

5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА МЕТОДА КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ВОЛН

Задать точную форму синусоидальных колебаний достаточно трудно. Но с практической точки зрения точная синусоидальная форма гармонического колебания вовсе не обязательна. Для случая модулированных колебаний, отклонение от синусоиды означает появление колебаний на некоторых дополнительных частотах, от которых, во-первых, легко избавиться, настроив приёмник на нужную волну, а, во-вторых, можно с пользой использовать, т.к. в случае анализа сложных сред мы даже специально должны как-то модулировать входную волну. Разложив входную волну в ряд Фурье, мы можем заняться прохождением каждой концентрационной волны в твёрдое тело в отдельности.

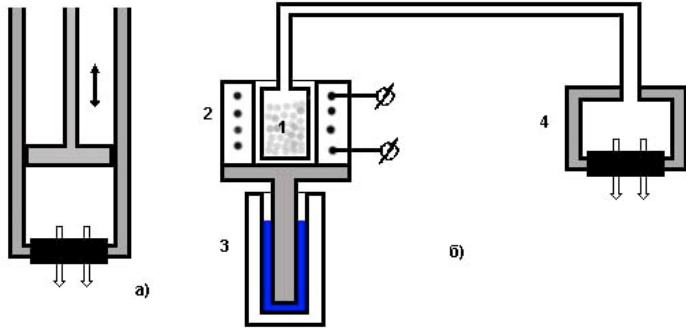


Рис. 60. Генераторы концентрационных волн. а) Изменение общего давления над мембраной; б) периодический нагрев адсорбента и адсорбированными на нём парами диффузанта: 1 – цеолит с адсорбированным на нём радоном; 2 – нагреватель ампулы с цеолитом; 3 – система охлаждения ячейки с цеолитом (стержень в сосуде с жидким азотом); 4 – ячейка проницаемости с мембраной.

Генератор должен обеспечить периодическое изменение концентрации флюида (газа, пара или жидкости) в приповерхностном тонком слое ($C_0(t)$). В случае нахождения образца в замкнутом объеме, проще всего этого добиться путем изменения общего давления флюида над образцом (например, путём движения поршня, **Рис. 60**), предполагая справедливость закона Генри $C_0(t) = \Gamma p_0$ и быстрое наступление локального равновесия. Можно прибегнуть к синусоидальному нагреву-охлаждению цеолита (активированного угля или гидрида) с адсорбированным на нём флюидом. В случае проточной системы возможно использование двух управляемых клапанов (напечатателей), работающих в противофазе. Первый клапан отвечает за напуск исследуемого газа, второй – за газ-носитель. В этом случае создается концентрационная волна, но общее давление остаётся постоянным.

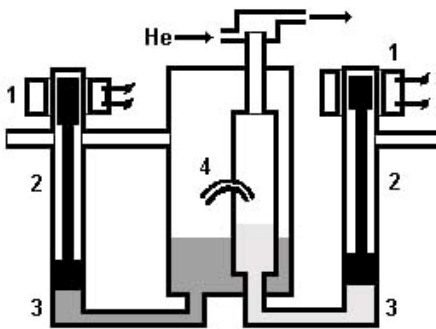


Рис. 61. Клапан – отсекающий порции газа. 1 – электромагниты, 2 – поршни, 3 – сосуды с ртутью, 4 – капилляр.

При изучении диффузии паров (например, тритированной воды), газ-носитель в ходе барботажного раствора, температура которого периодически повышается и понижается. При этом часть потока газ-носителя проходит через тритиевую воду, а часть – через обычную (стабильную). В результате создается волна меченой воды при низкой общей влажности.

В некоторых случаях хорошие результаты даёт использование спрея: периодическое нажатие стержнем электромагнита на спусковую кнопку приводит к созданию в газе-носителе концентрационной волны, близкой к прямоугольной. При работе системами двухатомный газ – металл (кислород-серебро, водород-палладий и т.п.) успешно применяются атомизаторы (нить вольфрама разогретая до 1500°C), периодически включаемая и выключаемая, иногда для этой цели используют тлеющие или высокочастотные разряды или ускорители ионов, вбивающие протоны или инертные газы непосредственно в приповерхностный слой металла. При работе с водородом возможен импульсный радиолиз воды – изменяя во времени силу тока можно добиться любой функциональной зависимости концентрации флюида на входе в образец.

Для создания хорошо оформленного гармонического колебания используют управляемый клапан-напечатель, совершающий возвратно-поступательные движения с помощью эксцентрика. Вместо механического клапана можно применить ячейку проницаемости, в которой мембрана резко увеличивает свою пропускную способность при нагреве. Прошедший через управляемый клапан или ячейку проницаемости флюид вбрасывается в поток газ-носителя, который затем омывает поверхность образца.

