

Богорш А. Т.

Доктор физ.-мат. наук, профессор кафедры прикладной физики,
Физико-технический институт НТУУ «КПИ», Киев, Украина,

ORCID 0000-0002-5752-4417

Шматко И. О.

Кандидат техн. наук, старший научный сотрудник
Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина,
igorshmatko989@gmail.com

ORCID 0000-0002-5055-9051

Шматко О. А.

Доктор техн. наук, профессор, главный научный сотрудник
Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина
igorshmatko989@gmail.com

УДК 536.7

PACS 02.30.-f, 45.50.Jf, 45.70.Vn, 68.08.-p

DOI: 10.31651/2076-5851-2020-1-34-43

**О ПАРАМЕТРАХ ДИФFUЗИИ В СИСТЕМЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ
ЖИДКОСТНЫЙ РАСТВОР-ТВЕРДОЕ ТЕЛО**

В обзоре приведены обобщения теоретического описания процессов массопереноса на поверхности раздела «жидкостный раствор - твердое тело» (ЖР – ТТ), предложенных Л.Онзагером для рассмотрения взаимосвязанных необратимых процессов в анизотропных средах. Целью обзора есть описание физических основ теоретического анализа процессов массопереноса на поверхности раздела «жидкостный раствор - твердое тело» (ЖР – ТТ) в случае рассмотрения многокомпонентных жидких и твердых растворов, наличия в модельных системах как обычных растворов, так и электролитов, рассмотрения массопереноса в пористых системах на основе обобщения теории Онзагера.

Ключевые слова: диффузия, поверхность раздела, многокомпонентный жидкостный раствор, массоперенос, теория термоэлектрических явлений Томсона, теория Гельмгольца, термодинамика необратимых процессов.

1. Введение

Физические основы теоретического анализа процессов массопереноса на поверхности раздела «жидкостный раствор - твердое тело» (ЖР – ТТ) предложены Л.Онзагером [1,2], рассмотревшим взаимосвязи различных необратимых процессов в анизотропных средах. Теоретической базой исследования процессов массопереноса в смесях электролитов является термодинамика необратимых процессов. Основное положение этой теории заключается в линейном законе между потоками j_i и движущими силами x_i

$$j_i = \sum_R L_{ik} x_k, \quad (1)$$

где L_{ik} – кинетический (феноменологический) коэффициент, обладающий симметрией, т.е. $L_{ik} = L_{ki}$ ($i \neq k$) (соответствие взаимности Онзагера).

В зависимости (1) отражены действия основных и перекрестных диффузионных эффектов. Диагональные элементы определяют основной эффект, обусловленный влиянием собственной движущей силы, недиагональные же характеризуют действие перекрестных эффектов, связанных с влиянием других движущих сил процесса массопереноса [2].

Частным случаем закона Онзагера являются закон диффузии Фика и закон теплопроводности Фурье. В основном [3], процесс массопереноса в системе ЖР - ТТ складывается из последовательных стадий переноса вещества в ЖР и распределения компонентов в ТТ.

В ЖР массоперенос осуществляется молекулярной, турбулентной и конвективной диффузией [4]. В ТТ молекулы растворенного вещества диффундируют в свободном пространстве материала, а также в потенциальном поле кристаллической решетки тела. К последнему типу относят диффузию адсорбированных молекул (поверхностная диффузия).

Такой направленный перенос вещества является следствием неравновесного состояния системы. Посредством массопереноса осуществляется достижение равновесия между контактирующими фазами. При этом, как известно, выполняется необходимое термодинамическое условие – устанавливается равенство химических потенциалов этих фаз.

Временные соотношения, описывающие процессы массопереноса на поверхности раздела «жидкостный раствор - твердое тело» (ЖР – ТТ), выведенные из теории термоэлектрических явлений Томсона и теории Гельмгольца могут быть квалифицированы как квазитермодинамические, требующие экспериментального подтверждения. Данные соотношения в общем виде могут быть получены теоретической обработкой, основанной на принципе микроскопической обратимости.

Целью обзора есть обобщенный теоретический анализ процессов массопереноса на поверхности раздела «жидкостный раствор - твердое тело» (ЖР – ТТ) в случае рассмотрения многокомпонентных жидких и твердых растворов, наличия в модельных системах как обычных растворов, так и электролитических растворов, рассмотрения массопереноса в пористых системах на основе обобщения соотношений Онзагера.

