

МОДЕЛЮВАННЯ ДИФУЗІЇ ДОМІШКОВОЇ РЕЧОВИНИ У ПОРИСТОМУ ТІЛІ З ВИПАДКОВИМИ СФЕРИЧНИМИ ПОРАМИ ПРИ СУМІРНИХ ОБ'ЄМНИХ ЧАСТКАХ ФАЗ

Запропоновано математичну модель дифузії домішкової речовини у пористому тілі зі сферичними випадково розташованими порами різних радіусів. Скелет тіла моделюється щільно упакованими кулями різних радіусів з можливістю введення декількох ефективних діаметрів. Отримано диференціальне рівняння масоперенесення для тіла в цілому, яке враховує стрибки шуканої функції і її похідної на випадкових границях розділу фаз. Побудовано нове еквівалентне одержаній крайовій задачі інтегро-диференціальне рівняння, розв'язок якого знайдено у вигляді ряду Неймана. Проведено кількісне дослідження процесу масоперенесення домішкової речовини у пористому шарі за умови рівномірного розподілу фаз. Показано, що чим більша частка пористих включень у тілі, тим меншим є значення усередненої концентрації мігруючої речовини.

Ключові слова: дифузія, пористе тіло, сферична пора, випадкова структура, щільна упаковка, ряд Неймана.

Дослідження функціональних параметрів композитних матеріалів базуються, як правило, на моделюванні процесів перенесення маси, які у них відбуваються. При цьому багатофазний композиційний матеріал розглядають як тіло, що складається з макроскопічної кількості структурних елементів, характерні розміри яких нехтовно малі порівняно з розмірами тіла, проте значно більші від молекулярних розмірів [8–10, 16]. Такого типу матеріали істотно відрізняються від сплавів і хімічних сполук, для яких структурні елементи мають розміри порядку молекул або міжатомних відстаней.

Водночас на практиці часто виникає необхідність вивчення процесів масоперенесення у багатофазних багатокомпонентних середовищах, у яких певні елементи фаз мають розміри, сумірні з розмірами самого тіла. У таких випадках, як правило, відомими є фізико-хімічні властивості включень, їх об'ємна частка, але відсутня інформація про точну геометричну конфігурацію структури та місце розташування включень у ній. Внаслідок цього не можуть бути застосовані підходи і методи, розвинуті для опису процесів перенесення у сумішах і дрібнодисперсних тілах.

Моделюючи фізичні процеси у пористих тілах, наприклад ґрунтах, можемо розглядати середовища як двофазні, що складаються зі скелету і порового простору, який, у свою чергу, складається з однозв'язних елементів певної домінуючої форми – куль, циліндрів тощо [5]. При цьому в реальних пористих середовищах розміри неоднорідностей (розміри пор або зерен) розподілені випадковим чином, причому можлива ситуація, коли густина розподілу пор за радіусами має декілька максимумів [10].

Дослідження, проведені у праці [14], присвячено вивченню процесів перенесення в комп'ютерно згенерованому середовищі, заповненому випадково розміщеними кулями. Для опису перенесення маси у ділянках порожнин між кулями використано решітки Больцмана та методи випадкового блукання для відслідковування руху частинок, при цьому симуляцію періодичного та обмеженого ущільнення твердих непроникних кульок здійснено за алгоритмами на основі методів Монте-Карло та Джодрі – Торі [12]. У роботі [4] запропоновано методику розрахунку структури насипної упаковки полі-

* zalznuchna6@gmail.com

дисперсних сферичних частинок із заданою функцією розподілу за розмірами частинок, зокрема, отримано залежність пористості упаковки для різних розмірів частинок. У праці [2] показано можливість чисельного моделювання випадкової тривимірної упаковки полідисперсної сукупності частинок, яку використовують у задачах фільтрації суспензій, при цьому математичну модель сформульовано у термінах дискретних елементів.

У праці [8] запропоновано підхід до математичного опису процесів масоперенесення у двофазних випадково неоднорідних тілах у тривимірних постановках за теорією бінарних систем. При цьому у явному вигляді задано контактні умови рівності хімічних потенціалів і потоків маси на границях контакту областей, а розв'язки крайових задач одержано у вигляді інтегрального ряду Неймана. З використанням такого підходу у цій роботі дослідимо дифузію домішкової речовини у пористому шарі у випадку сумірних об'ємних часток фаз при дії постійного джерела маси на поверхні.

1. Постановка задачі. Дослідимо міграцію домішкових частинок у сильно пористому тілі [15], яке моделюємо як двофазний випадково неоднорідний шар товщини z_0 із великим числом кульових включень (рис. 1). Вважаємо, що об'ємна частка жодної з фаз не є домінуючою, тобто в середовищі не можна виділити базову фазу. При цьому розглядаємо випадок рівномірного розподілу фаз в області тіла і приймаємо, що дифузійні характеристики є сталими в межах кожної з фаз. Також вважаємо, що пори повністю знаходяться в області тіла, відповідно на його зовнішніх поверхнях знаходиться тільки одна з фаз – скелет.

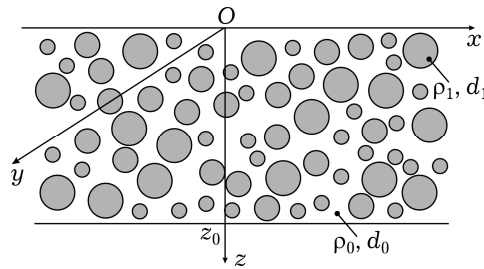


Рис. 1. Одна з можливих реалізацій структури пористого тіла при сумірних об'ємних частках фаз.

Процес масоперенесення домішкової речовини у такому тілі описується рівняннями дифузії для кожної фази k :

$$\rho_k \frac{\partial c_k(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = d_k \left[\frac{\partial^2 c_k(\mathbf{r}, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_k(\mathbf{r}, t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_k(\mathbf{r}, t)}{\partial z^2} \right],$$

$$\mathbf{r} \in (V^{(k)}), \quad t \in [0, \tau], \quad \tau < \infty, \quad k = 0, 1, \quad (1)$$

де $\mathbf{r} = (x, y, z)$ – радіус-вектор біжучої точки, $c_k(\mathbf{r}, t)$ – концентрація домішкової речовини у k -й фазі, ρ_k – густина k -ї фази, d_k – кінетичний коефіцієнт переносу мігруючої речовини у k -й фазі. Зазначимо, що тут $k = 0$ відповідає матеріалу скелету: $c_0(\mathbf{r}, t) = c_{\text{skel}}(\mathbf{r}, t)$, а $k = 1$ – його пористій компоненті: $c_1(\mathbf{r}, t) = c_{\text{pore}}(\mathbf{r}, t)$.