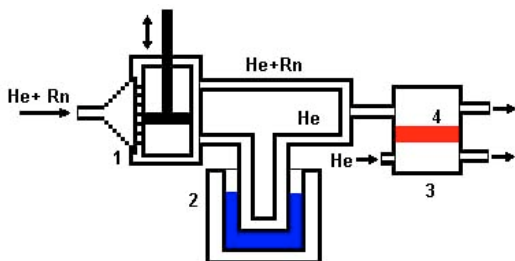


Рис. 62. Поршневая система переключения потока на два канала, в одном из которых происходит вымораживание диффузанта (Установка Бекмана). 1 – ячейка с поршнем, совершающим возвратно-

поступательные движения; 2 – сосуд Дьюара с жидким азотом, 3 – диффузионная ячейка, 4 – мембрана.

Известна клапанная система, состоящая из резиновых ниппелей, пережимаемых пластинами. Пластины толкают кулачки, насаженные на один вращающийся вал. Вариантом последнего устройства является ртутный клапан, отсекающий пробу флюида определённого объёма и затем выбрасывающего её в поток газа-носителя. В синусоидальном задатчике поршень перепускает поток флюида из одной трубки в другую. Идущий по первой трубке газ прямо попадает в резервуар с образцом, а идущий по второй проходит охлаждаемую жидким азотом ловушку, где флюид вымораживается. В результате концентрация примеси в резервуаре с образцом меняется по синусоиде, тогда как поток газа-носителя остаётся постоянным.

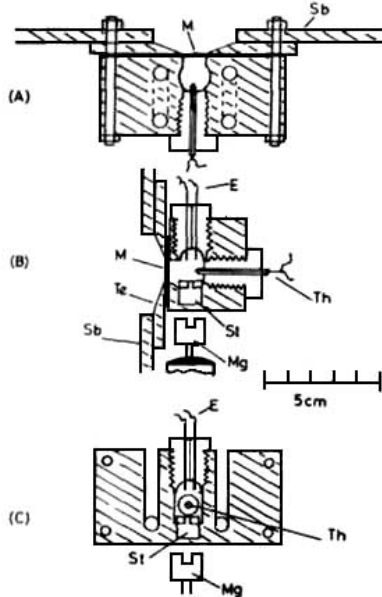


Рис. 63. Ячейка для измерения проницаемости в режиме прямоугольных концентрационных волн, создаваемых методом спрея. Вид сверху (A), сбоку (B) и спереди (C): E – платиновый электрод (измерение электропроводности), M – мембрана, Mg – мотор для магнитной мешалки, Sb – корпус для подсоединения спрея, к которому подсоединяется ячейка при использовании, St – покрытая тефлоном мешалка, Te – фиксатор поверхности мембраны, подвергаемой воздействию концентрационной волны, Th – термистор. Спреи сами по себе не показаны. Они размещаются на расстоянии 18 см от экспонируемой поверхности мембраны, причём поток направлен на центр мембраны.

Суть частотного метода определения коэффициентов диффузии в пористых телах состоит в том, что при помощи специального генератора на входе в диффузионную ячейку концентрацию исходного вещества измеряют по синусоидальному закону. На выходе из диффузионной ячейки также регистрируют синусоидальные колебания концентрации. Для вычисления коэффициентов диффузии используют зависимости отношения амплитуд выходного и входного сигналов от частоты (амплитудные характеристики). Для проверки результатов можно использовать также зависимости сдвига фаз от частоты (фазовые характеристики).

Установка для измерения коэффициентов диффузии состоит из двух основных частей: генератора синусоидальных колебаний концентрации и диффузионной ячейки со встроенными катарометрами для регистрации концентрации диффундирующего вещества на входе в ячейку и на выходе из неё.