2. Способы определения взаимосвязи коэффициентов Онзагера и диффузионных параметров для неоднородных систем

В многокомпонентных растворах перенос вещества ускоряется или замедляется присутствием сопутствующих компонентов. Вследствие этого проявляются такие специфические явления как [5]:

- осмотическая диффузия (при отсутствии градиента концентрации);
- реверсивная диффузия (в направлении, противоположном градиенту концентраций), которая может обеспечивать избирательное разделение;
- формирование диффузионного барьера, обуславливающее практическое отсутствие массопереноса вопреки наличию градиента концентраций.

Основные положения теории молекулярной диффузии в многокомпонентных смесях изложены в [4], где плотности молекулярных диффузионных потоков компонентов смеси j_i в отличие от уравнений Стефана-Максвелла представлены в явном виде

$$j_i = c_i(v_i - v_0) = \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \nabla C_j; \quad (i=1,2,\dots, (n-1)). \quad (2)$$

Здесь c_i – концентрация компонентов; v_i – средняя скорость движения молекул вида i ; v^0 – скорость перемещения плоскости фронта диффузии с нулевым результирующим объемным потоком; D_{ij} – коэффициенты молекулярной диффузии (D_{ii} – главные, D_{ij} – перекрестные при $i \neq j$), n – число компонентов раствора.

В качестве движущей силы массопереноса в данном случае используются градиенты концентраций ∇C_j (вместо градиентов химических потенциалов). Обобщенный закон Фика для многокомпонентных смесей в виде (2) получил наиболее широкое применение при исследовании массопереноса в системе ЖР - ТТ, где D_{ij} т.н. практические диффузионные коэффициенты, именуемые так, в связи с тем, что они определяются экспериментально.

При моделировании процессов массопереноса диффузионные потоки предложено [6] определять на основании подвижных систем отсчета, если массоперенос осуществляется в свободном пространстве, и неподвижных, при наличии в диффузионной паре твердой

поверхности. Поэтому для решения задач массопереноса в паре ЖР - ТТ обычно используется неподвижная система отсчета.

В разбавленных ЖР начало отсчета относят к растворителю. Однако в таких растворах диффузия атомов растворителя в направлении, противоположном диффузии атомов растворенного вещества, незначительна, и подвижная система координат практически совпадает с неподвижной [4]. Это позволяет использовать в расчетах массопереноса значения коэффициентов, определенные относительно плоскости с нулевым результирующим объемным потоком.

Перенос вещества в твердом теле контролируется механизмом диффузии, осложненным нелинейностью путей диффузии, различием их физической природы и структуры. При моделировании первого вида массопереноса в многокомпонентных твердых системах соотношения для плотностей диффузионных потоков можно задавать в виде (2), но D_{ij} необходимо заменить на эффективные коэффициенты диффузии в свободном состоянии, рассчитываемые по атомным диффузионным коэффициентам, доле свободного пространства, и нелинейности его структуры.

При переносе в поле адсорбционных сил, плотности потоков компонентов смеси следует задавать в виде [2]:

$$j_{a,i} = - \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij}^{(a)} \nabla a_j; \quad (i=1,2,\dots, (n-1)), \quad (3)$$

где $D_{ij}^{(a)}$ – диффузионные коэффициенты переноса адсорбированных ионов и молекул в объеме твердых фаз; a_j – концентрация вещества в адсорбированном состоянии; n – число независимых видов частиц (для неэлектролитов это количество растворенных веществ и растворитель).

Например, трехкомпонентная система $\text{NaCl} + \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ состоит из четырех видов частиц (Na^+ , K^+ , Cl^- и H_2O). Если два раствора электролитов не имеют общего иона, то система считается четырехкомпонентной. В n – компонентной смеси, какой является реальный раствор (расплав), число независимых диффузионных потоков равно $(n-1)$, поскольку поток одного из компонентов полностью определяется остальными. Следовательно, количество коэффициентов диффузии равно $(n-1)^2$. Так, например, массоперенос в трехкомпонентной смеси должен определяться четырьмя коэффициентами диффузии. Таким образом, коэффициенты диффузии многокомпонентных смесей (растворов) при выделении твердых фаз представляют квадратную матрицу компонентов выделений $[D_{ij}]$. Размер такой матрицы будет $(n-1) \cdot (n-1)$.

