянии 1, которую можно найти из уравнения материального баланса

Таблица 1

κ	λ	a_1	a_2	a_3	Δ
0,1	5	-0,8682	0,6887	-0,6361	0,0244
1	5	-0,6927	0,0315	-0,3618	0,0019
5	5	-0,8007	-0,3935	-0,4012	0,0043
10	5	-0,8764	-0,5568	-0,4841	0,0049
500	5	-1,039	-0,8383	-0,7682	0,0042
1	0,01	-1,039	-0,8527	-0,7704	0,0045
1	0,5	-0,9756	-0,5783	-0,7575	0,0044
1	1	-0,9258	-0,3783	-0,7161	0,0037
1	20	-0,4244	0,0576	-0,0861	0,0068

Таблица 3 экспериментальные кривые вида

κ	λ	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	Δ ₂
δ = 0,2 μ = 0,2						
0,05	0,5	0,3949	0,1301	-0,3655	-0,000726	0,0089
0,1	0,5	0,3383	0,1197	-0,3632	0,000821	0,0106
1	0,5	0,4019	0,0793	0,3662	0,000310	0,0029
5	0,5	0,3309	0,0651	0,3711	0,000141	0,0031
50	0,5	0,3118	0,0608	0,3732	0,000103	0,0026
1	0,1	0,3180	0,0638	0,3718	0,000172	0,0030
1	1	0,4930	0,0974	0,3590	0,000510	0,0038
1	5	1,176	0,2126	0,3058	0,001693	0,0067
1	20	3,326	0,3836	0,1791	0,002409	0,0087
1	50	7,341	0,4580	0,0928	0,001205	0,0100
δ = 0,1 μ = 0,5						
0,05	0,5	0,5085	0,2006	0,5637	0,001883	0,0047
0,1	0,5	0,5022	0,1842	0,5610	0,002003	0,0048
1	0,5	0,3910	0,1222	0,5667	0,001335	0,0048
5	0,5	0,3290	0,1008	0,5729	0,000965	0,0044
50	0,5	0,3072	0,0939	0,5752	0,000838	0,0049
1	0,1	0,3220	0,0990	0,5738	0,000917	0,0043
1	1	0,4755	0,1500	0,5576	0,001888	0,0054
1	5	1,075	0,3164	0,4722	0,007296	0,0075
1	20	2,952	0,5623	0,2756	0,006853	0,0091
1	50	5,952	0,5533	0,1226	0,003774	0,0074

$$\eta_{\infty} = \frac{[(\delta\kappa + \kappa + \delta\lambda - \delta)^2 + 4\delta\kappa(1 + \delta)]^{1/2} - \delta\kappa - \kappa - \delta\lambda + \delta}{2(1 + \delta)}$$

В этом случае функцию $\tilde{\eta}(\tau)$ можно достаточно точно аппроксимировать в обширной области изменения параметров δ , κ и λ функцией

$$g(\tau) = 1 - f(\tau) = \exp(a_1\sqrt{\tau} + a_2\tau + a_3\tau\sqrt{\tau}). \quad (13)$$

В табл. 2 (десорбция) приведены значения коэффициентов a_1 , a_2 , a_3 для тех же наборов параметров δ , κ , и λ , что и в табл. 1 (сорбция), а также указаны погрешности аппроксимации Δ_1 , которые вычисляются по формуле

$$\Delta_1 = \max_{\tau} |g(\tau) - \tilde{\eta}(\tau)|. \quad (14)$$

В общем случае проведенные вычисления показывают, что $\Delta_1 < 0,015$ в области $\{(\delta, \kappa, \lambda): 0 \leq \delta \leq 0,5; \kappa \geq 0,5; 0 < \lambda \leq 10\}$ и $\Delta_1 < 0,025$ в области $\{(\delta, \kappa, \lambda): 0 \leq \delta \leq 0,5; \kappa \geq 0,1; 0 < \lambda \leq 20\}$.

Так как функция $\tilde{\eta}(\tau)$ для каждого набора δ , κ и λ является убывающей и вогнутой, то $\tilde{\eta}'(\tau) < 0$ и $\tilde{\eta}''(\tau) > 0$ при $\tau > 0$. Очевидно, что функция $g = g(\tau)$ тоже должна удовлетворять аналогичным неравенствам при соответствующих значениях коэффициентов:

$$g'(\tau) < 0 \text{ и } g''(\tau) > 0 \text{ при } \tau > 0. \quad (15)$$

Из определения (13) следует, что условия (15) равносильны условиям (12) для функции $f(\tau)$, поэтому для коэффициентов a_1 , a_2 , a_3 должны выполняться соотношения (12а) и (12б).

