

В. А. Андриющенко, В. Я. Рудяк

Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет
ул. Ленинградская, 113, Новосибирск, 630008, Россия

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090, Россия

E-mail: valery.rudyak@mail.ru

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДИФФУЗИИ МОЛЕКУЛ ФЛЮИДОВ В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ *

С помощью элементарной кинетической теории построена модель диффузии молекулярных флюидов в пористых средах. На ее основе определена зависимость коэффициентов самодиффузии и диффузии от пористости среды, плотности флюида и отношения размеров частиц пористого скелета и молекул флюида. Проведено сопоставление данных, полученных с помощью кинетической теории и методом молекулярной динамики.

Ключевые слова: кинетическая теория, коэффициент диффузии, поправка Энского, молекулярная динамика, пористая среда.

Введение

На практике достаточно часто приходится сталкиваться с процессами переноса в пористых средах. Важнейшим примером таких процессов является тепломассообмен, организуемый движением гомогенных и гетерогенных флюидов в живых организмах, в почве, фильтрах различного назначения, химических реакторах, углеводородов в коллекторах и т. д. Ключевым процессом переноса является диффузия молекул флюида. Диффузия молекул широко используется на практике для получения информации о структуре порового пространства и его геометрии (см., например, [1]). Однако, несмотря на активное ее изучение в течение нескольких последних десятилетий, все еще остается без ответа ряд принципиальных вопросов. Более того, существую-

щие экспериментальные методы (метод ядерного магнитного резонанса, рассеяние нейтронного излучения, различные методы визуализации) дают весьма ограниченную и часто противоречивую информацию о коэффициентах диффузии. Обусловлено это тем, что при интерпретации экспериментальных данных используются закономерности, полученные для газов и жидкостей в объеме. В этой связи необходимо развитие моделей, изначально рассматривающих диффузию молекул флюида в пористой среде. Центральными методами моделирования диффузии являются различные стохастические методы [2–6]. Это вполне естественно, поскольку сам процесс диффузии является некоторым стохастическим процессом. Вместе с тем законы диффузии молекул, разреженных газов, жидкости, броуновских частиц в общем случае различны. И для то-

* Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 10-01-00074-а) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» Министерства образования и науки РФ (госконтракты П230, 14.740.11.0579).

го, чтобы стохастическое моделирование было адекватным, необходимо эти законы знать. Стохастический подход не позволяет этого сделать непосредственно. В принципе найти такой закон для пористой среды можно посредством систематического молекулярно-динамического моделирования и первые шаги в этом направлении уже сделаны [7; 8]. Вместе с тем возникающие при этом проблемы вполне очевидны. Хотелось бы иметь достаточно простые модели диффузии в пористых средах, которые приводят к аналитическим формулам. Целью данной работы и является построение методами кинетической теории такой простой феноменологической модели диффузии и самодиффузии молекул флюида в пористой среде. Гранулы твердой матрицы и молекулы флюида (флюидов) моделируются системой твердых сфер.

Коэффициент самодиффузии молекулярных флюидов в пористой среде

Пусть пористая среда моделируется системой частиц с радиусом r_p и числовой плотностью n_p . Элементарная кинетическая теория разреженных газов для коэффициента самодиффузии молекул газа дает следующее выражение [9]: $D = Vl/3$, где $l = V/v$ – длина свободного пробега молекул, V – их средняя скорость, а v – средняя частота соударений молекул флюида между собой и с гранулами пористой среды, определяемая так: $v = n_p \sigma_{mp} \bar{V}_{mp} + \tilde{n} \sigma_{mm} \bar{V}_{mm}$, где \tilde{n} – числовая плотность молекул флюида, σ_{mp}, σ_{mm} – соответственно сечения соударений молекул с частицами пористой среды и между собой, а $\bar{V}_{mp}, \bar{V}_{mm}$ – средние скорости молекул относительно частиц и друг друга. Поскольку частицы пористой среды покоятся, это выражение упрощается, и для твердых сфер имеем

$$v = 4\sqrt{2}\tilde{n}\pi r^2 \bar{v} + n_p \pi (r + r_p)^2 \bar{v},$$

где \bar{v} – средняя скорость молекул флюида. Поскольку средняя скорость частиц рассматриваемой смеси в данном случае равна $V = \bar{v}/(1 + n_p/\tilde{n})$, то коэффициент самодиффузии молекул разреженного газа в данной пористой среде имеет вид

$$D/D_0 = \left[1 + (n_p/\tilde{n})(1 + \lambda)^2/4\sqrt{2}\right]^{-1} \times \left[1 + n_p/\tilde{n}\right]^{-2}, \quad (1)$$

где $D_0 = \bar{v}/(12\sqrt{2}n\pi r^2)$ – значение коэффициента самодиффузии молекул разреженного газа в объеме, а $\lambda = r_p/r$. Здесь для флюида используется истинная числовая плотность молекул n .

