

01;03;05;12

Теоретическое и экспериментальное исследование диффузии сорбируемого газа через мелкопористый фильтр

© В.А. Клименко,¹ С.А. Муленко,² В.С. Овечко³¹ Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт", Киев, Украина² Институт металлофизики АН Украины, Киев, Украина³ Киевский университет им. Тараса Шевченко, 252601 Киев, Украина
E-mail: ovs@rpd.univ.kiev.ua

(Поступило в Редакцию 9 ноября 1999 г.)

Предложена математическая модель диффузного истечения сорбируемого газа в вакуум через мелкопористую мембрану, у которой расстояние между порами сравнимо с их диаметром. Предложенная модель проанализирована в стационарном случае. Теоретический анализ сравнивается с экспериментом.

Введение

Широкое применение в физических исследованиях и технологиях мелкопористых фильтров с расстоянием между порами сравнимым с их диаметром (например, пористые стекла с пористостью $\varepsilon = 0.2-0.4$) делает актуальной задачу математического моделирования процесса диффузии молекул сорбируемого газа через подобные препятствия. Отличительная особенность такого процесса состоит в том, что молекулы сорбируемого газа попадают внутрь пор как в результате диффузии по поверхности препятствия, так и непосредственно из газовой фазы. Таким образом, в граничных условиях следует учесть адсорбцию молекул газа и их испарение обратно в газовую фазу через некоторое время τ_s (время адсорбции [1]) нерегулярной поверхностью, состоящей из входных отверстий пор и условно плоских участков между ними. Существующие модели недостаточны для теоретического анализа подобных структур. В [2] моделируется процесс истечения сорбируемого газа в вакуум через мембрану с тонким сквозным одиночным каналом при условии

$$l \gg \lambda \gg r, \quad (1)$$

где l — длина свободного пробега молекул в газе, λ — длина поверхностной диффузии, r — радиус отверстия.

В этом случае граничное условие на входной апертуре поры отсутствует, так как непосредственным влетом молекул в одиночную пору при выполнении условия (1) можно пренебречь.

Очевидно, что для анализа многопористой структуры с площадью, занятой порами, сравнимой с таковой, не занятой порами, эта модель недостаточна. Похожие соображения имеют место и в отношении модели [3], где анализируется механизм переноса сорбируемых молекул через капилляр без учета диффузной составляющей молекулярного потока с части поверхности, прилегающей к входному отверстию канала.

В данной работе мы ставим задачу обобщения предыдущих моделей на случай многопористой мембраны

с сохранением условия $l \gg \lambda$, что обеспечивает кнудсеновский режим течения молекул газа сквозь поры, когда число соударений меньше числа столкновений их со стенками поры.

Постановка задачи

Рассмотрим диффузионное истечение газа в вакуум сквозь мелкопористую пластинку. Для этого введем декартовы координаты (x, y, z) и расположим на границе полупространства $z > 0$ пластину толщиной L с регулярными сквозными порами радиуса r и расстоянием между их центрами $2R$ (рис. 1).

При $z < 0$ поддерживается постоянное давление, при котором имеет место условие (1), при $z > L$ давление близко к нулю. Молекулы попадают в пору непосредственно из газовой фазы и в процессе поверхностной диффузии с коэффициентом диффузии [4]

$$D_s = \frac{\lambda_0^2}{2\tau_i^*} \exp(-\alpha U), \quad (2)$$

где λ_0 — средняя длина перескока молекул по поверхности; U — потенциал адсорбции; τ_i^* — константа, связанная с частотой колебаний молекулы в адсорбционном потенциале; $\alpha \approx 1/3-1/4$.

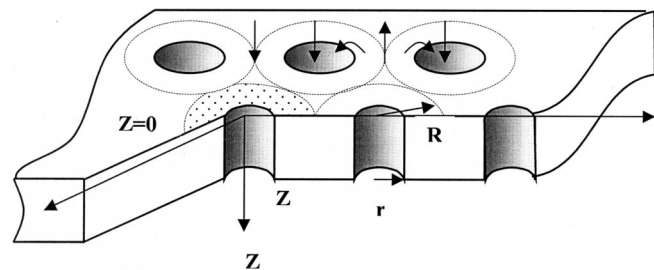


Рис. 1. Схема пористой мембраны и движения молекул. L — толщина мембраны, r — радиус пор, R — радиус "сбора" молекул.