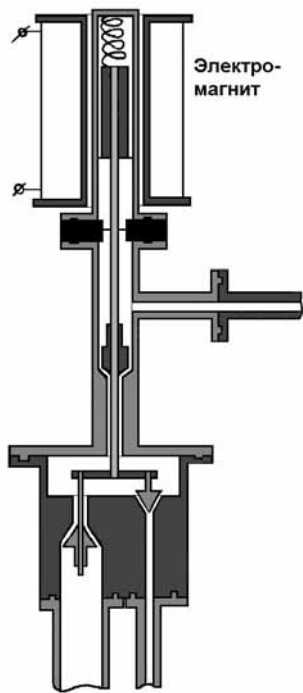


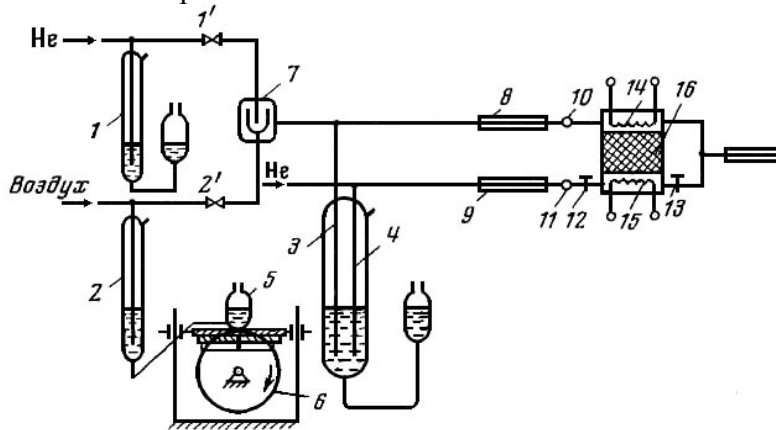
Рис. 64. Задатчик концентрационных волн конструкции И.Н.Бекмана.

Схема установки с генератором синусоидальных колебаний показана на **Рис. 64**. Инертный газ (гелий) подаётся из баллона через маностат 1 и вентиль тонкой регулировки 1' в смеситель 7, в который подаётся и второй газ через маностат 2 и вентиль тонкой регулировки 2'. Уровень жидкости в маностате 2 можно изменять по синусоидальному закону, поднимая и опуская сосуд 5 при помощи кривошипа 6. Газовая смесь из смесителя 7 через маностат 3 поступает во вторую измерительную камеру 14 диффузионной ячейки. Маностат 3 предназначен для поддержания постоянства суммарной скорости потока при измерениях концентрации. Диффундирующий через образец 16 газ попадает в выходную измерительную камеру 15. Краны 12 и 13 закрыты. Изменение концентрации газовой смеси в камере 15 регистрируется катарометром.

Выходная измерительная камера 15 может при необходимости (например, для измерения коэффициента диффузии в стационарном режиме) продуваться гелием через маностат 4 (краны 12 и 13 открыты). В этом случае необходимым условием измерений является отсутствие перепада давлений между камерами 14 и 15. Уровни жидкости в маностатах 3 и 4 устанавливаются одинаковыми. Сопротивления 8 и 9 соединительных линий между маностатами 3 и 4 и измерительными камерами 14 и 15 специально подбирали таким образом, чтобы устранить возможный перепад давлений из-за неточностей при изготовлении маностатов.

Проверка отсутствия перетекания газа из-за разности давлений между камерами 14 и 15 заключалась в следующем. Проводили измерения по схеме, показанной на **Рис. 64**. Затем меняли местами измерительные камеры 14 и 15, для чего вход 11 камеры 15 подключали к линии 8, а вход 10 камеры 14 к линии 9. При этом камера 15 становилась входной, а камера 14 выходной. После переключения камер повторяли измерения в

Ячейка состоит из сменного корпуса, в который помещается образец, и двух одинаковых крышек с измерительными камерами, внутри которой натянуты нити катарометров. В зависимости от скорости диффузии целесообразно применять образцы различной длины. Это удобно делать, используя сменные корпуса с теми же крышками.



газа,
в

Результаты представлены на **Рис. 67**. Угловая частота изменения объёма, ω , определяется расстоянием Γ между отметками маркёра M (**Рис. 67**). Чёрная кривая показывает изменения давления (амплитуда уменьшается с уменьшением ω). Величина изменения давления (амплитуда P) и положение центральной линии C определяется калибровкой, осуществляемой с помощью манометра Мак-Леода. Красная кривая отражает изменение давления в холостом эксперименте (без адсорбента). Разность фаз φ определяется отклонением от холостого эксперимента, L_0-L .

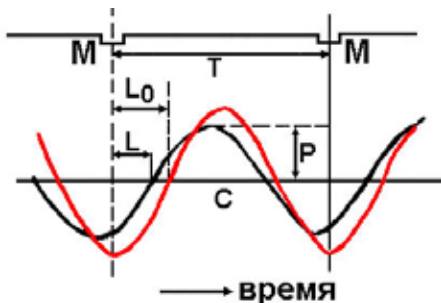


Рис. 67. Изменение давления во времени. Вверху – отметки, регистрирующие момент достижения максимального объёма. Чёрная кривая – эксперимент (адсорбция этилена на оксиде цинка), красная кривая – холостой эксперимент.