Чтобы перейти от плотности \tilde{n} к n , необходимо ввести пористость ϕ рассматриваемой среды, т. е. объем пространства свободный от гранул пористой среды, отнесенный к полному объему системы. Число гранул пористой среды N_p равно отношению объема, занимаемого ими, к объему гранулы V_p : $N_p = (1 - \phi)V/V_p$, где V – рассматриваемый объем. Тогда концентрация гранул определяется так: $n_p = 3(1 - \phi)/4\pi r_p^3$.

Истинная плотность молекул флюида фактически определяется параметром Ван-дер-Ваальса $\varepsilon = nd^3$ (с точностью до постоянного множителя этот параметр определяет объемную концентрацию молекул флюида в свободном объеме). Здесь n – отношение числа молекул N_m к объему порового пространства ϕV (свободному объему), d – диаметр молекулы. Легко установить, что фиктивная плотность \tilde{n} , фигурирующая в соотношении (1), связана с параметром Ван-дер-Ваальса соотношением: $\tilde{n} = \varepsilon\phi/8r^3$. Таким образом, выражение (1) можно переписать, вводя указанные физически измеримые параметры,

$$D/D_{0d} = \left[1 + \left(\frac{1 - \phi}{\phi\varepsilon\lambda^3}\right) \frac{3(1 + \lambda)^2}{2\sqrt{2}\pi}\right]^{-1} \times \left[1 + \frac{6}{\pi} \left(\frac{1 - \phi}{\phi\varepsilon\lambda^3}\right)\right]^{-2}. \quad (2)$$

Полученное выражение (1) (или (2)) справедливо, однако, лишь для разреженного газа, в свою очередь и плотность гранул пористой среды также должна быть достаточно малой. Если же пористая среда представляет собой достаточно плотно упакованную совокупность гранул, а газ не является разреженным, формула (1) нуждается в корректировке. Это можно сделать, если, следуя Энскогу, учесть увеличение частоты соударений молекул в плотном газе по сравнению с газом разреженным и эф-

фекты экранирования [9]. Корреляционная функция Энского для однокомпонентного газа имеет вид

$$\chi = (1 - 11\pi nr^3/12) / (1 - 4\pi nr^3/3). \quad (3)$$

Поэтому коэффициент самодиффузии плотного однокомпонентного газа в объеме будет равен $D_{0d} = D_0/\chi$.

Для бинарной смеси частиц поправка Энского требует уточнения. Теперь молекулы газа не могут находиться не только в объеме, занятом другими молекулами газа, но и в объеме, занятом гранулами пористой среды. Следуя Энскогу [9], можно получить коэффициент экранирования частиц компоненты i , частицами компоненты j :

$$\left[1 - n_i S_{ij} / (4\pi r_i^2)\right],$$

где $S_{ij} = 4\pi^2 r_j \int_{r_i}^{r_i+r_j} (2xr_i - x^2 + r_j^2 - r_i^2) x dx$ –

площадь экранирования. Полная поправка на экранирование молекул компоненты i , в приближении независимого экранирования различными компонентами смеси, находится суммированием полученного выражения по всем j . В результате корреляционная функция для частиц сорта i имеет вид

$$\chi_i = \left[1 - \sum_j n_j S_{ij} / (4\pi r_i^2)\right] \left(1 - 4\pi \sum_i n_i r_i^3 / 3\right)^{-1}.$$

Здесь плотности n_j отнесены к полному объему образца. Таким образом, коэффициент самодиффузии молекул флюида в достаточно плотной пористой среде имеет вид

$$D = \frac{V^2}{12\sqrt{2}\pi\tilde{n}r^2\bar{v}[\chi_m + \chi_p(n_p/\tilde{n})(1+\lambda)^2/4\sqrt{2}]}$$