Введем полярную систему координат (ρ, φ) с началом в центре поры и предположим, что движущиеся по поверхности молекулы попадают к входу выделенной поры только с прилегающей к поре кольцевой области

$$r \leq \rho \leq R. \quad (3)$$

Это упрощение является основным и делает дальнейший анализ обозримым. Обозначим поверхностную плотность молекул при $z = 0$ $a(\rho, t)$ и соответственно $c(\rho, t)$ при $z = L$. Внутри поры перенос молекул происходит как в объеме, так и по поверхности, поэтому, если считать полную концентрацию молекул $b(z)$ в точке поры с координатой z , $0 \leq z \leq L$, не зависящей от ρ ,

$$b(z, t) = \frac{2}{r} b_s(z, t) + b_v(z, t), \quad (4)$$

где поверхностная концентрация b_s связана с объемной b_v соотношением

$$b_s = \frac{r \tau_s}{2 \tau_v} b_v(z, t), \quad (5)$$

в котором $\tau_s = \tau_s^* \exp(U/kT)$, $\tau_s^* \approx \tau_i^*$ — время адсорбции, $\tau_v = 2r/V$ — среднее время пролета молекулы, имеющей среднюю тепловую скорость V , между стенками поры.

Таким образом, внутри поры имеет место диффузия смешанного типа с коэффициентом диффузии [3]

$$D = \frac{4r^2 + 3D_s \tau_s}{3(\tau_s + \tau_v)}.$$

Обозначим далее

$$I = \frac{1}{4} nV = \frac{P}{2\sqrt{2mkT}},$$

I — среднее число молекул падающих на единицу площади пластины в единицу времени из газовой фазы, P — давление газа. Тогда в промежутках между порами имеет место диффузионный процесс с равномерно распределенной интенсивностью положительных источников

$$I - \frac{a(\rho, t)}{\tau_s} > 0 \quad \text{при } z = 0 \quad (7)$$

и соответственно отрицательных источников с интенсивностью

$$-\frac{c(\rho, t)}{\tau_s} > 0 \quad \text{при } z = L. \quad (8)$$

Для того чтобы записать уравнение диффузии молекул непосредственно в поре, предположим, что входное отверстие поры характеризуется "поверхностной" концентрацией молекул

$$b_s(0, t) = a(r, t), \quad 0 \leq \rho \leq r, \quad (9)$$

что дает интенсивность положительных источников на входе в пору

$$I - \frac{2}{r} \left(1 + \frac{\tau_v}{\tau_s}\right) D_s \frac{\partial a(r, t)}{\partial \rho} - \frac{b_s(\rho, t)}{\tau_s}, \quad 0 \leq \rho \leq r \quad (10)$$

и соответственно на выходе из поры интенсивность отрицательных источников

$$\frac{b_s(L, t)}{\tau_s} - \frac{2}{r} \left(1 + \frac{\tau_v}{\tau_s}\right) D_s \frac{\partial c(r, t)}{\partial \rho}, \quad 0 \leq \rho \leq r, \quad (11)$$

где в силу аналогичного предположения принято

$$b_s(L, t) = c(r, t), \quad 0 \leq \rho \leq r. \quad (12)$$

В результате приходим к следующей системе уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} a(\rho, t) &= I - \frac{a(\rho, t)}{\tau_s} \\ &+ D_s \left(\frac{\partial^2 a(\rho, t)}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial a(\rho, t)}{\partial \rho} \right), \\ \frac{\partial}{\partial t} b(z, t) &= -D \frac{\partial^2 b(z, t)}{\partial z^2}, \\ \frac{\partial}{\partial z} c(\rho, t) &= -\frac{c(\rho, t)}{\tau_s} \\ &+ D_s \left(\frac{\partial^2 c(\rho, t)}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial c(\rho, t)}{\partial \rho} \right), \end{aligned} \quad (13)$$

к которой следует добавить начальные

$$\begin{aligned} a(0, \rho) &= I \tau_s \equiv a_1, \quad r \leq \rho \leq R, \\ b(0, z) &= 0, \quad 0 \leq z \leq L, \\ c(0, \rho) &= 0, \quad r \leq \rho \leq \infty \end{aligned} \quad (14)$$