Нехай у початковий момент часу відсутня домішкова речовина в тілі:

$$c_{\text{skel}}(\mathbf{r}, t)|_{t=0} = c_{\text{pore}}(\mathbf{r}, t)|_{t=0} = 0, \quad (2)$$

на верхній границі тіла $z = 0$ підтримується стале значення концентрації домішкової речовини c_* , а на нижній границі $z = z_0$ вона дорівнює нулеві:

$$c_{\text{skel}}(\mathbf{r}, t)|_{z=0} = c_* \equiv \text{const}, \quad c_{\text{skel}}(\mathbf{r}, t)|_{z=z_0} = 0,$$

$$c_k(\mathbf{r}, t)|_{x,y \rightarrow \pm \infty} \leq K < \infty, \quad k = 0, 1. \quad (3)$$

Приймаємо умови неідеального контакту [1, 8] для концентрації мігруючої речовини на границях скелет – пора:

$$\alpha_0 c_{\text{skel}}(\mathbf{r}, t)|_{\mathbf{r} \in \Gamma_{-0}} = \alpha_1 c_{\text{pore}}(\mathbf{r}, t)|_{\mathbf{r} \in \Gamma_{+0}}, \quad (4)$$

$$\rho_0 d_0 \nabla c_{\text{skel}}(\mathbf{r}, t)|_{\mathbf{r} \in \Gamma_{-0}} = \rho_1 d_1 \nabla c_{\text{pore}}(\mathbf{r}, t)|_{\mathbf{r} \in \Gamma_{+0}} \quad (5)$$

і пора – скелет:

$$\alpha_1 c_{\text{pore}}(\mathbf{r}, t)|_{\mathbf{r} \in \Gamma_{-0}} = \alpha_0 c_{\text{skel}}(\mathbf{r}, t)|_{\mathbf{r} \in \Gamma_{+0}}, \quad (6)$$

$$\rho_1 d_1 \nabla c_{\text{pore}}(\mathbf{r}, t)|_{\mathbf{r} \in \Gamma_{-0}} = \rho_0 d_0 \nabla c_{\text{skel}}(\mathbf{r}, t)|_{\mathbf{r} \in \Gamma_{+0}}, \quad (7)$$

де $\alpha_k = A\gamma_k$, γ_k – коефіцієнт активності, $k = 0, 1$, Γ – границя фаз.

Зазначимо, що у цьому випадку стрибки концентрації (4), (6) та її градієнта (5), (7) також є однаковими за величиною і відрізняються знаком.

Змоделюємо скелет тіла щільною упаковкою з куль m різних радіусів R_j , $j = 1, \dots, m$, при цьому виділяємо також $N - m - 1$ характерних радіусів пор R_j , $j = m + 1, \dots, N$, де N – сумарна кількість усіх характерних радіусів куль як пор, так і тих куль, що заповнюють скелет (рис. 2). Припускаємо, що дві кулі пор можуть знаходитись як завгодно близько, але при цьому між ними залишатиметься мінімальна кількість речовини скелету, тобто сферичні включення, що моделюють пори, не можуть перетинатись. Куля, що належить скелету, може контактувати з іншими кулями скелету і/або з кулями пор, причому різних радіусів. Для спрощення приймаємо, що кулі усіх радіусів $j = 1, \dots, N$ як скелету, так і пор, розподілені в об'ємі за рівномірним розподілом. Розглядатимемо кулі різних (проте характерних) розмірів як різні фази.

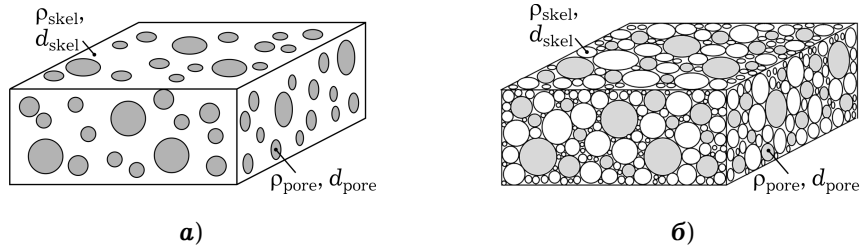


Рис. 2. Моделювання елемента пористого тіла щільною упаковкою куль.

Вважаємо, що для двофазного тіла індекси $j = 1, \dots, m$ відповідають скелету середовища ($k = 0$), а індекси $j = m + 1, \dots, N$ використано для позначення пористих включень ($k = 1$), тому можемо записати

$$d_{\text{skel}} = d_1 = \dots = d_m, \quad \rho_{\text{skel}} = \rho_1 = \dots = \rho_m, \quad (8)$$

$$d_{\text{pore}} = d_{m+1} = \dots = d_N, \quad \rho_{\text{pore}} = \rho_{m+1} = \dots = \rho_N. \quad (9)$$

Нехай однозв'язну область $(V_i^{(j)})$ займає i -та куля j -ї фази ($i = 1, \dots, n_j$, $j = 1, \dots, N$, n_j – кількість куль j -ї фази). Тоді

$$\bigcup_{i=1}^{n_j} V_i^{(j)} = V_j, \quad \bigcup_{j=1}^N V_j = V,$$

де V – об'єм всього тіла.