или после нормировки

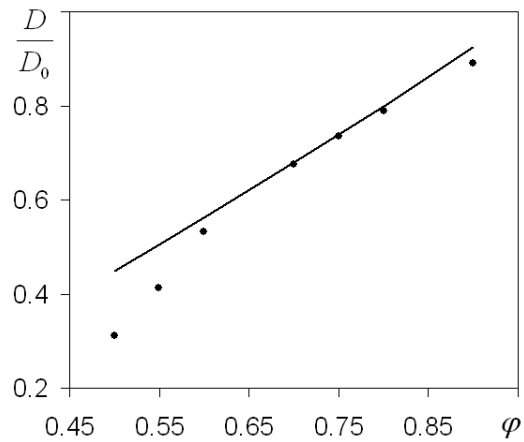
$$\begin{aligned} D/D_{0d} &= \\ &= \left[\chi_m + \chi_p(n_p/\tilde{n})(1+\lambda)^2/4\sqrt{2}\right]^{-1} \times \\ &\times \left[1 + (n_p/\tilde{n})\right]^{-2}. \end{aligned} \quad (4)$$

Вводя снова, как и раньше, пористость среды, находим

$$\begin{aligned} D/D_{0d} &= \\ &= \left[\chi_m + \chi_p\left(\frac{1-\varphi}{\varphi\epsilon\lambda^3}\right)\frac{3(1+\lambda)^2}{2\sqrt{2}\pi}\right]^{-1} \times \\ &\times \left[1 + \frac{6}{\pi}\left(\frac{1-\varphi}{\varphi\epsilon\lambda^3}\right)\right]^{-2}. \end{aligned} \quad (4a)$$

Сопоставление с данными молекулярной динамики

Предсказания, полученные на основе кинетической модели, сопоставлены нами с данными моделирования методом молекулярной динамики (МД) [7; 8]. Моделирование самодиффузии молекул флюида осуществлялось на основе метода МД для потенциала твердых сфер [10]. Пористая матрица задавалась кубической укладкой сфер одинакового радиуса, плотность укладки и размер зерна варьировались. Расчеты проводились в ячейке (поре), на границе которой задавались периодические граничные условия, т. е. фактически моделировалась бесконечная пористая среда. Коэффициент самодиффузии определялся по формуле Грина – Кубо. Сопоставление с данными молекулярной динамики позволило определить область применимости элементарной кинетической теории. На рисунке коэффициент самодиффузии (4а) (непрерывная линия) сопоставлен с МД данными (темные метки). Результаты кинетической теории хорошо согласуются с МД значениями коэффициента самодиффузии молекул флюида в достаточно широком диапазоне значений пористости. Существенные расхождения наблюдаются в области малых значений пористости, но это вполне ожидаемо, поскольку предлагаемая кинетическая теория и не может быть применима в этой области.



Зависимость нормированного коэффициента самодиффузии от пористости при $\epsilon = 0,0707$, $\lambda = 25$

В реальных пористых средах параметр λ всегда много больше единицы. Коэффициент самодиффузии молекул флюида с его ростом также возрастает, и эта зависимость неплохо описывается логарифмической функцией [7; 8]. Элементарная кинетическая теория качественно согласуется с МД моделированием, однако дает более сложную зависимость от λ . При $\lambda \gg 1$ эта зависимость имеет вид

$$\frac{D}{D_{0d}} \sim \chi_m - \chi_p \frac{3(1-\varphi)}{2\sqrt{2}\pi\varphi\epsilon\lambda}.$$

Таким образом, предлагаемая кинетическая модель применима для описания самодиффузии молекулярного флюида в пористой среде вплоть до значений пористости 0,6 (см. рисунок). Однако даже при значении пористости $\varphi = 0,5$ кинетическая модель дает достаточно разумные оценки зависимости коэффициента самодиффузии от плотности флюида и характерных размеров гранул. При этом численное расхождение значения коэффициента самодиффузии (4а) отличается от МД значений не более чем на 30 % в исследованном диапазоне плотностей ($\epsilon \in [0,05; 0,5]$).