Определение главных и перекрестных коэффициентов диффузии при массопереносе в растворах (расплавах) неэлектролитов производится путем решения задач многокомпонентной диффузии в сочетании теории и эксперимента. Иной путь не обеспечивает успеха, поскольку некоторые параметры, в основном, не поддаются вычислению (исключение составляет подход, изложенный в работе [7]). Наиболее точные результаты получаются при использовании нестационарных теоретических моделей в виде уравнения (2). Так, в работе [4] на основе предположения о постоянстве коэффициентов диффузии предложена модель, позволяющая свести решение уравнений нестационарной диффузии многокомпонентных смесей к решению несвязанных уравнений нестационарной диффузии. Анализ результатов свидетельствует, что величины главных и перекрестных коэффициентов диффузии в смесях представляют наноразмерный порядок $10^{-9} - 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, зависят от концентрации, состава смеси и внешних физических воздействий $\tilde{\Phi}$ - фактора неустойчивости [4].

Значения перекрестных диффузионных коэффициентов ниже главных, и, в частности для разбавленных растворов – на порядок. Например, растворимость сахарозы и маннита² в воде соответственно равна 2,28 и 1,05 моль/л. Коэффициенты диффузии D^0 систем сахароза-вода и маннит-вода ($D^0_1 = 0,4588 \cdot 10^{-9}$, $D^0_2 = 0,5668 \cdot 10^{-9}$ м²/с). Коэффициенты взаимной диффузии в разбавленном водном растворе сахарозы $D_{11} = 0,3557 \cdot 10^{-9}$ и маннита $D_{22} = 0,4621 \cdot 10^{-9}$ м²/с (при концентрации компонентов смеси $c_{01}=0,25$ и $c_{02} = 0,5$ моль/л), хотя коэффициенты перекрестной диффузии - $D_{12} = 0,0206 \cdot 10^{-9}$, $D_{21} = 0,0689 \cdot 10^{-9}$ м²/с.

Коэффициенты диффузии в газах обычно на три-четыре порядка выше, чем в жидкостных растворах (расплавах), процессы диффузии в последних протекают отнюдь не медленнее, поскольку молярные плотности и градиенты концентрации, которые необходимо учитывать при анализе диффузии в многокомпонентных растворах, в них значительно выше. При этом следует помнить, что процессы массопереноса приводят к повышению энтропии системы, а в термодинамически стабильной системе матрице диффузионных коэффициентов присущи простые положительные собственные числа, т.е. $D_{11} > 0$, $D_{22} > 0$, $D_{11}D_{22} > D_{12}D_{21}$. Значения перекрестных коэффициентов диффузии смесей неэлектролитов в воде также положительны.

На основе экспериментальных данных хроматографии и импульсного ядерного магнитного резонанса (ЯМР) разработаны методы определения матрицы коэффициентов молекулярной диффузии многокомпонентного раствора, где применен метод шаговой регрессии [8].

Образование твердых выделений на поверхностях, омываемых многокомпонентным раствором, массоперенос в движущейся среде вблизи поверхности обусловлен конвекцией, молекулярной и турбулентной диффузией. Изменение концентрации здесь происходит в диффузионном пограничном слое, в котором имеется продольная (по касательной) и нормальная к поверхности составляющие скорости [9], где эпюры концентраций ионов и частиц коллоидной дисперсности обратно пропорциональны эпюрам скоростей, как дифференциальная и интегральная кривые. Уравнение массопереноса при постоянстве коэффициентов молекулярной диффузии в пределах диффузионного пограничного слоя многокомпонентного раствора известно в виде [4]

$$(\partial C_i / \partial t) + (\vec{v} \cdot \nabla C_i) = \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \nabla^2 C_j; (i=1,2,\dots, (n-1)), \quad (4)$$

где \vec{v} - результирующий вектор скорости; t – время.

Сравнение времени фактического изменения концентрации со временем установления стационарного распределения концентрации даёт возможность рассматривать массоперенос в диффузионном слое, как квазистационарный процесс и для ламинарного стабилизированного движения n -компонентного потока вдоль поверхности в уравнении (4) обретают вид

$$v_x (\partial C_i / \partial x) + v_y (\partial C_i / \partial y) = \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} (\partial^2 C_i / \partial y^2); (i=1,2,\dots, (n-1)), \quad (5)$$

где v_x и v_y – касательная и нормальная составляющие вектора \vec{v} .