Зазначимо, що на границях куль, що моделюють скелет тіла

($j = 1, \dots, m$) і не контактують з кулями пор, стрибків концентрації і її похідної немає:

$$\begin{aligned} \alpha_0 c_i(\mathbf{r}, t)|_{\mathbf{r} \in \Gamma_{-0}} &= \alpha_0 c_{i+1}(\mathbf{r}, t)|_{\mathbf{r} \in \Gamma_{+0}}, & i = 1, \dots, m-1, \\ \rho_0 d_0 \nabla c_i(\mathbf{r}, t)|_{\mathbf{r} \in \Gamma_{-0}} &= \rho_0 d_0 \nabla c_{i+1}(\mathbf{r}, t)|_{\mathbf{r} \in \Gamma_{+0}}, & i = 1, \dots, m-1, \end{aligned}$$

звідки

$$\begin{aligned} c_i(\mathbf{r}, t)|_{\mathbf{r} \in \Gamma_{-0}} &= c_{i+1}(\mathbf{r}, t)|_{\mathbf{r} \in \Gamma_{+0}}, \\ \nabla c_i(\mathbf{r}, t)|_{\mathbf{r} \in \Gamma_{-0}} &= \nabla c_{i+1}(\mathbf{r}, t)|_{\mathbf{r} \in \Gamma_{+0}}, & i = 1, \dots, m-1. \end{aligned}$$

Аналогічно для куль, які відповідають пористим включенням ($j = m+1, \dots, N$) і контактують тільки між собою, маємо

$$\begin{aligned} c_j(\mathbf{r}, t)|_{\mathbf{r} \in \Gamma_{-0}} &= c_{j+1}(\mathbf{r}, t)|_{\mathbf{r} \in \Gamma_{+0}}, \\ \nabla c_j(\mathbf{r}, t)|_{\mathbf{r} \in \Gamma_{-0}} &= \nabla c_{j+1}(\mathbf{r}, t)|_{\mathbf{r} \in \Gamma_{+0}}, & j = m+1, \dots, N-1. \end{aligned}$$

Тоді контактні умови (4)–(7) можемо записати у загальному вигляді

$$\alpha_\ell c_\ell(\mathbf{r}, t)|_{\mathbf{r} \in \Gamma_{p-0}} = \alpha_p c_p(\mathbf{r}, t)|_{\mathbf{r} \in \Gamma_{p+0}}, \quad (10)$$

$$\rho_\ell d_\ell \nabla c_\ell(\mathbf{r}, t)|_{\mathbf{r} \in \Gamma_{p-0}} = \rho_p d_p \nabla c_p(\mathbf{r}, t)|_{\mathbf{r} \in \Gamma_{p+0}}, \quad (11)$$

$$\alpha_p c_p(\mathbf{r}, t)|_{\mathbf{r} \in \Gamma_{p-0}} = \alpha_\ell c_\ell(\mathbf{r}, t)|_{\mathbf{r} \in \Gamma_{p+0}}, \quad (12)$$

$$\rho_p d_p \nabla c_p(\mathbf{r}, t)|_{\mathbf{r} \in \Gamma_{p-0}} = \rho_\ell d_\ell \nabla c_\ell(\mathbf{r}, t)|_{\mathbf{r} \in \Gamma_{p+0}}. \quad (13)$$

Тут $\ell = 1, \dots, m$, $p = m+1, \dots, N$, Γ_p – границя пори радіуса R_p .

2. Рівняння дифузії для усього тіла. Зведемо контактну задачу дифузії (1), (10)–(13) до рівняння масоперенесення для тіла в цілому. Розглянемо випадкову функцію просторової координати $c(\mathbf{r}, t)$, яка описує концентрацію в усьому тілі:

$$c(\mathbf{r}, t) = c_j(\mathbf{r}, t), \quad \mathbf{r} \in (V_j), \quad j = 1, \dots, N,$$

$$c(\mathbf{r}, t) - \text{умови (10)–(13), якщо } \mathbf{r} \in \Gamma_p, \quad p = m+1, \dots, N.$$

Коефіцієнти дифузії $d(\mathbf{r})$ і густини $\rho(\mathbf{r})$ можемо подати у вигляді

$$d(\mathbf{r}) = \begin{cases} d_j, & \mathbf{r} \in (V_j), \\ 0, & \mathbf{r} \notin (V_j), \end{cases} \quad \rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \rho_j, & \mathbf{r} \in (V_j), \\ 0, & \mathbf{r} \notin (V_j), \end{cases} \quad j = 1, \dots, N.$$

Використовуючи функцію структури $\eta_{ij}(\mathbf{r})$ [6] для $j = 1, \dots, N$ можемо записати характеристики середовища як

$$d(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{n_j} d_j \eta_{ij}(\mathbf{r}), \quad \rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{n_j} \rho_j \eta_{ij}(\mathbf{r}), \quad \mathbf{r} \in V. \quad (14)$$

Для тіла в цілому виконується рівняння балансу маси, тому, використовуючи вираз для дифузійного потоку домішкової речовини [3], можемо подати рівняння масоперенесення для тіла в цілому у вигляді

$$\rho(\mathbf{r}) \frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla d(\mathbf{r}) \nabla c(\mathbf{r}, t) + d(\mathbf{r}) \Delta c(\mathbf{r}, t). \quad (15)$$

Врахуємо, що функція $c(\mathbf{r}, t)$ має розриви 1-го роду (умови (4) і (6)), тоді

$$\nabla c(\mathbf{r}, t) = \{\nabla c(\mathbf{r}, t)\} + [c(\mathbf{r}, t)]_{\Gamma_p} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\Gamma_p}), \quad (16)$$

де \mathbf{r}_{Γ_p} – радіус-вектор точок границі Γ_p , $\{f\}$ – області неперервності функції f , $[f]_{\Gamma_p}$ – стрибок функції f на границі Γ_p , $p = m+1, \dots, N$; δ – дельта-функція Дірака.

Аналогічно знаходимо величину $\Delta c(\mathbf{r}, t)$:

$$\Delta c(\mathbf{r}, t) = \{\Delta c(\mathbf{r}, t)\} + [\nabla c(\mathbf{r}, t)]_{\Gamma_p} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\Gamma_p}) + [c(\mathbf{r}, t)]_{\Gamma_p} \nabla \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\Gamma_p}). \quad (17)$$

Коефіцієнт $d(\mathbf{r})$ (див. (14)) є кусково-сталою функцією і на границях контакту має розриви 1-го роду. Тоді, враховуючи що коефіцієнти задачі є сталими в межах кожної з фаз, одержимо

$$\nabla d(\mathbf{r}) = [d(\mathbf{r})]_{\Gamma_p} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\Gamma_p}). \quad (18)$$

Підставивши співвідношення (16), (17) і (18) у вираз (15), рівняння дифузії для тіла в цілому можемо подати як

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = & \{d(\mathbf{r})\} \{\Delta c(\mathbf{r}, t)\} + [d(\mathbf{r})]_{\Gamma_p} [\nabla c(\mathbf{r}, t)]_{\Gamma_p} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\Gamma_p}) + [d(\mathbf{r})]_{\Gamma_p} \times \\ & \times [c(\mathbf{r}, t)]_{\Gamma_p} \nabla \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\Gamma_p}) + [d(\mathbf{r})]_{\Gamma_p} [c(\mathbf{r}, t)]_{\Gamma_p} \delta^2(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\Gamma_p}). \end{aligned} \quad (19)$$

Тут $p = m + 1, \dots, N$.