и граничные условия соответственно при $z = 0$

$$a(R, t) = a_1,$$

$$a(r, t) = b_s(0, t) \quad 0 \leq \rho \leq r,$$

$$I - \frac{2}{r} \left(1 + \frac{\tau_v}{\tau_s}\right) D_s \frac{\partial}{\partial \rho} a(r, t) + \frac{1}{\tau_s} b_s(0, t) = -D \frac{\partial}{\partial z} b(0, t), \quad 0 \leq \rho \leq r \quad (15)$$

и при $z = L$

$$c(\rho, t) \rightarrow 0, \quad \rho \rightarrow R,$$

$$c(r, t) = b_s(L, t), \quad 0 \leq \rho \leq r,$$

$$-\frac{2}{r} \left(1 + \frac{\tau_v}{\tau_s}\right) D_s \frac{\partial}{\partial \rho} c(r, t) + \frac{1}{\tau_s} b_s(L, t) = -D \frac{\partial}{\partial z} b(L, t), \quad 0 \leq \rho \leq r. \quad (16)$$

Смешанная краевая задача (13)–(16) для системы дифференциальных уравнений параболического типа поставлена корректно [5] и описывает диффузию молекул газа в вакуум через мелкопористую мембрану.

Ниже мы проанализируем и сравним с экспериментом стационарное решение этой задачи.

Расчет стационарного режима

Проанализируем стационарный режим течения газа через мембрану, когда концентрация газа в порах и сорбированного поверхностью не зависит от времени. Тогда производные по времени исчезают, а

$$-D \frac{db(z)}{dz} = \frac{q}{\pi r^2}, \quad 0 \leq z \leq L,$$

где q — молекулярный поток сквозь пору.

В этом случае решение системы (13) совместно с граничными условиями (15) и (16) приводит к следующему выражению для молекулярного потока:

$$q = \frac{\pi r^2 I}{(1 + K_{10})^{-1} + F_{10} + \frac{3L}{8r} \left(1 + \frac{3R_1^2}{4r^2}\right)^{-1}}, \quad (17)$$

где

$$K_{10} = 2 \frac{D_s(\tau_s + \tau_v)}{rR_1} \frac{K_1(r/R_1)}{K_0(r/R_1)}, \quad R_1^2 = D_s \tau_s,$$

$$F_{10} = \left(1 + 2f_{10} \frac{D_s(\tau_s + \tau_v)}{rR_1}\right)^{-1},$$

$$f_{10} = \frac{I_1\left(\frac{r}{R_1}\right) K_0\left(\frac{R}{R_1}\right) + I_0\left(\frac{R}{R_1}\right) K_1\left(\frac{r}{R_1}\right)}{I_0\left(\frac{r}{R_1}\right) K_0\left(\frac{R}{R_1}\right) - I_0\left(\frac{R}{R_1}\right) K_0\left(\frac{r}{R_1}\right)},$$

I_0, K_0 — модифицированные функции Бесселя 1-го, 2-го рода нулевого порядка; I_1, K_1 — соответственно первого порядка [6]; величина R_1 имеет смысл длины поверхностной диффузии.

Из выражения (17) можно получить более "грубую" формулу, вполне пригодную для оценочных расчетов. Чтобы сделать последнюю более реалистической, заменим в (17) параметр L (длина поры) на $K_L L$, где K_L — феноменологический коэффициент, учитывающий так называемую "извилистость" пор. Тогда из (17) получим следующее приближенное выражение для суммарного потока Q молекул газа через пористую мембрану площадью S и пористостью ε

$$Q \approx I \varepsilon S \frac{8r}{3LK_L} \left(1 + \frac{3}{4} \left(\frac{R_1}{r}\right)^2\right), \quad L \gg r. \quad (18)$$

Таким образом, мембрана действует как фильтр с коэффициентом пропускания газового потока $Q = IS$, падающего на нее, равным $K_t = (1 + 3/4(R_1/r)^2) 8r\varepsilon / 3LK_L$.