Используя приближенные значения v_x и v_y при малых расстояниях от поверхности, получаем решение системы (5), позволяющее определить потоки компонентов смеси j , усредненных по поверхности пластины. Так, при $n=3$ они имеют вид:

$$j_1 = K(D_{11}F_1 + D_{12}F_2), j_2 = K(D_{21}F_1 + D_{22}F_2), \quad (6)$$

где $K = 0,678 \text{ Re}^{0,5} / (1 - s_{12}s_{21})L$; $\text{Re} = v_0 L / \nu$; $s_{12} = (D_{11} / D_{12})(\sigma_2 \text{Pr}_2 - 1)$; $s_{21} = (D_{22} / D_{21})(\sigma_1 \text{Pr}_1 - 1)$;

² Маннит — шестиатомный спирт — альдит, бесцветные кристаллы, сладкие на вкус, хорошо растворим в воде. Содержится во многих растениях. Маннит и его производные применяют для получения поверхностно-активных веществ, олиф, смол, лаков, взрывчатых веществ, а также в пищевой промышленности, парфюмерии, формула: $C_6H_{14}O_6$.

$$\sigma_{1,2} = (2 Pr_1 Pr_2)^{-1} Pr_1 + Pr_2 \pm [(Pr_1 - Pr_2)^2 + 4(D_{12} D_{21}/D_{11} D_{22})]^{0,5};$$

$$F_1 = [(C_{01} - C_{s1}) + s_{21} Pr_1/Pr_2(C_{02} - C_{s2})] \sigma_1^{-0,333} - s_{21}[s_{12}(C_{01} - C_{s1}) + Pr_2/Pr_1(C_{02} - C_{s2})] \sigma_2^{-0,333};$$

$$F_2 = [(C_{02} - C_{s2}) + s_{12} Pr_1/Pr_2(C_{01} - C_{s1})] \sigma_2^{-0,333} - s_{22}[s_{21}(C_{02} - C_{s2}) + Pr_1/Pr_2(C_{02} - C_{s2})] \sigma_1^{-0,333};$$

C_{0i} и C_{si} – концентрация веществ внутри потока и на поверхности пластины длиной L ; v_0 – скорость внешнего безвихревого течения потока; ν – коэффициент кинематической вязкости раствора.

Главные и перекрестные коэффициенты массопереноса для разбавленных водных растворов смесей предлагается осуществлять по критериальным уравнениям, полученным [4] для бинарных растворов, т.к. учет перекрестных эффектов при диффузии неэлектролитов во внешнем растворе имеет смысл только для высококонцентрированных растворов неэлектролитов.

При турбулентном движении растворов массоперенос вдоль поверхности определяется молекулярной и турбулентной диффузией с учетом пульсаций турбулентных вихрей. Плотность потока компонента N_i в многокомпонентных растворах при одновременном учете молекулярной и турбулентной диффузии не зависит от присутствия других компонентов в смеси при переносе компонента N_i , т.е.

$$N_i = -D_T \nabla C_i - \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \nabla C_j; (i=1,2,\dots, (n-1)). \quad (7)$$

Интерес представляет разработанная в [2,4] методика определения диффузионных коэффициентов массопереноса внутри пористых материалов $D_{ij}^{(a)}$ на основе экспериментальных данных. Метод определения матрицы коэффициентов массопереноса внутри пористых материалов для n -компонентной смеси достаточно прост, в нем учтено, что при изучении нестационарного массопереноса обычно измеряются усредненные по всему объему величины, зависящие от продолжительности процесса. В методике матрица коэффициентов $[D_{ij}^{(a)}]$ определяется на основе матрицы относительных величин адсорбции $[\gamma_{ij}]$ и величин равновесной адсорбции компонента смеси при постоянной их концентрации на поверхности частицы сорбента. Однако данные по адсорбции веществ на активных узлах и значения главных и перекрестных диффузионных коэффициентов массопереноса адсорбированных веществ не могут быть применены для исследования систем твердых выделений, которые сопровождаются термохимическими реакциями. Кроме того выделения обычно образуются на поверхностях, омываемых растворами-электролитами, в которых процессы массопереноса имеют некоторые особенности, в т.ч.:

- электростатическое взаимодействие между ионами;
- существование электрического потенциала, наложенного извне;
- возникновение электрического потенциала, обусловленного различной подвижностью ионов.