Рівняння (19) з використанням умови суцільності тіла та подання коефіцієнтів задачі (14) представимо в операторній формі

$$L(\mathbf{r}, t)c(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{n_j} L_{ij}(\mathbf{r}, t)c(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (20)$$

де в загальному випадку

$$\begin{aligned} L_{ij}(\mathbf{r}, t) = & \rho_j \eta_{ij}(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial t} - d_j \eta_{ij}(\mathbf{r}) \Delta - \frac{1}{2} [d(\mathbf{r})]_{\Gamma_{ij}} [\nabla \dots]_{\Gamma_{ij}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\Gamma_{ij}}) - \\ & - \frac{1}{2} [d(\mathbf{r})]_{\Gamma_{ij}} [\dots]_{\Gamma_{ij}} \nabla \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\Gamma_{ij}}) - \frac{1}{2} [d(\mathbf{r})]_{\Gamma_{ij}} [\dots]_{\Gamma_{ij}} \delta^2(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\Gamma_{ij}}). \end{aligned} \quad (21)$$

У рівнянні (20) додамо і віднімемо детермінований оператор $L_a(\mathbf{r}, t)$:

$$L_a(\mathbf{r}, t) = L_a(z, t) = \rho_a \frac{\partial}{\partial t} - d_a \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \quad (22)$$

коефіцієнти ρ_a , d_a якого є усередненими за об'ємом тіла величинами:

$$\rho_a = \sum_{j=1}^N v_j \rho_j, \quad d_a = \sum_{j=1}^N v_j d_j. \quad \text{Тут } v_j - \text{об'ємна частка куль радіуса } R_j \text{ і}$$

враховано симетрію по осях x та y в однорідній крайовій задачі.

Тоді з урахуванням умови суцільності тіла для рівняння (20) одержимо

$$L_a(\mathbf{r}, t)c(\mathbf{r}, t) = L_s^a(\mathbf{r}, t)c(\mathbf{r}, t), \quad (23)$$

де оператор L_s^a має вигляд

$$\begin{aligned} L_s^a(\mathbf{r}, t) = & \sum_{j=1}^N (\rho_a - \rho_j) \sum_{i=1}^{n_j} \eta_{ij}(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial t} - \sum_{j=1}^N (d_a - d_j) \sum_{i=1}^{n_j} \eta_{ij}(\mathbf{r}) \Delta + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{n_j} [d(\mathbf{r})]_{\Gamma_{ij}} [\nabla \dots]_{\Gamma_{ij}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\Gamma_{ij}}) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{n_j} [d(\mathbf{r})]_{\Gamma_{ij}} [\dots]_{\Gamma_{ij}} \nabla \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\Gamma_{ij}}) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{n_j} [d(\mathbf{r})]_{\Gamma_{ij}} [\dots]_{\Gamma_{ij}} \delta^2(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\Gamma_{ij}}). \end{aligned} \quad (24)$$

3. Еквівалентне інтегро-диференціальне рівняння. Праву частину рівняння (23) вважаємо джерелом. Тоді розв'язок задачі (23), (2), (3), (10)–(13) запишемо у вигляді суми розв'язку однорідної задачі та згортки функції Гріна з джерелом:

$$c(\mathbf{r}, t) = c_a(\mathbf{r}, t) + \int_0^t \iiint_V G_a(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') L_s^a(\mathbf{r}', t') c(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' dt'. \quad (25)$$

Тут $c_a(\mathbf{r}, t)$ – розв'язок однорідного рівняння з оператором (22) з крайовими умовами (2), (3) (див. [13]):

$$c_a(z, t) = c_* \left[1 - \frac{z}{z_0} - \frac{2}{z_0} \sum_{q=1}^{\infty} \frac{1}{y_q} e^{-d_a y_q^2 t / \rho_a} \sin(y_q z) \right], \quad (26)$$

$G_a(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t')$ – детермінована функція Гріна задачі (23), (2), (3):

$$G_a(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') = \frac{\pi \theta(t - t')}{2z_0 d_a (t - t')} e^{-\frac{\rho_a}{4d_a} \left(\frac{(x-x')^2 + (y-y')^2}{t-t'} \right)} \times \\ \times \sum_{s=1}^{\infty} e^{-(y_s^2 (t-t')) d_a / \rho_a} \sin(y_s z) \sin(y_s z'), \quad (27)$$

де $y_q = \frac{q\pi}{z_0}$, $y_s = y_q|_{q=s}$, $\theta(t)$ – ступінчаста функція Гевісайда [7].

Рівняння (25) є інтегро-диференціальним рівнянням, еквівалентним вихідній контактній-крайовій задачі. Його розв'язок шукаємо шляхом ітерування у вигляді нескінченного інтегрального ряду Неймана [6, 9], приймаючи за нульове наближення розв'язок (26) однорідної задачі дифузії з усередненими характеристиками. Тоді одержимо

$$c(\mathbf{r}, t) = c_a(z, t) + \int_0^t \iiint_V G_a(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') L_s^a(\mathbf{r}, t') c_a(z', t') d\mathbf{r}' dt' + \\ + \int_0^t \iiint_V G_a(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') L_s^a(\mathbf{r}', t') \int_0^{t'} \iiint_V G_a(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', t', t'') \times \\ \times L_s^a(\mathbf{r}'', t'') c_a(z'', t'') d\mathbf{r}'' dt'' d\mathbf{r}' dt' + \\ + \int_0^t \iiint_V G_a(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') L_s^a(\mathbf{r}', t') \int_0^{t'} \iiint_V G_a(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', t', t'') L_s^a(\mathbf{r}'', t'') \times \\ \times \int_0^{t''} \iiint_V G_a(\mathbf{r}'', \mathbf{r}''', t'', t''') L_s^a(\mathbf{r}''', t''') \times \\ \times c_a(z''', t''') d\mathbf{r}''' dt''' d\mathbf{r}'' dt'' d\mathbf{r}' dt' + \dots \quad (28)$$

Перший доданок $c_a(\mathbf{r}, t)$ інтегрального ряду (28) описує поле концентрації домішкової речовини у шарі з усередненими параметрами, другий член ряду Неймана відповідає збуренням, що виникають, якщо у таке тіло почергово поміщати включення сорту j і т. д.