Построение критерия применимости данной модели для обработки десорбционного эксперимента совершенно аналогично случаю сорбции, если рассматривать

$$\bar{C}\tilde{a} = \frac{C\tilde{a}(t) - C\tilde{a}_{\infty}}{C_0 - C\tilde{a}_{\infty}},$$

где $C\tilde{a}_{\infty}$ – экспериментально измеренное равновесное значение средней концентрации газа в образце, C_0 – начальная концентрация газа в образце.

Подобным же образом строится критерий применимости модели одноканального диффузионного приближения Генри–Ленгмюра для метода газопроницаемости. Для проведения эксперимента используют ячейку, разделенную мембраной из исследуемого вещества на две камеры: резервуар и приемник. В начальный момент в резервуар запускают газ и изучают процесс его перехода в приемник. Предположим, что резервуар на входе в мембрану имеет неограниченный объем (концентрация газа на входе в мембрану постоянна в ходе всего диффузионного эксперимента), а объем приемника на выходе из мембраны ограничен и сравним с объемом образца (концентрация газа на выходе мембраны изменяется в ходе эксперимента). В этом случае уравнения модели имеют вид [7]

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial \tau} &= \frac{D(1 + KC)^2}{KC_m + (1 + KC)^2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \\ C(x = 0, t) &= \Gamma C^*, \\ C(x = l, t) &= \Gamma C_1(t), \\ V_1 \frac{\partial C_1}{\partial t} &= -\frac{V}{l} D \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=l} - \nu C_1, \\ C|_{t=0} &= 0, \quad C_1|_{t=0} = 0, \end{aligned} \quad (16)$$

где C – концентрация диффузанта в мембране; C^* – концентрация газа в резервуаре; C_1 – концентрация газа в приемнике, в котором диффундирующий через мембрану газ идеально перемешивается с потоком газа-носителя; t – время; x – расстояние от входной поверхности мембраны; Γ – коэффициент Генри изотермы, отвечающей состоянию 1; l – толщина мембраны; V – объем мембраны; V_1 – объем приемника; K – константа равновесия реакции обмена молекулами газа между состояниями 1 и 2; D – коэффициент диффузии газа по ненарушенной матрице; C_m – максимально возможная концентрация газа в ловушках (состояние 2); ν – объемная скорость газа-носителя. В безразмерной форме задача имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta}{\partial \tau} &= \frac{(\eta + \kappa)^2}{\lambda\kappa + (\eta + \kappa)^2} \frac{\partial^2 \eta}{\partial y^2}, \\ \eta(y = 0, \tau) &= 1, \\ \eta(y = l, \tau) &= \eta_1(\tau), \\ \frac{\partial \eta_1}{\partial \tau} &= \delta \left. \frac{\partial \eta}{\partial y} \right|_{y=l} - \mu \eta_1, \\ \eta(y < l, \tau = 0) &= 0, \\ \eta_1(\tau = 0) &= 0, \end{aligned} \quad (17)$$

где $\eta \equiv C / GC^*$; $\eta_1 \equiv C_1 / C^*$; $\tau \equiv Dt / l^2$; $y \equiv x / l$; $\kappa \equiv 1 / (KGC^*)$;

$$\lambda \equiv C_m / (GC^*); \quad \delta \equiv GV / V^*; \quad \mu \equiv vl^2 / (DV_1).$$

Определим приведенную концентрацию газа в приемнике формулой

$$\tilde{\eta}(\tau) = \frac{\eta_1(\tau)}{\eta_{1\infty}},$$

где $\eta_{1\infty} = \frac{\delta}{\delta + \mu}$ – стационарная безразмерная концентрация газа в приемнике. Функция $\tilde{\eta}(\tau)$ зависит от параметров δ , μ , κ и λ . Анализ показал, что в обширной области изменения этих параметров ее можно достаточно точно аппроксимировать функцией следующего вида:

$$h(\tau) = \begin{cases} 0, & \text{при } 0 \leq \tau \leq \tau_0; \\ A(\tau - \tau_0)^2, & \text{при } \tau_0 < \tau_1 \leq \tau_1; \\ 1 - \exp(a_1 + a_2\tau + a_3\tau^2), & \text{при } \tau > \tau_1, \end{cases} \quad (18)$$

где $0 < \tau_0 < \tau_1$, A , a_1 , a_2 , a_3 – некоторые параметры. Функция $h(\tau)$ должна быть дифференцируемой, что равносильно следующим двум условиям:

$$\begin{aligned} A(\tau_1 - \tau_0) &= 1 - \exp(a_1 + a_2\tau_1 + a_3\tau_1^2); \\ 2A(\tau_1 - \tau_0) &= -(a_2 + 2a_3\tau_1) \exp(a_1 + a_2\tau_1 + a_3\tau_1^2), \end{aligned}$$