При этом градиент электрического потенциала существенно повышает роль перекрестных эффектов. Например, в растворе HCl диффундируют более подвижные ионы H^+ и менее подвижные ионы Cl^- . Электростатические силы препятствуют более высокой подвижности ионов H^+ и ускоряют перенос ионов Cl^- . В силу этого противоположно заряженные ионы образуют общий диффузионный поток, контролируемый средним между D_{H^+} и D_{Cl^-} коэффициентом диффузии.

В сложных растворах разные ионы обычно диффундируют с различающимися скоростями и процесс массопереноса описывается несколькими коэффициентами диффузии (см. Таблицу 1). Так при диффузии HCl и NaCl в растворе наиболее быстро движущиеся ионы H^+ перемещаются, опережая ионы Cl^- , при этом электрический ток поддерживается около нуля за счет отставания медленно движущихся ионов Na^+ . То есть, электронейтральность раствора поддерживается ионами H^+ , движущимися быстрее, чем в присутствии других ионов, тогда как ионы Na^+ диффундируют медленнее. Иногда сложные взаимодействия ионов приводят к случаю, когда они двигаются против градиента их смесей электролитов в водных растворах $D_{ij} \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$:

Таблица 1. Наборы коэффициентов диффузии для некоторых сложных растворов
Table 1. Sets of diffusion coefficients for some complex solutions

Система	$D_{11}, \text{м}^2/\text{с}$	$D_{12}, \text{м}^2/\text{с}$	$D_{21}, \text{м}^2/\text{с}$	$D_{22}, \text{м}^2/\text{с}$
NaCl (0,5M) – KCl (0,5M)	1,470	0,012	0,183	1,975
NaCl (0,25M) – LiCl (0,2M)	1,191	0,012	0,255	1,839
Na ₂ SO ₄ (0,5M) – H ₂ SO ₄ (0,5M)	1,551	-0,489	-0,759	3,792
CaCO ₃ (0,5M) – HCl (0,5M)	1,641	-0,282	-0,975	2,793
CaCO ₃ (0,5M) – KCl (0,5M)	1,560	0,048	-0,399	3,972
CaCO ₃ (0,25M) – NaCl (0,25M)	1,569	0,012	-0,309	1,632

Как видно из приведенных расчетов, экспериментальное исследование диффузии ионов в объеме раствора затруднено их неполной диссоциацией, а также ионной ассоциацией. Поэтому вполне естественен существенный интерес к механизму массопереноса в электролитах в целом – перспективному направлению в изучении процессов диффузии многокомпонентной смеси электролитов. Очевидно, что при этом подходе конкурирующие эффекты объясняются электростатическим взаимодействием между ионами, аналогично взаимному влиянию компонентов при диффузии в смеси неэлектролитов в водных растворах, рассмотренного выше с позиций необратимых термодинамических процессов.

При моделировании внешнего массопереноса в смесях электролитов задаются значениями плотностей диффузионных потоков катионов и анионов или плотностями потоков электролитов (не ионов). В обоих случаях многокомпонентные эффекты рассматриваются как результат электростатического взаимодействия между ионами.

Известно, что на каждый ион в электролите действуют две силы: градиент химического потенциала (концентрации) и градиент электрического потенциала, налагаемого извне или взаимодействующего благодаря незначительному разделению зарядов в результате диффузии. Для однонаправленной диффузии ионов на твердую поверхность при росте массы отложений можно записать уравнение относительно плотностей потоков катионов и анионов. Обычно поток j_i иона i выражаются уравнением Нернста-Планка

$$j_i = - D_i F, \quad (i=1,2,\dots,(n-1)), \quad (8)$$

где D_i – коэффициент диффузии иона i , связанный с ионной проводимостью λ_i ; F – движущая сила массопереноса.

$$D_i = (RT / \lambda_i) |z_i|, \quad (9)$$

$$F = \nabla C_i + [(z_i C_i Fa) / RT] \nabla \varphi, \quad (10)$$

здесь C_i и z_i – концентрация и заряд иона; Fa – число Фарадея; $\nabla \varphi$ – электрический потенциал, определяемый из уравнения Пуассона-Больцмана.