4. Усереднення за ансамблем конфігурацій фаз. Проведемо усереднення поля концентрації за ансамблем конфігурацій фаз. Для цього обмежимося двома першими членами ряду Неймана (28). Оскільки функція $c_a(z', t')$ і її похідна не мають розривів, то, враховуючи вигляд оператора L_s^a , одержимо

$$c(\mathbf{r}, t) \approx c_a(z, t) + \int_0^t \iiint_V G_a(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{n_j} \left[(\rho_a - \rho_j) \frac{\partial c_a(z', t')}{\partial t'} - (d_a - d_j) \frac{\partial^2 c_a(z', t')}{\partial z'^2} \right] \eta_{ij}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' dt'. \quad (29)$$

Усереднимо вираз (29) за ансамблем конфігурацій фаз із рівномірною функцією розподілу. Зазначимо, що $\langle c_a(z, t) \rangle_{\text{conf}} = c_a(z, t)$.

Нехай випадковою величиною є радіус-вектор центра кулі \mathbf{r}_{ij} . Тоді

$$\eta_{ij}(\mathbf{r}') = \begin{cases} 1, & \mathbf{r}' \in (V_i^{(j)}), \\ 0, & \mathbf{r}' \notin (V_i^{(j)}), \end{cases} = \begin{cases} 1, & |\mathbf{r}' - \mathbf{r}_{ij}| \in [0, R_j], \\ 0, & |\mathbf{r}' - \mathbf{r}_{ij}| \notin [0, R_j], \end{cases} = \eta_{ij}(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_{ij}|). \quad (30)$$

Оскільки від радіус-векторів центрів куль залежить тільки функція η_{ij} , а також враховуючи те, що густина функції рівномірного розподілу дорівнює $1/V$, другий доданок у (29) можемо подати як:

$$\langle I \rangle_{\text{conf}} = \int_0^t \iiint_V G_a(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{n_j} \left[(\rho_a - \rho_j) \frac{\partial c_a(z', t')}{\partial t'} - (d_a - d_j) \frac{\partial^2 c_a(z', t')}{\partial z'^2} \right] \iiint_V \eta_{ij}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}_{ij} d\mathbf{r}' dt'. \quad (31)$$

Приймаючи, що всі пори повністю знаходяться в області тіла, а також здійснивши перехід до сферичної системи координат (рис. 3), внутрішній інтеграл у (31) набуде вигляду

$$\bar{I} = \begin{cases} \frac{4\pi}{3V} (z' - R_j)^3, & z' < 2R_j, \\ \frac{4\pi}{3V} R_j^3, & z' \geq 2R_j. \end{cases} \quad (32)$$

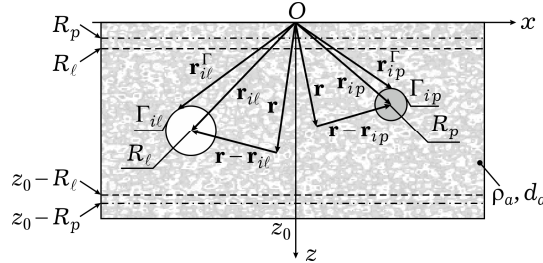


Рис. 3. Перехід до сферичної системи координат ($\ell = 1, \dots, m$, $p = m + 1, \dots, N$).

Враховуючи вираз (32), а також рівність $\frac{4}{3} \frac{n_j \pi}{V} = \frac{4n_j \pi R_j^3}{3V R_j^3} = \frac{v_j}{R_j^3}$, для

співвідношення (31) одержимо

$$\langle I \rangle_{\text{conf}} = \sum_{j=1}^N v_j \int_0^t \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_0^{2R_j} \left(\frac{z'}{R_j} - 1 \right)^3 G_a \left[(\rho_a - \rho_j) \frac{\partial c_a}{\partial t'} - (d_a - d_j) \frac{\partial^2 c_a}{\partial z'^2} \right] dz' + \int_{2R_j}^{z_0} G \left[(\rho_a - \rho_j) \frac{\partial c_a}{\partial t'} - (d_a - d_a) \frac{\partial^2 c_a}{\partial z'^2} \right] dz' \right] dy' dx' dt'. \quad (33)$$

Отже, для усередненого за ансамблем конфігурацій фаз поля концентрації мігруючої речовини остаточно одержимо

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{c}(\mathbf{r}, t) \rangle_{\text{conf}} &= c_a(z, t) + \\
&+ \sum_{j=1}^N v_j \int_0^t \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_0^{2R_j} \left(\frac{z'}{R_j} - 1 \right)^3 G_a \left[(\rho_a - \rho_j) \frac{\partial c_a}{\partial t'} - (d_a - d_j) \frac{\partial^2 c_a}{\partial z'^2} \right] dz' + \right. \\
&\left. + \int_{2R_j}^{z_0} G_a \left[(\rho_a - \rho_j) \frac{\partial c_a}{\partial t'} - (d_a - d_a) \frac{\partial^2 c_a}{\partial z'^2} \right] dz' \right] dy' dx' dt'. \quad (34)
\end{aligned}$$

Підставляючи вирази (27) для функції Гріна $G_a(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t')$ і концентрації речовини в однорідному півпросторі (26) з усередненими характеристиками $c_a(\mathbf{r}, t)$ у формулу (34), отримуємо