Коэффициент взаимной диффузии бинарной смеси в пористой среде

В рамках кинетической модели можно также получить коэффициенты молекулярной диффузии несущей и дисперсной фаз бинарной смеси флюидов в пористой среде. Теперь во флюиде будет присутствовать дисперсная фаза, т. е. дополнительно возникают взаимодействия дисперсных частиц

между собой, с молекулами несущей фазы и гранулами пористой среды. Каждое из этих взаимодействий характеризуется соответствующим сечением рассеяния Ω_{dd} , Ω_{md} , Ω_{dp} , где r_d – радиус дисперсной частицы. В случае теплового равновесия скорости частиц дисперсной фазы и молекул несущей связаны соотношением $M\bar{v}_d = m\bar{v}$, здесь m – масса молекулы несущей фазы, а M – масса дисперсной частицы. Отсюда легко выразить относительные скорости дисперсных частиц через скорость несущих молекул, а именно $V_{dd} = \sqrt{2}\bar{v}_d = \sqrt{2}\mu\bar{v}$, $V_{dp} = \bar{v}_d$ и $V_{md} = \bar{v}\sqrt{1+\mu}$, где $\mu = m/M$. Зная все сечения столкновений, относительные скорости и объемные концентрации частиц, находим частоты столкновений для дисперсных частиц и молекул несущей фазы:

$$\begin{aligned} \nu_d &= 4\sqrt{2}\mu\tilde{n}_d\pi r_d^2\bar{v} + \\ &+ (\sqrt{1+\mu})\tilde{n}\pi(r+r_d)^2\bar{v} + \\ &+ \mu n_p\pi(r_d+r_p)^2\bar{v}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \nu_f &= 4\sqrt{2}\tilde{n}\pi r^2\bar{v} + \\ &+ (\sqrt{1+\mu})\tilde{n}_d\pi(r+r_d)^2\bar{v} + \\ &+ n_p\pi(r+r_p)^2\bar{v}. \end{aligned}$$

Средняя скорость такой смеси будет определяться соотношением

$$V = \bar{v} \left[1 + (\tilde{n}_d/\tilde{n})\mu \right] / \left[1 + (\tilde{n}_d/\tilde{n}) + (n_p/\tilde{n}) \right].$$

Получающиеся в результате коэффициенты диффузии молекул и дисперсных частиц имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{D_{df}}{D_{0df}} &= \frac{(1+\psi)^2 \left[\chi_d\psi\mu\zeta^2 4\sqrt{2} + \chi_m(1+\zeta)^2\sqrt{1+\mu} \right]}{(1+\psi+n_p/\tilde{n})^2 \left[\chi_d\psi\mu\zeta^2 4\sqrt{2} + \chi_m(1+\zeta)^2\sqrt{1+\mu} + \chi_p(n_p/\tilde{n})\mu(\zeta+\lambda)^2 \right]}, \\ \frac{D_{fd}}{D_{0fd}} &= \frac{(1+\psi)^2 \left[\chi_m 4\sqrt{2} + \chi_d\psi\sqrt{1+\mu}(1+\zeta)^2 \right]}{(1+\psi+n_p/\tilde{n})^2 \left[\chi_m 4\sqrt{2} + \chi_d\psi\sqrt{1+\mu}(1+\zeta)^2 + \chi_p(n_p/\tilde{n})(1+\lambda)^2 \right]}, \end{aligned} \quad (5)$$

где D_{0df} , D_{0fd} – коэффициенты взаимной диффузии в объеме (т. е. при $n_p = 0$), $\zeta = r_d/r$, $\psi = \tilde{n}_d/\tilde{n}$, $n_p/\tilde{n} = 6(1-\varphi)/(\pi\varphi\epsilon\lambda^3)$. При выводе формул (5) введены корреляци-

онные функции, определяющие поправки на плотность газов и псевдогаза гранул пористой среды. При этом предполагалось, что концентрация дисперсных частиц мала, так что их экранированием можно было пре-

небрежь. Это, в частности, сделано для того, чтобы можно было получить формулы для коэффициента диффузии наночастиц в пористой среде. Действительно, в этом случае имеем: $\mu \ll 1$, $\zeta > 1$ или даже $\zeta \gg 1$ и $\lambda \geq \zeta$. В результате для наночастиц имеем

$$\frac{D_{fd}}{D_{0,fd}} \cong \frac{(1 + \psi)^2}{(1 + \psi + n_p / \tilde{n})^2} \left[1 - \frac{\chi_p}{\chi_m} \frac{n_p}{\tilde{n}} \left(1 + \frac{r_p}{r_d} \right)^2 \mu \right].$$

Вторая формула (5) сводится в этом случае к следующей:

$$\frac{D_{fd}}{D_{0,fd}} \sim \frac{(1 + \psi)^2}{(1 + \psi + n_p / \tilde{n})^2} \left[1 - \frac{1}{4\sqrt{2}} \frac{\chi_p}{\chi_m} \frac{n_p}{\tilde{n}} \left(1 + \frac{r_p}{r} \right)^2 \right],$$

и позволяет оценить влияние наличия наночастиц на коэффициент самодиффузии молекул.