Уравнение (8) дополняется условием электронейтральности $\sum_{j=1}^{n-1} z_j \nabla C_j = 0$ и условием

нулевого электрического тока $I = \sum_{j=1}^{n-1} z_j j_j = 0$. При моделировании процесса переноса ионов

двух веществ с помощью уравнений (8)-(10) можно показать, что коэффициент взаимной диффузии равен $\bar{D} = D_1 D_2 (z_1^2 C_1 + z_2^2 C_2) [D_1 z_1^2 C_1 + D_2 z_2^2 C_2]^{-1}$.

При $n=3$ (два различных катиона и один общий анион) результат решения уравнений (8)-(10) получаем в виде $j_1 = - D_{11} \nabla C_1 - D_{12} \nabla C_2$; $j_2 = - D_{21} \nabla C_1 - D_{22} \nabla C_2$, где D_{ij} рассчитаны с помощью параметров, входящих в уравнения (8)-(10), а перекрестные коэффициенты диффузии равны нулю, если соблюдается равенство коэффициентов диффузии ионов. Следовательно, в рассматриваемых случаях электростатическое взаимодействие между ионами отсутствует, а различия в подвижности ионов приводит к перекрестным эффектам при переносе смесей ионов. Подобные примеры приведены в [2, 4], где даны результаты расчетов

значений главных и перекрестных диффузионных коэффициентов подобных систем: NaCl – KCl – H₂O, KCl – HCl – H₂O, NaCl – HCl – H₂O, C₁₂H₂₂O₁₁ - KCl – H₂O и позаимствованные из других источников. Анализ данных показал, что перекрестные эффекты при молекулярной диффузии смесей электролитов требуют использования матрицы коэффициентов массопереноса при моделировании внешнедиффузионного процесса массопереноса в многокомпонентных растворах электролитов.

Уравнение (8) можно применять при моделировании процессов массопереноса внутри пористых выделений, предполагая, что на кинетику внутреннего переноса ионов оказывает влияние физическое (чаще электрическое) поле, возникающее вследствие различной подвижности и зарядов ионов под действием $\tilde{\Phi}$ - фактора нестабильности [4]. В случае обмена двух ионов уравнение приводит к понятию коэффициента взаимной диффузии \bar{D} ионов в пористых материалах, например, в фазе ионита

$$\bar{D} = D_1 D_2 (z_1 \Theta_1 + z_2 \Theta_2) [D_1 z_1 \Theta_1 + D_2 z_2 \Theta_2]^{-1}, \quad (11)$$

где D_i – коэффициенты диффузии в фазе ионита; Θ_i – степень заполнения ионита ионом i . Это уравнение позволяет выявить примеси, когда $\Theta_i \rightarrow 0$ величина $\bar{D} \rightarrow D_i$, а также коэффициент взаимной диффузии равен индивидуальному коэффициенту диффузии этого иона в фазе ионита. Моделирование процесса переноса ионов внутри пор твердых выделений при перекристаллизации вблизи поверхностей раздела фаз, где нарушается условие электронейтральности подтверждается микроскопическими исследованиями твердых многокомпонентных образцов и прогнозируется предложенной методикой при учете влияния заряда двойного слоя на интегральные коэффициенты диффузии.

В [4] проведено также моделирование процесса переноса растворенных веществ внутри поверхностей раздела фаз на основании метода решения обратных задач, в которых значения коэффициентов определяются экспериментально (селективно для каждого компонента смеси), полученных в условиях, когда процесс обратного осмоса определяется переносом внутри твердой фазы выделений. Такой подход определения коэффициентов диффузии адсорбированной двухкомпонентной смеси, например, органических веществ из водных растворов на пористых сорбентах необходим для развития моделирования управления свойствами кристаллических твердых отложений из многокомпонентных растворов, как один из проверочных методов.

Данный метод учитывает также миграцию атомных кластеров в Леннард-Джонсовской системе, что позволяет результаты решения выводить в виде графиков: параметры скорости и траекторий миграции каждой частицы примеси многокомпонентной системы (смеси) вблизи поверхности твердого тела в диффузионной области пограничного слоя грани растущего кристалла. Такая модель позволяет определять не только концентрации имплантированных примесей во всех зонах в динамике и учитывать влияние внешних физических воздействий на квантовомеханические характеристики системы раствор - твердое тело с учетом коэффициентов самодиффузии частиц многокомпонентной системы.