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{c}(\mathbf{r}, t) \rangle_{\text{conf}} &\approx c_0(z, t) + \sum_{j=1}^N \frac{2c_* v_j \pi^2 K_{dp}^j}{\rho_a z_0^2} \sum_{s=1}^{\infty} \sin(y_s z) \left(A_s^j e^{-d_a y_s^2 t / \rho_a} + \right. \\
&\left. + \sum_{q=1, q \neq s}^{\infty} A_{sq}^j \left[e^{-d_a y_s^2 t / \rho_a} - e^{-d_a y_q^2 t / \rho_a} \right] \right), \quad (35)
\end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned}
K_{dp}^j &= d_j - d_a \frac{\rho_j}{\rho_a}, \\
A_s^j &= y_s \left[z_0 - 2R_j - B_c^j(2y_s) + \frac{\sin(4y_s R_j)}{2y_s} \right], \\
A_{sq}^j &= \frac{y_q \rho_a}{d_a (y_q^2 - y_s^2)} \left[B_c^j(y_{sq}^-) - B_c^j(y_{sq}^+) - \frac{\sin(2R_j y_{sq}^-)}{y_{sq}^-} + \frac{\sin(2R_j y_{sq}^+)}{y_{sq}^+} \right], \\
B_c^j(\omega) &= \frac{1}{R_j^3} \left[\frac{3}{\omega^2} \left(R_j^2 - \frac{2}{\omega^2} \right) [\cos(2R_j \omega) - 1] + \frac{R_j}{\omega} \left(R_j^2 - \frac{6}{\omega^2} \right) \sin(2R_j \omega) \right], \\
y_{sq}^{\pm} &= y_s \pm y_q.
\end{aligned}$$

Співвідношення (35) є розрахунковою формулою для усередненого за ансамблем конфігурацій фаз з рівномірною функцією розподілу поля концентрації у пористому тілі при сумірних об'ємних частках фаз.

5. Числовий аналіз дифузії у пористому тілі. Проведено кількісне дослідження масоперенесення домішкової речовини у пористому тілі за умови сумірних об'ємних часток фаз. Обчислення виконано за розрахунковою формулою (35), у якій точність обчислення рядів за s становить 10^{-7} , а за q – 10^{-9} .

На рис. 4а наведено розподіли концентрації домішкової речовини в пористому тілі для різних значень часу $\tau = 0.3, 0.35, 0.4, 0.5, 0.8$. Штрихові криві 1'–5' побудовано для однорідного тіла з усередненими по об'єму тіла характеристиками, суцільні криві 1''–5'' відповідають функціям концентрації домішки для усередненої за ансамблем конфігурацій фаз, обчисленим за формулою (35). Обчислення виконано для випадку $N = 5$, а $m = 3$, тобто є 3 типи куль різного радіуса для моделювання упаковки скелету та 2 типи куль різного радіуса для опису пористих включень. Вважаємо, що $R_1 = 0.01$ ($v_1 = 0.2$), $R_2 = 0.001$ ($v_2 = 0.3$), $R_3 = 0.0001$ ($v_3 = 0.1$), $R_4 = 0.001$ ($v_4 = 0.3$)

та $R_5 = 0.0001$ ($v_5 = 0.1$). Коефіцієнти дифузії домішкової речовини у скелеті вибрали $d_1 = d_2 = d_3 = 0.01$, а у порах $d_4 = d_5 = 1.5$, густини відповідних фаз $\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 = 1.2$ та $\rho_4 = \rho_5 = 0.5$. Тоді усереднені по об'єму тіла характеристики становлять $d_a = 0.606$, $\rho_a = 0.92$.

Рис. 4б показує поведінку функції $\langle c(\zeta, \tau) \rangle / c_*$ у моменти безрозмірного часу $\tau = 0.11, 0.13, 0.15, 0.2$ (криві 1–4) при значеннях коефіцієнтів дифузії $d_1 = d_2 = d_3 = 5$ і $d_4 = d_5 = 0.05$. Тут $d_a = 3.02$, $\rho_a = 0.92$.

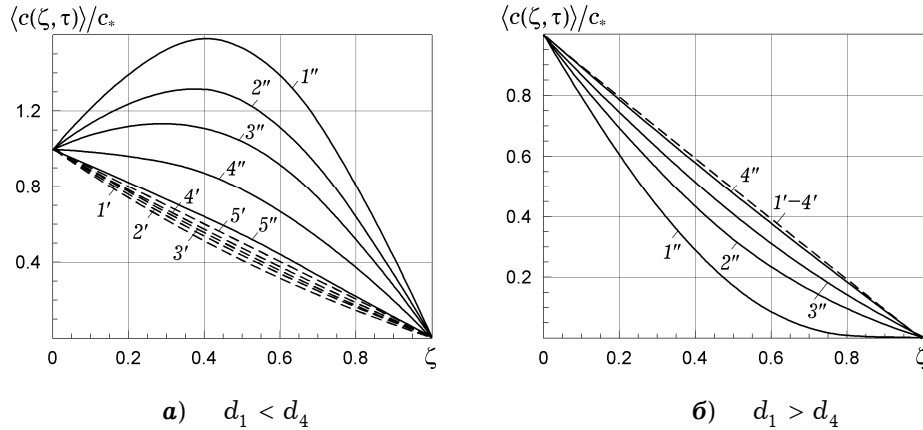


Рис. 4. Розподіли концентрації домішкової речовини у різні моменти безрозмірного часу

Зазначимо, що для коефіцієнтів дифузії домішкової речовини у скелеті менших, ніж у порах, усереднені концентрації d_a завжди більші від концентрації домішки в тілі з усередненими характеристиками (рис. 4а), у протилежному випадку, значення функції $\langle c(\zeta, \tau) \rangle / c_*$ є меншим, ніж концентрація в однорідному тілі (рис. 4б). Збільшення часу протікання процесу дифузії у пористому тілі для $d_1 < d_4$ призводить до зменшення усереднених концентрацій: для $\tau \leq 0.4$ усереднена концентрація може набувати в середині смуги значень, більших, ніж концентрація домішки c_* на верхній поверхні тіла (криві 1''–3'', рис. 4а), а для $\tau > 0.8$ концентрація виходить на усталений режим і відмінність між усередненою концентрацією і концентрацією в однорідному тілі не перевищує 13% (криві 5', 5'', рис. 4а). У випадку $d_1 > d_4$ (рис. 4б) зі збільшенням τ усереднена концентрація домішкової речовини у пористому тілі, навпаки, зростає, при цьому функція $\langle c(\zeta, \tau) \rangle / c_*$ виходить на стаціонарний режим при менших значеннях τ ($\tau > 0.2$). Концентрації в однорідному тілі з усередненими характеристиками при збільшенні часу протікання процесу дифузії також зростають (криві 1'–5' на рис. 4а і криві 1'–4' на рис. 4б). При цьому для $d_a = 0.606$ відмінності між концентраціями домішки в різні моменти часу можуть сягати до 33% (криві 1', 5', рис. 4а), а для $d_a = 3.02$ – до 4% (криві 1', 4', рис. 4б).