Экспериментальные результаты

Экспериментальную проверку полученного выражения для потока Q мы провели, исследуя стационарную диффузию атомов аргона в вакуум через мембрану из пористого стекла, вклеенную в канал, соединяющий две кюветы, в одной из которых (кювета низкого давления)

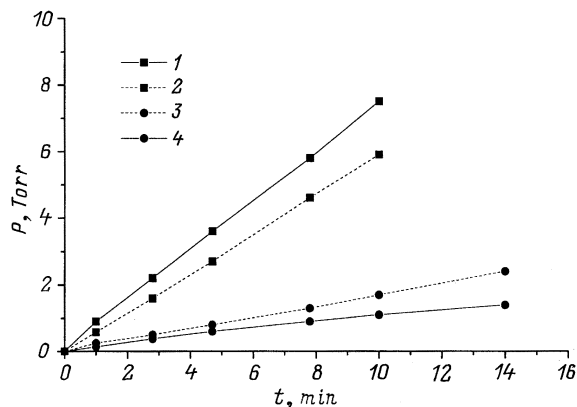


Рис. 2. Зависимости давления на выходе из мембраны (P) от времени. $d = 120 \text{ \AA}$, $K_L = 1$, $\varepsilon = 0.4$. 1, 4 — эксперимент; 2, 3 — теория. $P_0, \text{Торр}$: 1, 2 — 456; 3, 4 — 152.

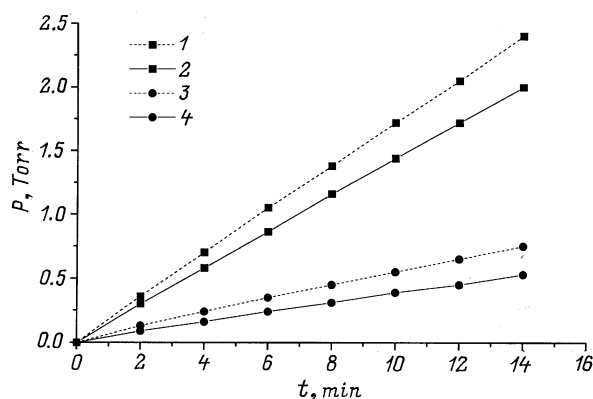


Рис. 3. То же, что на рис. 2, при $d = 67 \text{ \AA}$, $K_L = 2$, $\varepsilon = 0.3$ и тех же значениях P_0 ; 2, 4 — эксперимент; 1, 3 — теория.

давление было значительно ниже, чем в другой (кювета высокого давления). В экспериментах использовались мембраны диаметром 6 и толщиной 2 мм, изготовленные из пластин пористого стекла двух типов со средне-квадратичным диаметром пор ~ 67 ($\varepsilon \sim 0.3$) и $\sim 120 \text{ \AA}$ ($\varepsilon \sim 0.4$).

Режим стационарной диффузии аргона сквозь пористую мембрану мы исследовали при комнатной температуре ($T = 290 \text{ К}$), замеряя давление газа в кювете низкого давления в зависимости от времени при давлении в кювете высокого давления соответственно 152 и 456 Торр. При этом теоретическое значение для давления диффундировавшего аргона в зависимости от времени t определялось по формуле

$$P = \frac{qt}{V} kT, \quad (19)$$

где V — объем кюветы низкого давления.

При расчетах потенциал адсорбции аргона на пористом стекле мы приняли равным [1, с. 131]

$$U \cong 1773 \text{ К} \quad (T = 290 \text{ К}),$$

остальные параметры: $\lambda_0 = 5 \text{ \AA}$, $\alpha = 0.25$, $V \cong 1000 \text{ cm}^3$, $\tau_s^* \approx 10^{-13} \text{ s}$, $K_L = 1$ (для пористого образца второго типа). Результаты расчетов и эксперимента приведены на рис. 2, 3.

Приведенные зависимости указывают на вполне удовлетворительное согласие эксперимента с оценочными расчетами по формуле (18). Предложенная модель может также быть использована для численного моделирования нестационарного режима протекания газа через мембрану с помощью компьютера.

Список литературы

- [1] Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1974. С. 129.
- [2] Карлов Н.В., Орлов А.Н., Петров Ю.Н., Прохоров А.М. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985. Т. 49. № 3. С. 500–505.
- [3] Кравченко В.А., Орлов А.Н., Петров Ю.Н., Прохоров А.М. // Резонансные гетерогенные процессы в лазерном поле. Труды ИОФ АН. М.: Наука, 1988. Т. 11. С. 113–120.
- [4] Woodman F.O. // Surface Sci. 1971. Vol. 26. P. 327–362.
- [5] Владимиров В.С. Уравнения математической физики. М.: Наука, 1981. С. 74.
- [6] Орлов А.Н., Петров Р.П., Петров Ю.Н. // ЖТФ. 1981. Т. 51. Вып. 8. С. 1681–1684.