Проведен также рентгеноспектральный анализ для проверки теоретических исследований при различных физических воздействиях приповерхностных слоев кристаллов карбоната и сульфата кальция с ионной имплантацией различных микропримесей (ионы Fe, Na, K, Si, Sr, S, P, Ti, V, Mo, Zr, Nb, Ga, Be, As, La, Ba, Al и др.) на глубину от 0,01 до 70 мкм при импульсном облучении образцов ультразвуком частотой 22 кГц, интенсивностью от 1 до 20 кВт/м², воздействию сильного электрического поля напряженностью около 10⁵ - 10⁷ В/см с учетом двойных электрических слоев и др., позволяющими менять коэффициенты диффузии в широких пределах.

4. Выводы

В обзоре приведено систематическое изложение принципов и методов теоретического описания процессов массопереноса в многокомпонентных жидкостных растворах и газовых смесях, основанных на теоретическом описании кинетических процессов в неравновесных системах Онзагера [1]. Основой анализа есть описание методов перехода от кинетических коэффициентов Онзагера и соответствующих движущих сил к описанию на основе уравнений диффузии, сформулированных в терминологии эффективных коэффициентов диффузии и градиентов концентрации в модельных неоднородных системах. Моделирование процессов массопереноса проведено в многокомпонентных системах, в том числе с электролитами, в приповерхностных слоях раздела ЖР-ТТ, в системах с твердыми выделениями и внутри пористых выделений. Описаны экспериментальные методы и методики подтверждения теоретических моделей указанных процессов.

Список использованной литературы:

1. Onsager L. Reciprocal relation in irreversible processes / L. Onsager // *J.Phys. Rev.* – 1931. – №37. – P.405-411. Режим доступа: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.37.405>
2. Марутовский Р. М. Массопередача многокомпонентных смесей в системе жидкость-твердое тело / Р. М. Марутовский // *Химия и технология воды.* –1986. – Т. 8, №3, – С. 3-14.
3. Шервуд Т. Массопередача (Пер. с англ. Н.Н.Кулова под ред. Чл.-корр АН СССР В.А.Малюсова) / Т. Шервуд // М.: Химия. – 1982. – С. 695.
4. Богорош А. Т. Возможности управления свойствами кристаллических отложений и их прогнозирование / А. Т. Богорош // *Выща школа, Киев.* – 1987. – С. 247.
5. Кафаров В. В. Основы массопередачи / В. В. Кафаров // М.: Высшая школа. – 1972. – С. 494.
6. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий // М.: Наука. – 1969. – С. 491.
7. Kett T. Multicomponent diffusion nanosociating, nonelectrolyte solutions / T. Kett, D. Anderson // *J.Phys.Chem.* – 1969, – Vol. 73, № 5. – P. 1262-1267. Режим доступа: <https://doi.org/10.1021/j100725a015>
8. Grigorevski V. M. Mathematical model of crystallization of carbonate systems of deposits from aqueous solutions / V. M. Grigorevski, A. T. Bogorosh, S. R. Bogorosh // *U. S. Geolog. SURVEY Water Resources Center Division-Colorado.* – 1984. – P. 114-117.
9. Богорош А. Т. Исследование влияния вдува газа на процесс кристаллообразования / А. Т. Богорош и др. // *Инженерно-физический журнал.* – 1975. – Т. 28, №4. – С.723-734.

References:

1. Onsager L. (1931). Reciprocal relations in irreversible processes. I. *Physical review*, 37(4), 405. Retrieved from: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.37.405>
2. Marutovskij R. M. (1986). Massoperedacha mnogokomponentnyh smesey v systeme ghidkost-tverdoe telo. *Khimija I tehnologija vody*, 8(3), 3-14.
3. Shervud T., Pigford R., Uilki Ch. (1982). Massoperedacha (Per. s angl. N.N.Kulova pod red. Chl.-korr AN SSSR V.A.Malusova). *M.: Khimija.*
4. Bogorosh A. T. (1987) Vozmognosti upravlenija svojstvami kristallicheskih otlogenij i ikh prognizirovanie. *Vyshcha shkola*, Kiev.
5. Kafarov V. V. (1972). Osnovy massoperedachi. *M.: Vysshaja shkola.*
6. Frank-Kamenetskij D. A. (1969). Diffuzija s teploperedacha v khimicheskoj kinetike. *M.: Nauka.*
7. Kett T., Anderson D. (1969). Multicomponent diffusion nanosociating, nonelectrolyte solutions. *J.Phys.Chem.*, 73(5), 1262-1267. Retrieved from: <https://doi.org/10.1021/j100725a015>
8. Grigorevski V. M., Bogorosh A. T., Bogorosh S. R. (1984). Mathematical model of crystallization of carbonate systems of deposits from aqueous solutions. *U. S. Geolog. SURVEY Water Resources Center Division-Colorado*, 1, 114-117.