На рис. 5а проілюстровано розподіли концентрації домішкової речовини у пористому тілі в момент часу $\tau = 0.4$ залежно від кількості характерних радіусів куль $N = 3, 4, 5, 6$ (криві 1–4), при цьому $m = 2, 2, 3, 3$, тобто серед пористих включень виділяють 1, 2, 2, 3 характерні радіуси відповідно. Обчислення виконано для таких значень R_j та v_j :

- при $N = 3$: $R_1 = 10^{-2}$ ($v_1 = 0.3$), $R_2 = 10^{-4}$ ($v_2 = 0.3$),
 $R_3 = 10^{-3}$ ($v_3 = 0.4$);
- при $N = 4$: $R_1 = 10^{-2}$ ($v_1 = 0.3$), $R_2 = 10^{-4}$ ($v_2 = 0.3$)
 $R_3 = 10^{-2}$ ($v_3 = 0.2$), $R_4 = 10^{-3}$ ($v_4 = 0.2$);
- при $N = 5$: $R_1 = 10^{-2}$ ($v_1 = 0.2$), $R_2 = 10^{-3}$ ($v_2 = 0.3$),
 $R_3 = 10^{-4}$ ($v_3 = 0.1$), $R_4 = 10^{-3}$ ($v_4 = 0.3$),
 $R_5 = 10^{-4}$ ($v_5 = 0.1$);
- при $N = 6$: $R_1 = 10^{-2}$ ($v_1 = 0.15$), $R_2 = 10^{-3}$ ($v_2 = 0.3$),
 $R_3 = 10^{-4}$ ($v_3 = 0.15$), $R_4 = 10^{-2}$ ($v_4 = 0.1$),
 $R_5 = 10^{-3}$ ($v_5 = 0.15$), $R_6 = 10^{-5}$ ($v_6 = 0.15$).

Зазначимо, що оскільки співвідношення об'ємних часток обох фаз залишається незмінним ($v_{\text{skel}} = 0.6$, $v_{\text{pore}} = 0.4$), то усереднені по об'єму тіла характеристики є однаковими для різних N : $d_a = 0.606$, $\rho_a = 0.92$), а отже, значення концентрації в однорідному тілі співпадають (штрихова крива на рис. 5а). Крім того, чим більша кількість характерних радіусів пор N , тим менших значень набуває усереднена концентрація домішки.

На рис. 5б наведено розподіли $\langle c(\zeta, \tau) \rangle / c_*$ для різних співвідношень об'ємних часток фаз. Криві **1** відповідають $v_{\text{skel}} = 0.4$, $v_{\text{pore}} = 0.6$, криві **2** - $v_{\text{skel}} = 0.5$, $v_{\text{pore}} = 0.5$, криві **3** - $v_{\text{skel}} = 0.6$, $v_{\text{pore}} = 0.4$. Усереднені характеристики становлять відповідно $d_a = 0.904$, $\rho_a = 0.78$ (для кривої **1'**), $d_a = 0.755$, $\rho_a = 0.85$ (для кривої **2'**) і $d_a = 0.606$, $\rho_a = 0.92$ (для кривої **3'**).

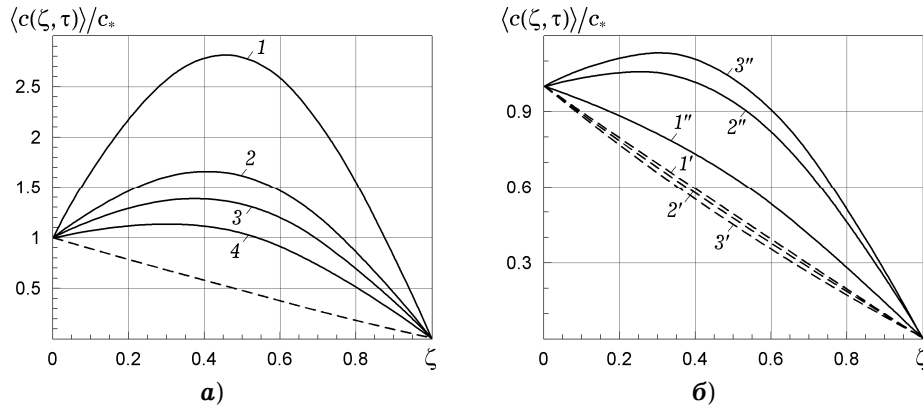


Рис. 5. Розподіли концентрації домішкової речовини: а) – для різних значень параметра N ; б) – для різних співвідношень об'ємних часток фаз.

Зауважимо, що чим більша частка пористих включень у тілі (чим більша пористість структури), тим меншим є значення усередненої концентрації мігруючої речовини (криві **1''–3''**, рис. 5б), натомість концентрація домішки в однорідному середовищі з усередненими характеристиками є більшою (криві **1'–3'**, рис. 5б).

Висновки. Досліджено дифузію домішкових частинок у пористому тілі при сумірних об'ємних частках двох фаз. Запропоновано математичну модель дифузії домішкових частинок у пористому тілі зі сферичними випадково розташованими порами різних радіусів. Скелет тіла моделюється щільно упакованими кулями різних радіусів з можливістю введення декількох ефективних діаметрів. Контактно-крайову задачу сформульовано у

тривимірній постановці, зокрема, рівняння дифузії побудовано для однозв'язних областей кожної з фаз за умов неідеального контакту на міжфазних границях для концентрації мігруючої речовини. Вихідну задачу з використанням теорії узагальнених функцій зведено до рівняння масоперенесення для тіла в цілому. Трактуючи випадкові неоднорідності структури як внутрішні джерела, отриманій крайовій задачі поставлено у відповідність еквівалентне інтегро-диференціальне рівняння, розв'язок якого знайдено у вигляді інтегрального ряду Неймана розкладом в околі розв'язку однорідної крайової задачі з усередненими характеристиками та усереднено за ансамблем конфігурацій фаз з рівномірною функцією розподілу. Проведено аналіз залежності концентрації мігруючої речовини від вхідних параметрів задачі. Встановлено, що збільшення густини матеріалу як скелету, так і пористих включень викликає зростання усередненої концентрації, при цьому концентрація в однорідному тілі зменшується.

1. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. – Москва: Наука, 1982. – 584 с.
2. Дик И. Г., Дьяченко Е. Н., Миньков Л. Л. Моделирование случайной упаковки шаров // Физ. мезомеханика. – 2006. – **9**, № 4. – С. 63–69.
3. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. – Москва: Мир, 1975. – 304 с.
Te same: *Gyarmati I. Non-equilibrium thermodynamics. Field theory and variational principles.* – Berlin – New York: Springer, 1970. – xi + 184 p.
4. Ковалев О. Б., Ковалева И. О. Моделирование случайной упаковки насыпного слоя полидисперсных сферических частиц // Прикл. механика и техн. физика. – 2014. – **55**, № 4. – С. 184–192.
Te same: *Kovalev O. B., Kovaleva I. O. Modeling of the random packing of a loose layer of polydisperse spherical particles // J. Appl. Mech. Techn. Phys.* – 2014. – **55**, No. 4. – P. 709–717.
5. Николаевский В. Н. Механика пористых и трещиноватых сред. – Москва: Недра, 1984. – 232 с.
6. Рытов С. М., Кравцов Ю. А., Татарский В. И. Введение в статистическую радиофизику. – Ч. II. Случайные поля. – Москва: Наука, 1978. – 464 с.
7. Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и математическими таблицами / Под ред. М. Абрамовица, И. Стиган. – Москва: Наука, 1979. – 832 с.
Te same: *Handbook of mathematical functions with formulas, graphs and mathematical tables / Eds M. Abramowitz, I. A. Stegun.* – New York: Dover Publ., 1972. – 1046 p.
8. Чапля Е. Я., Чернуха О. Ю. Математичне моделювання дифузійних процесів у випадкових і регулярних структурах. – Київ: Наук. думка, 2009. – 302 с.
9. Чернуха О. Ю., Блуцк Ю. І., Чучвара А. С. Моделювання дифузійних процесів у стохастично неоднорідних шаруватих структурах. – Львів: Растр-7, 2016. – 262 с.
10. Bhattacharya R., Gupta V. K., Sposito G. On the stochastic foundations of the theory of water flow through unsaturated soil // Water Resour. Res. – 1976. – **12**, No. 3. – P. 503–512.
11. Bibby R. Mass transport of solutes in dual porosity media // Water Resour. Res. – 1981. – **17**, No. 4. – P. 1075–1081.
12. Corwin E. I., Clusel M., Siemens A. O. N., Brujić J. Model for random packing of polydisperse frictionless spheres // Soft Matter. – 2010. – **6**, No. 13. – P. 2945–2959. – <https://doi.org/10.1039/c000984a>.
13. Crank J. The mathematics of diffusion. – Oxford: Clarendon Press, 1975. – ix+414 p.
14. Hlushkou V., Khirevich S., Apanasovich V., Seidel-Morgenstern A., Tallarek U. Pore-scale dispersion in electrokinetic flow through a random sphere packing // Anal. Chem. – 2007. – **79**, No. 1. – P. 113–121. – <https://doi.org/10.1021/ac061168r>.
15. LaBolle E. M., Quastel J., Fogg G. E. Diffusion theory for transport in porous media: Transition-probability densities of diffusion processes corresponding to advection-dispersion equations // Water Resour. Res. – 1998. – **34**, No. 7. – P. 1685–1693.
16. Plumb O. A., Whitaker S. Diffusion, adsorption and dispersion in porous media: Small-scale averaging and local-volume averaging // In: Dynamics of Fluids in Hierarchical Porous Media / Ed. by J. H. Cushman. – Chap. 5. – London etc.: Acad. Press, 1990. – P. 97–149.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФУЗИИ ПРИМЕСНОГО ВЕЩЕСТВА В ПОРИСТОМ ТЕЛЕ СО СЛУЧАЙНЫМИ СФЕРИЧЕСКИМИ ПОРАМИ ПРИ СОИЗМЕРИМЫХ ОБЪЕМНЫХ ДОЛЯХ ФАЗ

Предложена математическая модель диффузии примесного вещества в пористом теле со сферическими случайно расположенными порами различных радиусов. Скелет тела моделируется плотно упакованными шарами различных радиусов с возможностью введения нескольких эффективных диаметров. Получено дифференциальное уравнение массопереноса для тела в целом, которое учитывает скачки искомой функции и ее производной на случайных границах раздела фаз. Построено новое эквивалентное исходной краевой задаче интегро-дифференциальное уравнение, решение которого найдено в виде ряда Неймана. Проведено количественное исследование процесса массопереноса примесного вещества в слое при условии равномерного распределения фаз. Показано, что для большей доли пористых включений в теле значения усредненной концентрации мигрирующего вещества уменьшаются.

Ключевые слова: диффузия, пористое тело, сферическая пора, случайная структура, плотная упаковка, ряд Неймана.

MODELING ADMIXTURE DIFFUSION IN A POROUS BODY WITH RANDOM SPHERICAL PORES AT COMMENSURABLE VOLUME FRACTIONS OF PHASES

The mathematical model for diffusion of admixture substance in a porous body with spherical randomly disposed pores of different radii. The skeleton of the body is modeled by closely packed spheres of various radii with the possibility of introducing several effective diameters. It is obtained the differential equation of mass transfer for the whole body taking into account jump discontinuities of sought function as well as its derivative at the random interphases. A new integro-differential equation, equivalent to the original initial-boundary value problem, is constructed, the solution of which is found in the form of Neumann series. It is carried out quantitative investigation of the process of admixture mass transfer in a layer under condition of uniform distribution of phases. It is shown that for a larger volume fraction of porous inclusions in the body, the values of the averaged concentration of the migrating substance decrease.

Key words: diffusion, porous body, spherical pore, random structure, close packing, Neumann series.

¹ Центр мат. моделювання
Ін-ту прикл. проблем механіки і математики
ім. Я. С. Підстригача НАН України, Львів,

Одержано
03.12.18

² Нац. ун-т «Львів. політехніка», Львів