отсюда находим

$$\tau_0 = \tau_1 - \frac{2[1 - \exp(a_1 + a_2\tau_1 + a_3\tau_1^2)]}{(a_2 + 2a_3\tau_1) \exp(a_1 + a_2\tau_1 + a_3\tau_1^2)}; \quad (19)$$

$$A = [1 - \exp(a_1 + a_2\tau_1 + a_3\tau_1^2)] / (\tau_1 - \tau_0)^2.$$

Таким образом, функция (18) зависит от четырех независимых параметров (τ_1 , a_1 , a_2 , a_3). В табл. 3 приведены значения этих величин для некоторых наборов параметров δ , μ , κ и λ , а также указаны погрешности аппроксимации Δ_2 , которые вычисляются по формуле

$$\Delta_2 = \max_{\tau} |h(\tau) - \tilde{\eta}(\tau)| \quad (20)$$

В общем случае проведенные вычисления показывают, что $\Delta_2 < 0,012$ в области $\{(\delta, \mu, \kappa, \lambda): 0 \leq \delta \leq 0,2; \mu \geq 0,05; \kappa \geq 0,05; 0 < \lambda \leq 20\}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McNabb A, Foster A. // Trans. of Metallurg. Soc. AIME, 1963. 227. С. 618.
2. Petropoulos J.H. // J. Polym. Sci. Part B. 1988. 26. С. 1009.
3. Beckman I.N. / Polymeric gas separation membranes Florida, 1994. P. 301.
4. Бельнов В.К., Бекман И.Н., Сафонов М.С. // ЖФХ. 1995. 69. С. 1566.
5. Бельнов В.К., Бекман И.Н. // ЖФХ. 1996. 70. С. 1108.
6. Бельнов В.К., Бекман И.Н. // ЖФХ. 1998. 72. С. 301.
7. Бельнов В.К., Сафонов М.С. // ТОХТ. 1990. 24. С. 542.
8. Бельнов В.К., Сафонов М.С. // ТОХТ. 1991. 25. С. 796.
9. Бельнов В.К. // ТОХТ. 1993. 27. С. 591.
10. Бекман И.Н., Габис И.Е., Компаниец Т.Н., Курбюмов А.А., Лясников В.Н. / Обзоры по электронной технике. Серия 7: Технология, организация производства и оборудование. Вып. 1 (1084). М., 1985. С. 14.
11. Золотарев П.П., Дубинин И.М. // ДАН СССР. 1973. 210. С. 135.
12. Beckman I.N. // Therochim Acta. 1991. 190. С. 66.
13. Швыряев А.А., Бекман И.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1981. 22. С. 517.
14. Shviryaev A.A., Beckman I.N., Balek V. // Thermochem Acta. 1987. 111. С. 215.
15. Бекман И.Н., Железнов А.В., Лоза К.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1996. 37. С. 173.

Отметим, что функция $h(\tau)$ должна удовлетворять следующим соотношениям, которые следуют из свойств функции $\tilde{\eta}(\tau)$:

$$h'(\tau) > 0 \text{ при } \tau > \tau_0; \quad h''(\tau) < 0 \text{ при } \tau > \tau_1. \quad (21)$$

Нетрудно проверить, что эти условия равносильны системе неравенств

$$A > 0; \quad a_3 < 0; \quad a_2 \leq -2a_3\tau_1 - \sqrt{-2a_3}. \quad (21a)$$

Построение критерия применимости данной модели для обработки результатов эксперимента по изучению кинетики газопроницаемости через микрогетерогенную плоскую мембрану совершенно аналогично случаю сорбции, если рассматривать экспериментальные кривые вида

$$C\tilde{a} = \frac{C\tilde{f}}{C\tilde{f}_\infty},$$

где $C\hat{f}_{1\infty}$ – экспериментально измеренное стационарное значение концентрации диффузанта в приемнике.

Таким образом, предложенные в настоящей работе критерии позволяют в общем случае оценить возможность применения модели одноканального диффузионного приближения Генри–Ленгмюра для обработки нестационарного диффузионного эксперимента в случае как методов сорбции и десорбции, так и метода проницаемости. Полученные результаты можно использовать в таких практически важных областях, как изучение кинетики адсорбции газов и паров в бипористых адсорбентах со смешанной изотермой сорбции Генри–Ленгмюра; кинетики регенерации адсорбентов; селективной диффузии через полимерные мембраны с активными группами или радикалами, взаимодействующими с одним или несколькими диффузантами, согласно кинетике обратимой химической реакции 2-го порядка; кинетики окисления облученных полимеров; диффузии водорода в железе и сталях и во многих других ситуациях, где возникает подозрение о возможной реализации модели одноканального диффузионного приближения Генри–Ленгмюра.