9. Bogorosh A. T. i dr. (1975). Issledovanie vlijanija vduva gaza na protsess kristalloobrazovanija. *Ingenerno-fisicheskij gurnal*. 28(4), 723-734.

Bogorosh A. T.

Dr. habil. of Physico-mathematical Sciences, Professor NTUU KPI,

Shmatko I. O.

Ph.D. of Engineering Sciences

Senior Research Officer

G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine,

igorshmatko989@gmail.com

Shmatko O. A.

Dr. habil. of Engineering Sciences, Full Professor.

General Research Officer

G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine,

igorshmatko989@gmail.com

**ABOUT DIFFUSION PARAMETERS IN MULTICOMPONENT LIQUID SOLUTION –
SOLID STATE SYSTEM**

Summary *The review provides an exposition the principles and methods of theoretical description mass transfer processes in multicomponent liquid solutions and gas mixtures, based on the theoretical description of kinetic processes in nonequilibrium Onsager systems [1]. Generalizations of the theoretical description of mass transfer processes at the interface "liquid solution - solid" (LS - S), proposed by L. Onsager for the consideration of interrelated irreversible processes in anisotropic media, are presented.*

The review is a description of the physical bases a theoretical analysis of mass transfer at the interface of the "liquid solution - solid" (LS - S) in the case of considering multicomponent liquid and solid solutions, the presence in the model systems as the conventional solutions and electrolytes consideration of mass transfer in porous systems based on the generalization of Onsager's theory. In the analysis, we used the methods of transition from the kinetic Onsager coefficients and the corresponding driving forces to a description based on the diffusion equations formulated in the terminology of effective diffusion coefficients and concentration gradients in model inhomogeneous systems.

Modeling of mass transfer processes was carried out in multicomponent systems, including those with electrolytes, in the near-surface layers of the LS-S interface, in systems with solid precipitates and within porous precipitates. Experimental methods and techniques for confirming theoretical models of these processes are described.

Keywords: diffusion, interface, multicomponent liquid solution, mass transferring, theory of thermoelectric phenomena of Thomson, theory of Gelmgolts, thermodynamics of the irreversible processes.

Богорш О. Т.

Доктор фіз.-мат. наук, професор кафедри прикладної фізики,

Фізико-технічний інститут НТУУ «КПІ», Київ, Україна,

Шматко І. О.

Канд. техн. Наук, старший науковий співробітник

Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна

igorshmatko989@gmail.com

Шматко О. А.

Доктор техн. наук, професор
Головний науковий співробітник
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна
igorshmatko989@gmail.com

СТОСОВНО ПАРАМЕТРІВ ДИФУЗІЇ В СИСТЕМІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИЙ РІДКИЙ РОЗЧИН-ТВЕРДЕ ТІЛО

Анотація. В огляді наведено узагальнення теоретичного опису процесів масоперенесення на інтерфейсі «рідкий розчин - тверде тіло» (РР - ТТ), запропонованих Л. Онзагером для опису взаємопов'язаних необоротних процесів в анізотропних середовищах. Метою огляду є опис фізичних основ теоретичного аналізу процесів масоперенесення на інтерфейсі «рідкий розчин - тверде тіло» (РР - ТТ) у випадку багатоконпонентних рідких і твердих розчинів, наявності в модельних системах як звичайних розчинів, так і електролітів, опис масоперенесення в пористих системах відбувається на основі узагальнення теорії Онзагера.

Ключові слова: дифузія, поверхня розподілу, багатоконпонентний рідкий розчин, масоперенесення, теорія термоелектричних явищ Томсона, теорія Гельмгольца, термодинаміка необоротних процесів.

Одержано редакцією 11.09.2020
Прийнято до друку 18.10.2020