Заключение

Предложенная в данной работе кинетическая теория дает достаточно простые формулы для описания коэффициентов самодиффузии молекул флюида в пористой среде, а также коэффициентов взаимной диффузии, в том числе и коэффициента диффузии наночастиц, погруженных во флюид. Исходные посылы теории чрезвычайно просты, тем не менее сопоставление с данными молекулярно-динамического моделирования показывает, что полученные результаты вполне разумны. Естественно, предложенная модель имеет свои границы применимости. Прежде всего, флюид не должен быть слишком плотным. С другой стороны, и пористая среда должна иметь достаточно большую пористость.

Можно ли улучшить данную модель, применяя более строгие методы кинетической теории? И да, и нет. Попытка построить строгое кинетическое уравнение для рассматриваемой системы бесперспективна. Нам в принципе не удастся построить кинетическое уравнение для одночастичной функции распределения. Однако методами неравновесной статистической механики [11] вполне можно найти обобщенное выражение для вектора потока числа частиц и соответствующее выражение для коэффициента диффузии. При этом нельзя надеяться

получить сколько-нибудь простые формулы.

Область применимости формул (4) и (5) можно расширить, если воспользоваться рецептом современной кинетической теории газов: использовать вместо введенных корреляционных функций (3) и т. п. равновесные термодинамические функции, вычисленные, например, по давлению, как известная функция Карнахана – Старлинга [12].

Список литературы

1. *Kärger J., Ruthven D. M.* Diffusion in Zeolites and over Microporous Solids. N. Y.: John Wiley & Sons, 1992.
2. *Salamon P., Fernández-García D., Gómez-Hernández J. J.* A Review and Numerical Assessment of the Random Walk Particle Tracking Method // J. Contaminant Hydrology. 2006. Vol. 87. P. 277–305.
3. *Hunter M. W.* Measurement and Simulation of the Nonlocal Dispersion Tensor in Porous Media // The Doctor Thesis. The Victoria University of Wellington, 2010. 246 p.
4. *Asokan B. V., Zabaras N.* A Stochastic Variational Multiscale Method for Diffusion in Heterogeneous Random Media // J. Computational Physics. 2006. Vol. 218. P. 654–676.
5. *Chang Y., Chen S., Lee E.* Prediction of Brownian Particle Deposition in Porous Media Using the Constricted Tube Model // J. Colloid and Interface Science. 2003. Vol. 266. P. 48–59.
6. *Kim I. C., Torquato S.* Diffusion of Finite-Sized Brownian Particles in Porous Media // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 96 (2). P. 1498–1503.
7. *Андрющенко В. А., Рудяк В. Я.* Моделирование самодиффузии молекул флюида в пористых средах // Докл. АН ВШ РФ. 2010. № 2 (15). С. 6–14.
8. *Andryushchenko V. A., Rudyak V. Ya.* Self-Diffusion Coefficient of Molecular Fluid in Porous Media // Defect and Diffusion Forum. 2011. Vol. 312–315. P. 417–422.
9. *Чепмен С., Каулинг Е.* Математическая теория неоднородных газов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 510 с.
10. *Рудяк В. Я., Белкин А. А., Иванов Д. А., Егоров В. В.* Моделирование процессов переноса методом молекулярной динамики. I. Коэффициент самодиффузии // ТВТ. 2008. Т. 46, № 1. С. 35–44.

11. Рудяк В. Я. Статистическая аэрогидромеханика гомогенных и гетерогенных сред. Т. 2: Гидроаэромеханика. Новосибирск: НГАСУ, 2004. 460 с.

12. Mansoori G. A., Carnahan N. F., Starling K. E., Leland T. W., Jr. Equilibrium Thermodynamics Properties of the Mixture of Hard

Spheres // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 54. P. 1523–1525.

Материал поступил в редколлегию 12.07.2011

V. A. Andryushchenko, V. Ya. Rudyak

KINETIC MODEL OF FLUIDS MOLECULES DIFFUSION IN POROUS MEDIA

Model of molecular fluids diffusion in porous media develop on the base of elementary kinetic theory. The dependence of self-diffusion and diffusion coefficients from pore sizes, porosity, and fluid density has been obtained. The predictions of created model have been compared with molecular dynamics modeling data.

Keywords: kinetic theory, diffusion coefficient, Enskog correction, molecular dynamics, porous media.